

課題名 5-1303 日本型農業環境条件における土壌くん蒸剤のリスク削減と管理技術の開発

課題代表者名 小原 裕三（国立研究開発法人農業環境技術研究所有機化学物質研究領域）

研究実施期間 平成25～27年度

累計予算額 107,104千円（うち平成27年度：33,239千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 土壌くん蒸剤、大気中濃度、土壌中作物病原性微生物、ガスバリアー性フィルム、シミュレーションモデル、ガス透過速度、大気移行フラックス、クロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン(1,3-D)、メチルイソチオシアネート(MITC)

研究体制

- (1) 土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壌中ガス濃度の評価に関する研究
(国立研究開発法人農業環境技術研究所)
- (2) 土壌微生物学的な観点からの土壌くん蒸管理技術の高度化とリスク削減に関する研究
(公益財団法人園芸植物育種研究所)
- (3) 千葉県露地畑における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究
(千葉県農林総合研究センター)
- (4) 徳島県砂地畑における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究
(徳島県立農林水産総合技術支援センター)
- (5) 高知県施設栽培における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究
(高知県農業技術センター)
- (6) シミュレーション手法を用いた土壌くん蒸剤の大気中における動態把握とリスク削減技術の適用評価に関する研究(株式会社数理計画)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

土壌くん蒸に用いられる揮発性の高い1,3-ジクロロプロペン(1,3-D)、クロルピクリン(CP)、メチルイソチオシアネート(MITC)等の農薬は、人への毒性や環境負荷(光化学オキシダントの前駆物質)の面で多くの問題を抱えつつも、連作障害を回避するために不可欠な手段として日本全国で大量に使用されている。しかし、欧州連合(EU)では、新たな農薬法案が2009年1月13日に採択され、これら全ての土壌くん蒸用農薬は不認可有効成分リストに記載され、1,3-Dは既に失効し、クロルピクリンも2012年12月31日で全廃された。また、米国ではこれらの土壌くん蒸用農薬の登録見直しが鋭意進められ、一定地域面積あたりの年間使用量の上限を設定するキャップ制や緩衝帯の義務化、土壌くん蒸処理は免許を有した専門の請負業者に限られる等、非常に厳しい条件下での使用に制限する一方、ガスバリアー性被覆資材の導入による緩衝帯の緩和や、GAP(農業生産工程管理)への反映等、米国型のリスク削減管理策がとられている。

日本においては、PRTR(化学物質排出移動量届出制度)データをもとにした『各都道府県での「農薬の人に対する毒性重み付け使用量」と主原因5物質(平成22年度)(横浜国立大学)』によると、全47都道府県中40都道府県において、1,3-Dやダゾメット(有効成分MITC)等の土壌くん蒸剤が第1位物質として評価され、ほぼ上位を独占している。住宅地と農耕地の混在化が進む中、揮発性の高いこれらの農薬が、直接の蒸発(または揮散、蒸散)や、農業用ポリエチレンフィルム(農ポリ)等の被覆資材を通して漏洩し、大気経路で周囲に拡散することで近隣住民への危被害等の問題が生じており、環境行政的にもその対策が喫緊に求められている。

このような状況下、本研究課題では土壌くん蒸剤の土壌中濃度推移と薬効に基づいて、処理量と被覆資材のガスバリアー性能の至適値を提示し、機械化に適したガスバリアー性被覆資材の開発、土壌くん蒸処理後に土壌中に残留する土壌くん蒸用農薬の積極的な分解技術を適用する等、科学的基盤に裏付けられた合理的かつ、より効果的な処理方法の適用により各地域の栽培・立地・環境条件に適応した「日本型のリスク削減・管理策」提案することを目的とする(図1)。

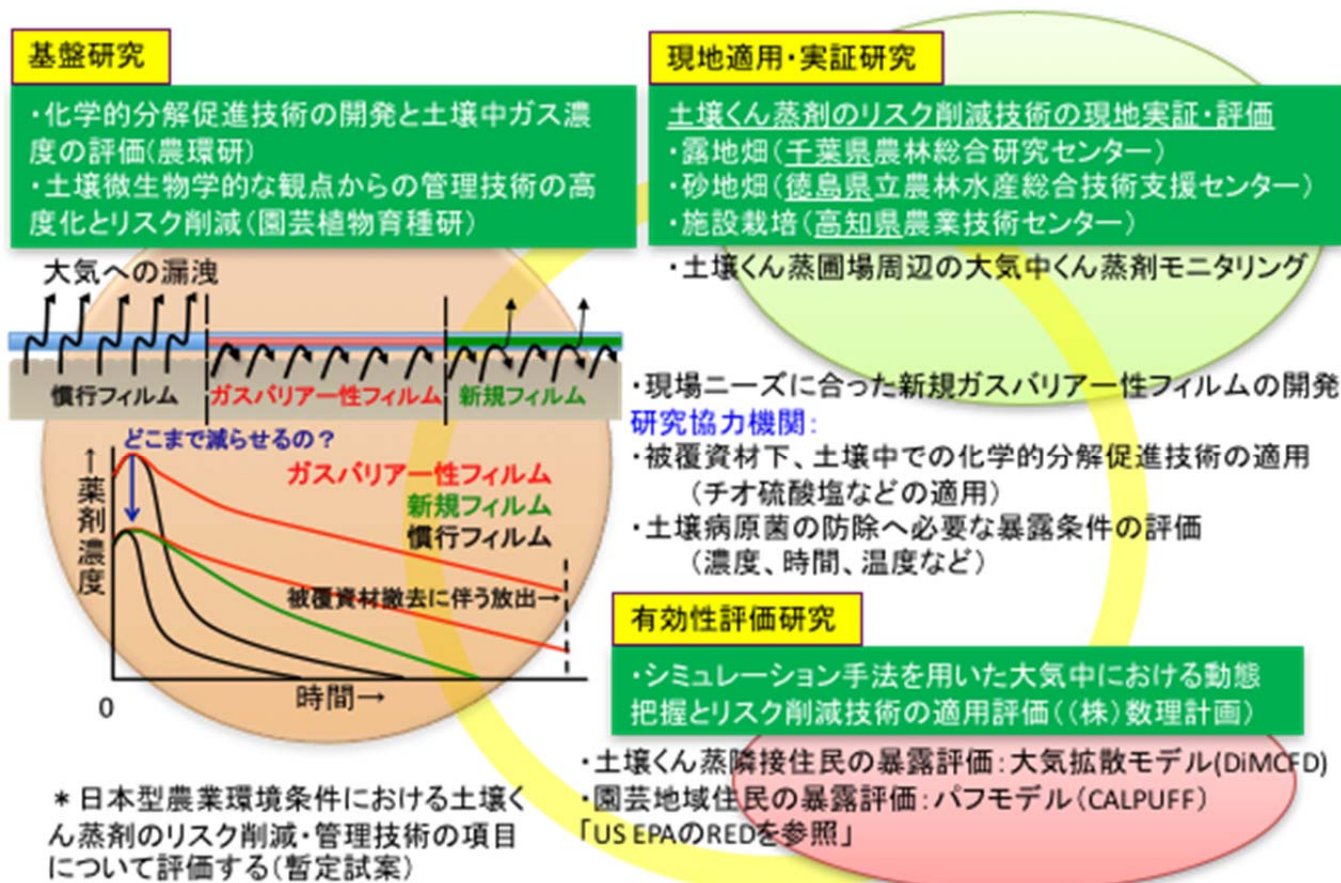


図1 研究体制および目的

2. 研究開発目的

本研究課題では土壌くん蒸剤の土壌中濃度推移と薬効に基づいて、処理量と被覆資材のガスバリアー性能の至適値を提示し、機械化に適したガスバリアー性被覆資材の開発、土壌くん蒸処理後に土壌中に残留する土壌くん蒸用農薬の積極的な分解技術を適用する等、科学的基盤に裏付けられた合理的かつ、より効果的な処理方法の適用により各地域の栽培・立地・環境条件に適応した「日本型のリスク削減・管理策」提案することを目的とする。

具体的には、本研究課題では、(1)土壌くん蒸剤の土壌中濃度推移と大気への漏洩量評価、土壌中未分解土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術による大気への漏洩量低減化、(2)土壌くん蒸剤処理量の低減化の限界に関する科学的知見(3)新規ガスバリアー性被覆資材や化学的分解促進技術の適用による大気への漏洩量低減と周辺環境における大気経由の暴露低減効果を実測による評価、(4)土壌くん蒸処理圃場隣接住民の暴露濃度と、園芸地域全域における大気中濃度分布の低減効果をシミュレーションモデルによって評価を行うことを目的とする(図1)。

3. 研究開発の方法

(1) 土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壌中ガス濃度の評価に関する研究

日本では、経気道曝露による評価値が無い場合、大気経由曝露での土壌くん蒸剤の規制は、行われていない。そのため、土壌くん蒸剤に関する諸外国の規制状況、評価値などを調査し、本研究課題の目標値として設定した。試験評価対象とする土壌くん蒸剤は、1,3-ジクロロプロペン(1,3-D)、クロルピクリン(CP)、メチルイソチオシアネート(MITC)である。本研究課題において対象とする地域と作物の組み合わせにおいて用いられている土壌くん蒸用被覆資材の形状(フィルムの厚さ、幅、色、機械的強度など)や必要とされるガスバリアー性能について調査し、研究協力機関のフィルムメーカーに情報を提供し、市販品・試作品などが得た。これらフィルムのガスバリアー性能は、20℃、30℃、40℃における飽和蒸気圧下での透過速度の測定をカップ法により行い、物質移動係数で評価した。

土壌くん蒸剤の大気への漏洩量や薬効評価のためには、土壌中濃度推移を推測する必要がある。シミュレーションモデルには、USDA Salinity Laboratoryによって開発された土中水分・塩分・熱移動予測汎用プログラムであるHYDRUS2d/3dを用いて推算し、実測データを補完した。

また、1,3-D、CP、MITC、ヨウ化メチル(MeI)、臭化メチル(MeBr)を対象に、チオ硫酸塩やチオ尿素との組み合わせにおける分解消失特性を評価するための実験系を設計し、チオ尿素とチオ硫酸塩(アンモニウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩)による分解消失特性を評価し、分解除去資材として最も有望な資材を選択した。分解除去に必要な資材量、分解除去速度(または分解除去期間)を検討し、最適化を行った

(2) 土壤微生物学的な観点からの土壤くん蒸管理技術の高度化とリスク削減に関する研究

土壤くん蒸剤の低減化の限界を明らかにするためには、対象とする病原性土壤微生物を殺菌するために必要な暴露条件(濃度、時間、温度など)を明らかにすることが必要である。しかし、土壤を介した暴露評価試験には、土壤くん蒸剤の濃度の維持と評価が困難なため、科学的根拠に基づく知見が全く得られていない。そのため、病原性土壤微生物の土壤を介した土壤くん蒸剤暴露試験を実施するための標準試験法を構築し、本研究課題で防除対象としているモデルとなる作物病原性土壤微生物を用いて、土壤くん蒸剤の暴露評価試験(単純暴露試験、汚染土壤暴露試験)を行い、殺菌に必要な暴露条件(濃度、時間、温度の関係)を明らかにした。また、土壤くん蒸消毒前後の土壤微生物の群集構造の解析を行い、微生物相の回復性を調査した。

(3) 千葉県露地畑における土壤くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

農業生産現場における広域の大気中クロルピクリン濃度

土壤くん蒸剤を使用する農業生産現場において、広域の大気中クロルピクリン濃度を明らかにした。調査は2015年1月7日～3月3日に千葉県のスイカ生産地A市で実施した。スイカ栽培では1～2月に土壤病害虫防除を目的にクロルピクリンによる土壤くん蒸を実施することが多い。調査地域の規模は南北1.1km、東西1.3kmである。大気中クロルピクリン濃度の測定を調査地域内に5箇所設置し、地上60cmで大気を採取した。

農業生産現場の圃場周辺における大気中のクロルピクリン濃度

土壤くん蒸剤を使用する農業生産現場の圃場周辺における大気中のクロルピクリン濃度を明らかにした。調査は2015年1月7日～13日とし、調査場所は千葉県A市のスイカを栽培する予定の圃場(面積34a)とした。供試農薬はクロルピクリン80.0%油剤、使用量は30L/10aである。被覆資材はポリエチレン製フィルムを用いた。大気中の土壤くん蒸剤濃度を測定する高さは地上1.2mと0.6mとした。

ガスバリアー性フィルム被覆による大気中の土壤くん蒸剤濃度低減効果

ガスバリアー性フィルムによる被覆での大気中の土壤くん蒸剤濃度低減効果を評価した。試験は2014年11月11～21日に千葉県農林総合研究センターの露地畑で実施した。試験区の構成は、ガスバリアー性フィルムで被覆するバリアー区と慣行のポリエチレン製フィルムで被覆するポリ区の2区とした。供試農薬は1,3-ジクロロプロペン54.5%+クロルピクリン41.5%油剤とし、使用量を3mL/穴とした。大気中濃度の測定位置は、試験区の中心と試験区の四辺の中央の地上1.2mで、計5点とした。大気中の土壤くん蒸剤は、捕集管を用いて定流量ポンプ(流量0.4L/min)で吸引捕集した。

黒ボク土におけるチオ硫酸塩を用いた土壤くん蒸剤の分解促進

くん蒸終了時に残留する薬剤をチオ硫酸アンモニウム(以下、ATS)により分解促進し、揮散を低減させる技術の評価する。試験は2015年11月11～13日に千葉県農林総合研究センターの露地畑で実施した。試験区の構成は、ATS処理区、水のみ処理区、無処理区の3区3反復である。供試農薬は1,3-ジクロロプロペン54.5%+クロルピクリン41.5%油剤とした。使用量は土壤くん蒸終了時の濃度が下がった状況を想定して1mL/穴とした。ATSの処理量は、24時間後に土壤気相中濃度を1/100とすることを目標に60g/m²とした(「サブテーマ(1)土壤くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壤中ガスの評価に関する研究」の結果から算出)。

ガスバリアー性フィルム被覆による黒ボク土の気相及び被覆直下の大気における土壤くん蒸剤濃度の上昇効果

土壤くん蒸時のガスバリアー性フィルムを用いた被覆は、土壤中のくん蒸剤濃度が上昇して薬効が向上し、使用量を削減できることが期待される。ここでは、ガスバリアー性フィルム被覆による黒ボク土の気相及びフィルム直下の大気における土壤くん蒸剤濃度の上昇効果を明らかにする。試験は2013年11月5～15日に千葉県農林総合研究センターの露地畑で実施した。試験区は、ガスバリアー性フィルムで被覆するバリアー区とポリエチレン製フィルムで被覆するポリ区の2区4反復である。供試農薬は1,3-ジクロロプロペン54.5%+クロルピクリン41.5%油剤とし、使用量を3mL/穴とした。各区の被覆直下の大気、地表下10cm、20cmの気相を採取し、土壤くん蒸剤濃度を測定した。

ガスバリアー性フィルム被覆による土壤くん蒸剤の薬効向上効果

ガスバリアー性フィルム被覆による土壤くん蒸剤の薬効向上効果と使用量を削減した時の漏洩量低減効果を明らかにする。試験日は夏試験を2014年8月26日～9月8日、冬試験を2014年12月7日～2015年1

月13日とした。試験場所は千葉県農林総合研究センターの露地畑とした。供試農薬はクロルピクリン80%油剤とした。試験区の構成は、ガスバリアー性フィルムで被覆するバリアー区と、慣行のポリフィルムで被覆するポリ区を設け、両区ともに使用量を3、2、1、0mL/穴区とする8区3反復とした。薬効を評価するため、土壌くん蒸前にサツマイモネコブセンチュウ被害残渣を地表下20cmに埋設した。くん蒸後、残渣を回収し、キュウリの幼苗を用いた生物検定を行った。また、土壌気相のクロルピクリン濃度と薬効との関係を明らかにするため、残渣の埋設位置において土壌気相のクロルピクリン濃度を経時的に測定した。さらに、被覆表面からの漏洩するフラックスを被覆資材の物質移動係数（「サブテマ（（1）土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壌中ガスの評価に関する研究」で測定）を用いて算出した。

土壌くん蒸剤の薬効に関するメカニズムの検証

土壌くん蒸剤の薬効に関するメカニズムを室内試験で検証した。用いた試験系は、20mL容の褐色バイアルに15mLの水を入れ、供試土壌病害虫を浸漬後、アセトンで処理濃度の100倍に調製した供試薬剤を150 μ L注入し、密封して所定の温度と期間で静置するものである。土壌くん蒸剤暴露時の温度の影響を検証した。供試農薬としてクロルピクリンを、供試病害虫としてサツマイモネコブセンチュウ (*Meloidogyne incognita*) 二期幼虫とウリ類ホモプシス根腐病菌 (*Phomopsis sclerotioides*) を用いた。暴露条件は温度を5、15、25 $^{\circ}$ Cとし、暴露時間を48時間とした。土壌くん蒸剤の積算濃度がサツマイモネコブセンチュウ二期幼虫に及ぼす影響を検証した。供試農薬はクロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン及びMITCとした。試験条件は、暴露濃度0、2、20、200ppmと暴露時間1、3、9、24、48時間を組み合わせた。

農業生産現場におけるガスバリアー性フィルムを用いた土壌くん蒸剤の揮散低減効果の実証

農業生産現場において、ガスバリアー性フィルムを用いた土壌くん蒸剤の揮散低減効果を実証することを目的とした。試験は2015年2月4～28日に千葉県A市で実施した。調査圃場は、黒ボク土の露地畑で、スイカの栽培を予定していた。試験区の構成は、ガスバリアー性フィルムで被覆するバリアー区と農業生産者が慣行で使用しているポリエチレン製フィルムで被覆するポリ区の2区とした。供試農薬はクロルピクリン80.0%油剤で使用量は30L/10aとした。土壌くん蒸剤の揮散低減効果は、被覆表面から漏洩するフラックスで評価した。

(4) 徳島県砂地畑における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリンの大気中放出抑制については、周辺環境における大気経由暴露濃度を実測により評価した。センター内砂地圃場で、2015年11月9日から13日に幅0.5m \times 長さ10mの畦を3本作成し、CP3mL/穴を30cm間隔で処理した。大気中のCPを捕集するため、地上から60、120cmの2ヶ所で0.4L/分で大気を捕集し、供試資材は、吸着剤XAD-4(SKC製、8 \times 15mm、400/200mg)、被覆資材として、PEを用いた。また、大気への漏洩低減程度と周辺環境における大気経由暴露濃度の低減効果を実測により評価した。センター内砂地圃場で、2015年11月9日から13日に幅0.5m \times 長さ10mの畦を3本作成し、CP3mL/穴を30cm間隔、TIF(Totally Impermeable Film)区は60cm間隔も追加し処理した。

サツマイモ栽培地域での大気中クロルピクリン濃度のモニタリングは、CALPUFFを用いた園芸地域環境濃度算出のため、生産現場での大気中のモニタリングを実施した。測定期間は、2015年3月5日～4月24日(2～3日おき)に鳴門市の4地点にポンプを設置し、地上から120cm高で0.4L/分で4時間大気を捕集した。供試資材は、吸着剤XAD-4を用いた。

ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリンによるサツマイモ立枯病に対する防除効の範囲について、センター内砂地畑圃場で2013年、2014年の2年間おこなった。2013年の試験では、5月2日に幅0.5m \times 長さ4mの畦を3本作成し、TIF(商品名:ハイバリアー)とPE(商品名:FC50)で被覆した。5月7日(1回目)および5月30日(2回目)にCP(商品名:クロピク80 CP80%含有)を畦最頂部分に手動式土壌消毒器(共立製)で畦頭上から15cm下へ3mL灌注後、直ちに各フィルムで被覆した。土壌くん蒸処理は5月28日(1回目)、6月18日(2回目)(処理21日後)まで行い、処理終了後、直ちに生長点より長さ約30cmに切りそろえたサツマイモ苗(品種:なると金時(高系14号の選抜系統))を定植した。サツマイモ苗はCP処理部分から左右へ42cm幅で定植した。区制は2区制とした。2014年の試験では、3月27日に幅0.5m \times 長さ5mの畦を作成し、CPを畦最頂部分に手動で畦頭上から15cm下へ中央部分の1カ所(1地点処理)または30cm間隔で3カ所(3地点処理) 3mL/穴灌注後、直ちに各フィルムで被覆した。くん蒸期間は4月18日(処理21日後)まで行い、処理終了後、直ちに生長点より長さ約20cmに切りそろえたサツマイモ苗を畦頭上から約15cmの深さに定植した。サツマイモ苗は、畦中央のCP処理部分から左右へ10cm間隔で効果判定できるよう定植した。区制は2区制とした。施肥等は慣行とした。茎部および塊根部の調査は2013年の試験では9月13日(1回目)、10月2日(2回目)に定植全株について行った。調査項目は茎部では発病株数と発病を程度別に調査した。塊根部は重量約50g以上の塊根を対象に発病を程度別に全個調査した。2014年度の試験

では、地上部の生育調査は6月17日に定植全株対象に地上部の生育を程度別に行った。茎部および塊根部の調査は8月1日に定植全株について行った。調査項目は2013年程度別発病指数を用いた。

また、畦内のCPの水平方向への濃度分布状況を調査するため、2013年の上記の圃場において、5月7日の処理開始後4、8、24、30、48時間後に、処理地点から0、50、100cm離れた地点でのCP濃度を測定した。5月30日には、処理後0、1、2、4、8、12、16、20、24、28、32、50時間後に、処理地点から0、50、100cm離れた地点でのCP濃度を測定した。採取方法は、畦頭頂部から15cmの位置からCPを含む空気をガスタイトシリンジにより5mL採取し、ヘキサン20mLに溶解した後、ガスクロマトグラフ(ECD)を用いてCP濃度を測定した。

ガスバリアー性フィルムを用いたサツマイモ立枯病に対するクロルピクリン処理間隔の限界と防除効果について、センター内砂地畑圃場で2014年、2015年の2年間行った。2014年は5月7日に、2015年は3月23日に幅0.5m×長さ5mの畦を作成し、CPを畦最頂部分に手動式土壤消毒器で畦頭上から15cm下へ30、50、100、150及び200cm間隔で3mL/穴2カ所処理し、直ちに各フィルムで被覆した。くん蒸期間は、2014年5月28日まで、2015年4月13日までで、それぞれ21日間行い、処理終了後、直ちに生長点より長さ約20cmに切りそろえたサツマイモ苗を畦頭上から約15cmの深さに定植した。サツマイモ苗は、各処理地点間の中央部分から20cm間隔でサツマイモ苗を定植し、区制は1区制とした。上部の生育調査は、2014年は7月28日に、2015年は5月28日に定植全株対象に地上部の生育を程度別に行い、茎部および塊根部の調査は、2014年は9月10日に、2015年は7月31日に定植全株について行った。調査項目は茎部では発病株数と発病を程度別に調査した。塊根部は重量約50g以上の塊根を対象に発病を程度別に全個調査した。また、CPの防除効果の範囲、CP処理間隔の限界と防除効果を調査する試験において、畦内のCPの水平拡散について調査した。

(5) 高知県施設栽培における土壤くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

高知県の施設ニラ生産で使用されるカーバムナトリウム塩液剤およびダゾメット剤の使用によって発生するMITCの濃度を測定し、US EPAの設定する評価値と比較することで、施設ニラ生産地域におけるMITC放出の実態を把握した。放出抑制技術としてのガスバリアー性フィルムの有効性について検討した。大気経路暴露濃度シミュレーションモデルDiMCFDについては、施設周辺のMITC濃度を測定し、供試薬剤量、処理面積、気温、地温、風向、風速等のデータを、CALPUFFモデルに対しては、数kmレベルでMITC濃度を1カ月以上測定し、気象データと合わせてモデル解析に利用した。

(6) シミュレーション手法を用いた土壤くん蒸剤の大気中における動態把握とリスク削減技術の適用評価に関する研究

土壤くん蒸剤処理に伴う大気中の動態を把握するために、時間・空間スケールが異なる2つのモデルを選定した。1つは、土壤くん蒸剤処理圃場に隣接する住民に対する評価を行うモデルとして、短時間(数分～1時間程度)かつ狭域(発生源から数百m程度まで)を対象とするDiMCFD(Diffusion Model with Computational Fluid Dynamicsの略、数値流体力学を用いた大気拡散モデル)、もう1つは、園芸地域全体の住民に対する評価を行うモデルとして、長時間(数日から1年間程度)かつ広域(数百mから数百km)を扱うCALPUFFである。

次に、選定したそれぞれのモデルについて、土壤くん蒸剤処理に係る大気中の動態を把握可能にするため、必要な改良等を施し、モデルを構築した。

また、土壤くん蒸剤処理に伴う大気中の動態について、モデルが再現できているかを確認するため、モニタリングの再現シミュレーションを実施し、結果を比較した。なお、再現性の確認に用いるモニタリングは、サブテーマ(3)～(5)の各県の協力を得て、実施した。

さらに、再現性の確認を行った各モデルを用いて、サブテーマ(3)～(5)の典型的な園芸地域を対象に、ケーススタディシミュレーションを行い、大気経路の曝露低減に資する項目の有効性等について整理した。

4. 結果及び考察

(1) 土壤くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壤中ガス濃度の評価に関する研究

土壤くん蒸剤の諸外国での規制状況を調査した結果、欧州連合(EU)では、新たな農薬法案が2009年1月13日に採択され、全ての土壤くん蒸用農薬は不認可有効成分リストに記載され、1,3-Dは既に失効し、クロルピクリンも2012年12月31日で全廃された。また、米国ではこれらの土壤くん蒸用農薬の登録見直しが鋭意進められ、一定地域面積あたりの年間使用量の上限を設定するキャップ制や緩衝帯の義務化、土壤くん蒸処理は免許を有した専門の請負業者に限られる等、非常に厳しい条件下での使用に制限する一方、ガスバリアー性被覆資材の導入による緩衝帯の緩和や、GAP(農業生産工程管理)への反映等、米国型のリスク削減管理策がとられている。リスク管理措置のための評価値としては、クロルピクリンは73 ppb (0.49 mg/m³、25°C、1atm、8時間平均値)、1,3-ジクロロプロペンはカリフォルニア州農薬規制局で2011年に≤0.14 ppb (0.63 μg/m³、70年生涯曝露平均値)であったが、2015年には0.56ppb (2.5 μg/m³、70年生涯曝露平均値)に緩和された一方で、急性110 ppb

($495 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、3日)、長期2 ppb ($9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、季節もしくは3ヶ月)が追加された。MITCは、22 ppb ($66 \mu\text{g}/\text{m}^3$)(1から8時間平均の非職業的曝露)を根拠にリスク管理措置が実行されている。

新規ガスバリアー性フィルムは、研究協力企業に依頼し6社11ブランドの市販品・試作品などが得られた。農環研で開発したカップ法により、くん蒸剤の各種フィルムの透過速度を測定し、その結果から算出した物質移動係数により各種フィルムのガスバリアー性能を評価した。また、物質移動係数の温度依存性を評価し、土壌くん蒸剤処理ほ場での被覆フィルム直下の気相中土壌くん蒸くん蒸剤濃度と被覆フィルムの温度を測定し、漏洩速度と漏洩量の評価を行うことを提案し、本方法を実施するための基礎資料とした。これは、大気への土壌くん蒸剤の被覆資材を透過・漏洩したフラックスの測定法は、従来はクロズドチャンバー法や流通式チャンバー法では、労力的にも経済的にも負担が大きかったためである。被覆フィルム直下の土壌くん蒸剤の濃度推移は、それ程早い動きをしないので時間分解能を相当に緩和することが可能であった。また、土壌くん蒸剤の大気への漏洩量や薬効を評価するためにHYDRUS2d/3dを用いて土壌中濃度推移を推測し、各くん蒸条件における標準的な土壌中(被覆フィルム直下)の土壌くん蒸剤濃度推移と大気への移行速度を推算し、補完した。サブテーマ(3)から(5)で用いた被覆フィルムと土壌くん蒸剤の組み合わせにおいて、実測条件とさらに標準的条件を設定し、大気への移行量を評価した。標準的な処理方法により最もクロルピクリンと1,3-Dが残留しているクロルピクリン処理直後の濃度を想定し、黒ボク土と砂質土壌を用いて分解促進実験を行った結果、日本の種々の条件下、特に黒ボク土の場合にはATSによる分解促進技術は現実的な手法では無く、ガスバリアー性フィルムを用いた場合には可能な限り被覆期間を延ばすことが、土壌中での微生物分解も十分に見込めることから経費的にも有利であり重要であることが分かった。

(2) 土壌微生物学的な観点からの土壌くん蒸管理技術の高度化とリスク削減に関する研究

ガラス製の食料保存用容器(容積4Lまたは2L)を試験容器として用いた。容器の気密性を高めるために、バイトンゴム製パッキン板とガラス板を組み合わせたものを容器と蓋の間に挟み込むように設置した。この容器内に、クロルピクリンを所定量投入し、経時的にガスクロマトグラフィーで気中濃度を測定した。その結果、24時間経過後も初期濃度の86%のガスが維持されることが明らかとなったことから、単純曝露試験および汚染土壌曝露試験には、この容器を用いることとした。

単純曝露試験では、*Streptomyces ipomoeae*、*Fusarium oxysporum*、*Diaporthe sclerotioides*、*Verticillium dahliae*、*Sclerotium rolfsii*を供試した。これらの病原菌の菌叢ディスクを作成し、各種土壌くん蒸剤を含む気中での生存性を評価した(菌叢ディスク法)。この中で、*S. ipomoeae*は気中曝露下での生存が極めて不安定であり、菌叢ディスク法での評価は不適切であると判断された。*S. rolfsii*については、菌核も用いて気中曝露試験に供試した。しかし、菌核は極めて耐久性が高く、その抑制にはより長時間の曝露条件が必要があると考えられたため、本研究でも採用した実験系での評価は困難であると判断された。

F. oxysporum、*P. sclerotioides*、*V. dahliae*、*S. rolfsii*の菌叢ディスクをクロルピクリン、MITCに曝露した。曝露時の温度を5~35°Cに設定して試験を行ったところ、いずれの病原菌においても温度が上昇するにつれ、感受性が高まった。つまり、クロルピクリンもMITCも温度が上昇するにつれ、殺菌効果が高まったといえる。クロルピクリンでは、1,3-ジクロロプロペンが共存することで殺菌作用が高まる傾向が認められた。

汚染土壌曝露試験では、*F. oxysporum*の厚壁孢子を含む人工汚染土壌を供試した。この場合にも、曝露時の温度が上昇するにつれ、殺菌効果が強くなることは単純曝露試験と同様であったが、汚染土壌を対象とした場合の方が、病原菌の殺菌に必要な薬剤濃度は低いことが明らかとなった。千葉県でクロルピクリンを用いた試験では、かなり低濃度のクロルピクリン溶液中でも*F. oxysporum*の生存が抑制されることが明らかになっている。このことから、単純曝露試験よりも、汚染土壌曝露試験で、より低濃度のくん蒸剤が処理された場合にも、病原菌の抑制が強く誘導された原因として、土壌中の*F. oxysporum*の菌体の大半が水に囲まれた状態で分布している可能性が考えられた。

高知県農業技術センター内圃場、および高知県内のニラ栽培農家圃場において、農業用ポリエチレンフィルムおよびガスバリアー性フィルムを用い、それぞれキルパー、ダゾメットによる土壌くん蒸消毒を実施し、その前後における土壌微生物の群集構造の解析を行った。その結果、微生物群密度には、被覆資材の違いによる明確な差異は認められなかった。一方で、多様性指数はポリエチレンフィルム区で低くなる傾向があった。PCR-DGGEのバンドパターンに基づいたクラスター解析では、試験場内の試験では、圃場内の微生物群集構造が極めて不均一であったため、被覆資材の違いによる影響を評価することができなかった。しかし、消毒の前後で異なるクラスターに分類される傾向が認められた。農家圃場で実施した試験では、ガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルム区で消毒の時期が異なるため、純粋に被覆資材の違いを評価することができなかったものの、被覆資材の違いを反映したクラスターに分類される傾向が認められた。

千葉県農林総合研究センター内の圃場において、ガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルムを用い、クロルピクリンまたは1,3-Dの処理量を変えて、土壌のくん蒸消毒を実施した。その前後における土壌微生物の群集

構造を評価した。その結果、高温期のクロルピクリン処理では、ガスバリアー性フィルムを用いた場合に、糸状菌密度がより顕著に低下する傾向が認められたが、低温期にはこのような差は認められなかった。このとき、PCR-DGGEのバンドパターンに基づいた多様性解析を行ったところ、糸状菌、細菌ともに反復間のバラツキが大きく、一定の傾向を見いだすことはできなかった。また、クラスター解析の結果については、糸状菌群については、無消毒区とそれ以外に分けられたが、細菌群については、一定の傾向は認められなかった。

以上の結果から、非標的微生物群は、MITCを有効成分とする土壌くん蒸剤では被覆資材の種類による影響を受けにくいこと、クロルピクリンの場合には、特に高温期には糸状菌群の密度低下が顕著になるものの、種構成や多様性については大きな影響を受けないことが明らかとなった。

(3) 千葉県露地畑における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

農業生産現場における広域の大気中クロルピクリン濃度

調査期間の最高濃度は、2月12～13日に調査地点③において検出された $109 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この値は本研究課題で設定したクロルピクリンの評価値 $490 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.073ppm)を下まわった。

農業生産現場の圃場周辺における大気中のクロルピクリン濃度

試験期間における最高濃度は、地上120cmが $215 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、地上60cmが $453 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この値は本研究課題で設定したクロルピクリンの評価値 $490 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.073ppm)を下まわった。地上120cmと60cmの値を比較すると、圃場中央では地上60cmの値が高いが、それ以外の測定地点では大きな差は認められなかった。水平方向の分布では、圃場中央の値が最も高く、風下方向では中央から離れるに伴って濃度が減衰する傾向が認められた。

ガスバリアー性フィルム被覆による大気中の土壌くん蒸剤濃度低減効果

被覆期間のバリアー区の最高値(5地点の平均)は、 $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、ポリ区の $18.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比べて1/25の値であった。1,3-ジクロロプロペンも同様の傾向であった。このことから、ガスバリアー性フィルムで被覆することにより、土壌くん蒸初期の大気中濃度を数十分の一に低減できることが明らかとなった。

黒ボク土におけるチオ硫酸塩を用いた土壌くん蒸剤の揮散低減効果

被覆直下の大気におけるATS処理区のcis-1,3-ジクロロプロペン濃度は、3区の中で最も低く推移し、処理24時間後では $0.364\text{mg}/\text{L}$ と無処理区の $0.706\text{mg}/\text{L}$ と比べて約1/2の値であった。処理48時間後のATS処理区の濃度は $0.347\text{mg}/\text{L}$ であり、無処理区における $0.463\text{mg}/\text{L}$ の75%に相当した。地表下10cmにおけるATS処理区のcis-1,3-ジクロロプロペン濃度は、処理24時間後が $0.693\text{mg}/\text{L}$ であり、無処理区の $0.352\text{mg}/\text{L}$ と比べて約2倍の値であった。処理48時間後では両区ともほぼ同等の濃度(約 $0.4 \text{mg}/\text{L}$)となった。地表下20cmにおけるATS処理区のcis-1,3-ジクロロプロペン濃度は、処理24時間後では $0.633\text{mg}/\text{L}$ と3区の中で最も高かった。処理48時間後のATS処理区の濃度は $0.493\text{mg}/\text{L}$ に低下したが、無処理区の $0.415\text{mg}/\text{L}$ と比べてやや高い値であった。クロルピクリンの濃度推移は、cis-1,3-ジクロロプロペンと同様の傾向であった。今回の試験では黒ボク土においてATSにより処理24時間後の土壌くん蒸剤濃度を1/100にすることを目標とした。しかし、以上のように、今回の処理量と処理方法では目標を達成することは難しかった。

ガスバリアー性フィルム被覆による黒ボク土の気相及び被覆直下の大気における土壌くん蒸剤濃度の上昇効果

黒ボク土の気相及び被覆直下の大気中の土壌くん蒸剤濃度は、くん蒸開始から1～3日後に最高濃度に達し、その後減衰した。バリアー区における土壌くん蒸剤濃度は、特に土壌くん蒸開始3日後以降にポリ区と比べて高くなった。深さ別では、被覆直下において区間差が最も大きく、地表下10cmがこれに次いだ。以上のことから、ガスバリアー性フィルムの被覆により、黒ボク土の気相及び被覆直下の大気において土壌くん蒸剤の濃度が上昇することが明らかとなり、薬効が向上することが期待された。

ガスバリアー性フィルム被覆による土壌くん蒸剤の薬効向上効果

ガスバリアー性フィルム被覆による土壌くん蒸剤の薬効向上効果を検証した。クロルピクリンを使用し、ガスバリアー性フィルムで被覆した3区の根こぶ指数は、いずれもポリ区と比べて小さく、薬効が向上していることが明らかとなった。特に、使用量を3mLとした区においてバリアー区とポリ区の差が顕著であった。そのメカニズムを考察するために薬効と土壌気相の積算濃度の関係を解析した。その結果、サツマイモネコブセンチュウに対するクロルピクリンの薬効は、土壌気相の積算濃度に依存した。また、同じ積算濃度の場合、夏試験の薬効は冬試験と比べて高かった。以上のことから、ガスバリアー性フィルムの被覆により土壌くん蒸剤の薬効が向上することが明らかとなり、また、そのメカニズムは積算濃度の上昇によるものと考えられた。さらに、被覆表面から漏洩するクロルピクリンのフラックスを評価した。バリアー区における漏洩量はポリ区と比べて1/100程度であった。また、被覆表面から漏洩するクロルピクリンのフラックスは、両区とも概ね使用量に依存した。このことから、ガスバリアー性フィルムで被覆することにより、被覆表面からのフラックスが大幅に低減することが明らかとなり、使用量を削減するとそれに伴い漏洩するフラックスも低減することが確認された。

土壌くん蒸剤の薬効に関するメカニズムの検証

サツマイモネコブセンチュウ二期幼虫とウリ類ホモプシス根腐病菌のクロルピクリンに対する感受性と温度の関係を検証した。サツマイモネコブセンチュウ二期幼虫の生存率は、温度が高いほど低いクロルピクリン濃度で影響を受けた。ウリ類ホモプシス根腐病菌の菌叢の直径は、5°Cの低濃度側を除いて、温度が高いほど低い濃度で影響を受けた。以上のように、土壌病害虫のクロルピクリンに対する感受性は、温度が高いと感受性が高まった。このことは、上記試験の結果から、土壌気相の積算濃度が同じ場合、夏試験の薬効が冬試験と比べて高かった理由の一つと考えられる。暴露時間と暴露濃度を組み合わせ、土壌くん蒸剤に対するサツマイモネコブセンチュウ二期幼虫の感受性を検定した。暴露濃度が同じであれば暴露時間が長いほど、暴露時間が同じであれば暴露濃度が高いほどサツマイモネコブセンチュウの生存率が低下した。濃度と時間を乗じて積算濃度に変換すると、サツマイモネコブセンチュウの生存率は、一定の用量-反応曲線に収束した。以上から、サツマイモネコブセンチュウ二期幼虫のクロルピクリンに対する感受性は、積算濃度に依存することが明らかとなった。こうした傾向は、1,3-ジクロロプロペンとメチルイソチオシアネートでも観察された。このことは上記試験でのサツマイモネコブセンチュウに対するクロルピクリンの薬効が土壌気相の積算濃度に依存したことと一致した。

農業生産現場におけるガスバリアー性フィルムを用いた土壌くん蒸剤の揮散低減効果の実証

試験終了時においてバリアー区のフィルム表面から漏洩したクロルピクリンの積算値は、ポリ区の55%に相当した。バリアー区のフラックスは、ポリ区と比べて夜間を中心とした低温時に小さく、昼間の高温時にピーク状に大きくなる傾向が観察された。以上のように、農業生産現場においてガスバリアー性フィルムを用いることで、土壌くん蒸剤の揮散が低減することが実証された。

(4) 徳島県砂地畑における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリンの大気中放出抑制については、調査期間中の最大濃度は、 $203.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (捕集箇所3番、高さ60cm、4~10時間後)となった。また、風下に位置した地点(4→8→9番、13→14→15番)では、畦の端から遠くなるにしたがって、減衰が見られた。また、大気への漏洩低減程度と周辺環境における大気経由暴露濃度の低減効果を実測により評価した結果、フィルム直下のCP濃度は、TIF(3mL/穴、30cm間隔)が最も高く推移した。畦周辺のCP濃度は、PE(3mL/穴、30cm間隔)が最も高く推移した。また、TIF(3mL/穴、30cm間隔)では、初期の24時間の放出を顕著に抑制しており、96時間後の総放出量も畦中央部③地点で約1/3、畦東側④地点で約1/4程度まで抑制した。さらに、CPの処理量を1/2に低減することで、大気中への放出量も大幅に抑制することが可能となった。

サツマイモ栽培地域での大気中クロルピクリン濃度のモニタリングでは、CALPUFFを用いた園芸地域環境濃度算出のためのモニタリングを実施した結果、3月中旬と下旬の2回にピークが見られた。地点①において、3月中旬に全期間をとおして最も高い濃度を検出したが、US EPAの設定する評価値($490 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、25°C、1atm)を超過することはなかった。

ガスバリアー性フィルムを用いたサツマイモ立枯病に対するクロルピクリン処理間隔の限界と防除効果について、地上部の生育では、TIFを用いた30、50および100cm区では、CP処理位置間の生育に問題はなく、生育に影響が認められたのは150、200cm区であった。これに対し、PEを用いた50cm区からやや影響が認められ始め、明確に生育への影響が認められたのは100cm区以降であった。茎部発病程度では、TIFを用いた30、50および100cm区では、CP処理位置間の茎部発病が認められなかった。150cm区、200cm区ではCP処理直下を中心に発病は認められなかったが、CP処理位置間では発病が認められた。これに対し、PEでは100cm区で既に発病株が認められ、150、200cm区ではCP処理直下付近以外ではほとんどの株で発病が認められた。以上の結果より、TIFを用いた場合にはCP処理間隔を100cmまで広げられることが可能と考えられた。

(5) 高知県施設栽培における土壌くん蒸剤のリスク削減技術の現地実証に関する研究

高知県の施設ニラ生産で使用されるカーバムナトリウム塩液剤およびダゾメット剤の使用によって発生するMITCの濃度のピークは前者が1日後、後者は3日後であった。慣行フィルムを使用した場合MITC濃度は薬剤処理施設周辺の3m以内で一時的に、US EPAの設定する評価値を超える場面もあったが、ガスバリアー性フィルムを使用することにより評価値を超えるリスクを削減できることを確認した。また、2カ年連続で、施設ニラ生産地域において定植最盛期に数kmレベルでMITCモニタリングを実施した結果、検出された場所、時期ともに限定的で評価値と比較して1/10以下と低く周辺環境への放出影響が軽微であることを確認した。

(6) シミュレーション手法を用いた土壌くん蒸剤の大気中における動態把握とリスク削減技術の適用評価に関する研究

土壌くん蒸剤処理に伴う土壌くん蒸剤の大気中の動態を把握するために、時間・空間スケールが異なる2つのモデルを構築し、モニタリングの再現シミュレーションを実施することで、再現性の確認を行った。その結果、いず

れのモデルについても、絶対値の評価(測定値や評価値との比較)は困難であるが、測定地点間の濃度差等については、実用に耐え得るものと判断した。

また、構築したモデルを基に、ケーススタディシミュレーションを行った。さらに、ケーススタディシミュレーションの結果を基に、大気経由の曝露低減に資する項目の有効性等について検討した。

以上の検討を基に、リスク削減手法について、シミュレーションの視点から、提案を行った。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

これまで土壌くん蒸剤の大気への移行フラックスの測定・評価法など経済的にも労力的にも非常に負担が大きかったが、それらを軽減、緩和する方法が確立できた。このフラックスの推算評価に基づき、各評価対象地域の土壌くん蒸処理圃場周辺での短期間、もしくは園芸地域における長期間での標準的な土壌くん蒸処理条件下の大気中土壌くん蒸剤の濃度の評価が可能になった。シミュレーションモデルにより各地域の土壌くん蒸剤処理条件下における土壌くん蒸剤の大気中の動態把握、また、削減技術を適用した場合の低減効果の評価(見える化)が可能となった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

東京農業大学で実施された「平成25年度農薬部会第93回セミナー」において、大気経由の人健康影響に関する事業の紹介の中で、環境省 水・大気環境局 土壌環境課 農薬環境管理室へ本研究課題についての資料を提供するなど貢献した。

また、土壌くん蒸剤の諸外国における行政的管理措置に関する情報を収集し、本研究成果で得られた日本での現状と比較し、環境省と農林水産省の関連部局に提供した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

科学的知見に基づいて、実施可能な土壌くん蒸剤の処理量削減程度やガスバリアー性フィルム等の大気漏洩量低減化技術の適用による土壌くん蒸剤の大気中土壌くん蒸剤濃度、すなわち曝露濃度の把握や濃度管理が可能となったため、行政的な管理措置の策定や対策の優先度の決定が可能となる。また、シミュレーションモデルにより各地域の土壌くん蒸剤処理条件下における土壌くん蒸剤の大気中濃度の実態評価、また、削減技術を適用した場合の低減効果の評価(見える化)が可能となったため、技術指導の根拠とすることが可能である。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) 野村誠、市原勝、小原裕三:高知県農業技術センター研究報告, 25, 5-10(2016)
「大気中メチルイソチオシアネートの簡易分析法の検討」

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) Y. Kobara, N. Momma and E. Watanabe, 2013 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, USA (2013)
"Regional Scale Evaluation of Atmospheric Fumigants in the Kanto and Shikoku (Japan)"
- 2) N. Momma, Y. Kobara and R. Sato, 2013 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, USA (2013)
"Effect of Soil Disinfestation Techniques on Soil Suppressiveness"
- 3) 野村誠、市原勝:第36回農薬残留分析研究会 (2013)
「土壌および大気中のMITC捕集法の検討」
- 4) 米本謙悟・田中昭人・三宅圭・村井恒治・小原裕三:九州病虫害研究会第87回研究発表会(2014)
「土壌くん蒸剤の広域大気中濃度の初期評価の試み」
- 5) 小原裕三、渡辺栄喜、門馬法明:日本農薬学会第39回大会(2014)
「土壌くん蒸剤の広域大気中濃度の初期評価の試み」
- 6) 山本幸洋、原田浩司、横山とも子、武田 藍、小原裕三:日本農薬学会第39回大会(2014)
「難透過性フィルム被覆下における黒ボク土気相中の土壌くん蒸剤濃度」

- 7) 野村誠、市原勝、小原裕三：日本農薬学会第39回大会(2014)
「土壌くん蒸圃場周辺でのMITC暴露濃度評価法の検討(1)―捕集、前処理方法の最適化―」
- 8) 市原勝、野村誠、小原裕三：日本農薬学会第39回大会(2014)
「土壌くん蒸圃場周辺でのMITC暴露濃度評価法の検討(2)―捕集、前処理方法の最適化―」
- 9) 三宅圭、田中昭人、小原裕三、中島典行、大久保潤：日本農薬学会第39回大会(2014)
「農業用マルチフィルムの土壌くん蒸剤クロルピクリン透過速度の評価」
- 10) 小原裕三、渡辺栄喜、中島典行、大久保潤、門馬法明：第23回環境化学討論会(2014)
「土壌くん蒸剤の大気放出量低減化技術の適用と大気中濃度への反映について」
- 11) 塩見崇史、小泉正明：第55回大気環境学会年会(2014)
「土壌くん蒸剤の大気中の動態把握に係る研究(1)―DiMCFDの適用に向けた検討―」
- 12) 小泉正明、塩見崇史：第55回大気環境学会年会(2014)
「土壌くん蒸剤の大気中の動態把握に係る研究(2)―地域レベルの影響把握のためのCALPUFFモデルの適用―」
- 13) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：日本植物病理学会(2014)
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリン剤畦内拡散とサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 14) 三宅圭、田中昭人、米本謙悟、中島典行、小原裕三：日本砂丘学会(2014)
「土壌くん蒸剤クロルピクリンの水中および砂質土壌中での分解評価」
- 15) Yuso Kobara, Noriyuki Nakajima: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Florida, USA (2014)
“DEVELOPMENT AND PENETRATION OF GAS-BARRIER FILMS FOR JAPANESE HORTICULTURE”
- 16) Noriaki Momma, Yuso Kobara: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Florida, USA (2014)
“DEVELOPMENT OF A NEW SOIL DISINFESTATION WHICH WORKS UNDER LOW TEMPERATURE.”
- 17) 野村誠、市原勝、小原裕三：第37回農薬残留分析研究(2014)
「大気中MITCの捕集法の検討(第2報)」
- 18) 野村誠、市原勝、小原裕三：第32回農薬環境科学研究会(2014)
「ガスバリアー性被覆資材による土壌くん蒸剤MITCの環境負荷低減効果の検討」
- 19) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：九州病害虫研究会(2015)
「ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリンの畦内濃度とサツマイモ立枯病に対する防除効果の範囲」
- 20) 野村誠、市原勝、小原裕三：日本農薬学会第40回大会(2015)
「ガスバリアー性被覆資材による土壌くん蒸剤 MITC の大気環境負荷低減効果の実証」
- 21) 山本幸洋、原田浩司、武田藍、國友映理子、塩見崇史、小原裕三：日本農薬学会第40回大会(2015)
「黒ボク土におけるガスバリアー性フィルム被覆による土壌くん蒸剤の大気中濃度低減効果」
- 22) 中島典行、小原裕三：日本農薬学会第40回大会(2015)
「カップ法によるガスバリアー性フィルムの土壌くん蒸ガス透過の性能評価」
- 23) 武田藍、國友映理子、山本幸洋、原田浩司、小原裕三：第59回日本応用動物昆虫学会大会(2015)
「黒ボク土におけるクロルピクリン処理時のガスバリアー性フィルム被覆によるサツマイモネコブセンチュウ防除効果の改善」
- 24) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：日本植物病理学会(2015)
「ガスバリアー性フィルムを用いたサツマイモ立枯病に対するクロルピクリン処理間隔の限界と防除効果」
- 25) Yuso Kobara, Makoto Nomura, Masaru Ichihara, Noriyuki Nakajima: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, USA (2015)
“ESTIMATION OF EMISSIONS FLUXES FROM FUMIGATED FIELDS FOR ATMOSPHERIC SIMULATIONS”
- 26) Noriaki Momma, Yuso Kobara: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, USA, 2015
“FUNGICIDAL ACTIVITY OF SOIL FUMIGANTS AND ANAEROBIC SOIL DISINFESTATION UNDER LOW TEMPERATURE.”
- 27) 國友映理子、武田藍、山本幸洋、原田浩司、小原裕三、横山とも子：平成27年度日本植物病理学会関東支部会(2015)
「黒ボク土露地畑におけるガスバリアー性フィルム適用によるクロルピクリン処理量削減の可能性」
- 28) 市原勝、野村誠、小原裕三：第33回農薬環境科学研究会・第38回農薬残留分析研究会合同シンポジ

ウム (2015)

「ガスバリアー性能の異なる被覆フィルムを適用したダゾメット剤処理圃場周辺環境中でのMITCモニタリング」

- 29) 野村 誠、市原 勝、小原裕三:第35回農薬製剤・施用法シンポジウム (2015)
「ガスバリアー性フィルムによるMITCの放出抑制効果の検討—製剤型・施用法の違いによる被覆フィルム直下気相中濃度の差—」
- 30) 塩見崇史、小泉正明:第56回大気環境学会年会 (2015)
「DiMCFDを用いた土壌くん蒸剤の大気中の動態把握に係る研究」
- 31) 小泉正明、塩見崇史:第56回大気環境学会年会 (2015)
「土壌くん蒸剤の大気中の動態把握に係る研究(3)—地域レベルの影響把握のためのCALPUFFモデルによる試算—」
- 32) 米本謙悟、田中昭人、大黒香奈美、村井恒治、小原裕三:九州病害虫研究会第89回研究発表会 (2016)
「ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリン処理の最適化とサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 33) 田中昭人、米本謙悟、村井恒治、大黒香奈美、小原裕三、塩見崇史:平成27年度植物防疫関係試験研究発表会 (2016)
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリンの大気中への揮散抑制効果」
- 34) 米本謙悟、田中昭人、大黒香奈美、村井恒治、小原裕三:平成27年度植物防疫関係試験研究発表会 (2016)
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリンによるサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 35) 山本幸洋、原田浩司、武田 藍、國友映理子、塩見崇史、小原裕三:日本農薬学会第41回大会 (2016)
「黒ボク土露地畑における土壌くん蒸時の大気中くん蒸剤濃度の分布と推移」
- 36) 小原裕三、中島典行、山本幸洋、原田浩司、田中昭人、三宅圭、市原勝、野村誠:日本農薬学会第41回大会 (2016)
「標準的なシナリオ条件下での土壌くん蒸剤の大気移行フラックスの評価」
- 37) 野村 誠、市原 勝、小原裕三:日本農薬学会第41回大会 (2016)
「室内試験による土壌くん蒸剤(カーバムナトリウム塩・ダゾメット)処理時のガスバリアー性フィルム直下気中MITC濃度減衰期(DT₅₀、DT₉₀)の簡易推定」
- 38) 中島典行、小原裕三:日本農薬学会第41回大会 (2016)
「チオ硫酸アンモニウム(ATS)を用いたクロルピクリン及び1,3-ジクロロプロペンの化学的分解技術の適用評価」
- 39) 小原裕三、中島典行、山本幸洋、原田浩司、田中昭人、三宅圭、市原勝、野村誠:第24回環境化学討論会 (2016)
「土壌くん蒸剤の大気中濃度評価のための大気移行フラックスの変動要因について」

7. 研究者略歴

課題代表者:小原 裕三

大阪府立大学大学院工学研究科前期博士課程修了、博士(工学)、
現在、農業環境技術研究所 有機化学物質研究領域 主任研究員

研究分担者

- 1) 門馬 法明
公益財団法人 園芸植物育種研究所 研究開発部環境科 研究員
- 2) 山本幸洋
千葉県農林総合研究センター 土壌環境研究室
- 3) 原田浩司
千葉県農林総合研究センター 土壌環境研究室
- 4) 横山とも子
千葉県農林総合研究センター 病理昆虫研究室
- 5) 武田 藍
千葉県農林総合研究センター 病理昆虫研究室
- 6) 國友 映理子
千葉県農林総合研究センター 病理昆虫研究室
- 7) 田中 昭人

- 香川大学農学部卒業、学士
現在、徳島県立農林水産総合技術支援センター資源環境研究課主任
- 8) 米本 謙悟
香川大学農学部卒業
現在、徳島県立農林水産総合技術支援センター資源環境研究課専門研究員
- 9) 村井 恒治
愛媛大学大学院農学研究科（修士課程）修了
現在、徳島県立農林水産総合技術支援センター農産園芸研究課専門研究員
- 10) 大黒 香奈美
香川大学大学院農学研究科（修士課程）修了
現在、徳島県立農林水産総合技術支援センター資源環境研究課研究員
- 11) 市原 勝
高知県農業技術センター生産環境課 農薬管理担当
- 12) 野村 誠
高知県農業技術センター生産環境課 農薬管理担当
- 13) 清遠 亜沙子
高知県農業技術センター生産環境課 農薬管理担当
- 14) 佐藤 敦彦
高知県農業技術センター生産環境課 農薬管理担当
- 15) 安岡 由紀
高知県農業技術センター生産環境課 土壌・肥料担当
- 16) 小泉 正明
株式会社数理計画 数理計画本部
- 17) 塩見 崇史
株式会社数理計画 数理計画本部
- 18) 吉田 文彦
株式会社数理計画 数理計画本部
- 19) 藤原 禅
株式会社数理計画 数理計画本部
- 20) 藤原 禅
株式会社数理計画 数理計画本部

5-1303 日本型農業環境条件における土壌くん蒸剤のリスク削減と管理技術の開発

(1) 土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術の開発と土壌中ガス濃度の評価に関する研究

国立研究開発法人農業環境技術研究所

有機化学物質研究領域

小原 裕三

平成25～27年度累計予算額：47,864千円（うち平成27年度：15,447千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

土壌消毒に用いられる揮発性の高い土壌くん蒸剤（農薬）は、人への毒性や環境負荷の面で多くの問題を抱えつつも、連作障害を回避するために不可欠な手段として日本全国で大量に使用されている。しかし、欧州連合(EU)では既に全廃され、米国では非常に厳しい条件下での使用に制限する等のリスク削減管理策が実施されている。

本研究では、土壌くん蒸剤の諸外国における規制の状況や経気道曝露に関する評価値を調査し、日本型農業環境条件下での環境管理策提案の基礎資料とした。また、土壌くん蒸に用いる被覆フィルムのカスバリアー性能と土壌くん蒸剤処理量の最適化、さらに、各条件下での大気への移行速度と移行量を評価することで大気中濃度評価の基本情報とし、土壌中に残留する土壌くん蒸剤の積極的な化学的分解除去技術を適用することにより大気への漏洩防止を図った。

[キーワード]

土壌くん蒸剤、大気中濃度、カスバリアー性フィルム、カス透過速度、大気移行フラックス

1. はじめに

土壌くん蒸剤は、揮発性が高いため他の農薬に対して大気への移行割合が極端に大きい。そのため大気を経由した曝露が問題になっているが、これまで農業現場では、経費や労力の問題で十分な現状評価ができておらず、十分な対策も行われていない。そのため、簡便な大気中濃度の実態評価手法と大気中濃度を低減するための実行可能な技術の提案とその効果を評価する必要がある。本研究課題では、処理した土壌くん蒸剤の大気への移行速度と移行割合、その低減化のために農家が簡便に実施しうるカスバリアー性フィルムの新規開発と土壌中に残留する土壌くん蒸剤の積極的な分解除去技術について検討を実施した。

2. 研究開発目的

土壌くん蒸剤の土壌中濃度推移と薬効に基づいて、処理量と被覆資材のカスバリアー性能の至適値を提示し、機械化に適したカスバリアー性被覆資材の開発、土壌くん蒸処理後に土壌中に残留する土壌くん蒸用農薬の積極的な分解技術を適用する等、科学的基盤に裏付けられた合理的か

つ、より効果的な処理方法の適用により各地域の栽培・立地・環境条件に適応した「日本型のリスク削減・管理策」提案することを目的とする。

具体的には、本研究課題で、(1)土壌くん蒸剤の土壌中濃度推移と大気への漏洩量評価、土壌中未分解土壌くん蒸剤の化学的分解促進技術による大気への漏洩量低減化、(2)土壌くん蒸剤処理量の低減化の限界関する科学的知見(3)新規ガスバリアー性被覆資材や化学的分解促進技術の適用による大気への漏洩量低減と周辺環境における大気経由の曝露低減効果を実測による評価、(4)土壌くん蒸処理圃場隣接住民の曝露濃度と、園芸地域全域における大気中濃度分布の低減効果をシミュレーションモデルによって評価を行うことを目的とする。

3. 研究開発方法

試験評価対象とする土壌くん蒸剤は、表(1)-1に示す1,3-ジクロロプロペン(1,3-D)、クロロピクリン(CP)、メチルイソチオシアネート(MITC)であり、状況に応じて比較検討のため臭化メチル(MeBr)、ヨウ化メチル(MeI)を用いた。表(1)-1には、くん蒸剤有効成分の基本的な物理化学的性質として、分子式、沸点、水溶解度、蒸気圧、ヘンリー定数について示す。日本では、経気道曝露による評価値が無いため、大気経由曝露での土壌くん蒸剤の規制は、行われていない。そのため、土壌くん蒸剤に関する諸外国の規制状況、評価値などを調査し目標値として設定した。

本研究課題において対象とする地域と作物の組み合わせにおいて用いられている土壌くん蒸用被覆資材の形状(フィルムの厚さ、幅、色、機械的強度など)や必要とされるガスバリアー性能について調査し、研究協力機関のフィルムメーカーに情報を提供し、新規ガスバリアー性被覆資材を得た。これらフィルムの土壌くん蒸剤に対するガスバリアー性能を、20℃、30℃、40℃における飽和蒸気圧下での透過速度の測定をカップ法により行うことで、物質移動係数により評価した。ガスバリアー性能が大きなTIFs(Totally impermeable films)に相当するガスバリアー性フィルムで再現性が劣る要因を解明し、再現性、精度の良いデータを得るために再評価を行った。サブテーマ(3)から(5)において実施する現状の土壌くん蒸剤の処理方法(農ポリによる被覆)と新規ガスバリアー性被覆資材を用いた場合の土壌くん蒸剤の大気への漏洩量評価を土壌くん蒸剤の被覆フィルム直下濃度とフィルム温度の推移の実測データを用いて行った。

1,3-D、CP、MITC、MeI、MeBrを対象に、チオ硫酸塩やチオ尿素との組み合わせにおける分解消失特性を評価するための実験系を設計した。試験対象のチオ尿素とチオ硫酸塩(アンモニウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩)の分解消失特性を評価し、分解除去資材として最も有望な資材を選択するとともに、分解除去に必要な資材量、分解除去速度(または分解除去期間)を検討し、大まかな最適化を図った。黒ボク土と砂壤土を用いて、室内実験を行うことで、現場適応性の可否についての基礎的情報を検討した。

表(1)-1 土壌くん蒸剤の基本的な物理化学的性質

fumigant	formula	boiling point (°C)	solubility (g/L)	Vp (kPa)	Henry's law constant
1,3-dichloropropene (1,3-D)	C ₃ H ₄ Cl ₂	104-113	2.2	2.5-3.5	0.05
chloropicrin (CP)	CCl ₃ NO ₂	112.4	1.6	3.2	0.01
methyl bromide (MeBr)	CH ₃ Br	4.5	13.4	227	0.24
methyl iodide (MeI)	CH ₃ I	42.4	13.8	53.3	0.21
methyl isothiocyanate (MITC)	C ₂ H ₃ NS	118.5	8.2	2.14	0.13

4. 結果及び考察

土壌くん蒸剤の諸外国での規制状況を調査した結果、欧州連合(EU)では、新たな農薬法案が2009年1月13日に採択され、全ての土壌くん蒸用農薬は不認可有効成分リストに記載され、1,3-Dは既に失効し、クロロピクリンも2012年12月31日で全廃された。また、米国ではこれらの土壌くん蒸用農薬の登録見直しが鋭意進められ、一定地域面積あたりの年間使用量の上限を設定するキャップ制(例えば、カリフォルニア州では、1,3-DをCAP制により総量規制40,936kg/93.2km²(90,250pound/36mil²) township)や緩衝帯の義務化(通常:300feet=90.9m、ダズメットの場合500feet=151.5mを標準として)、土壌くん蒸処理は免許を有した専門の請負業者に限られる等、非常に厳しい条件下での使用に制限している。しかし、ガスバリアー性被覆資材の導入による緩衝帯の緩和や、GAP(農業生産工程管理)への反映等、米国型のリスク削減管理策がとられている。リスク管理措置のための評価値としては、

- ・ クロロピクリンは、73 ppb (0.49 mg/m³, 25°C, 1atm, 8時間平均値)、
- ・ 1,3-ジクロロプロペンは、カリフォルニア州農薬規制局で2011年に≤0.14 ppb (0.63 μg/m³, 70年生涯曝露平均値)であったが、2015年には0.56ppb (2.5 μg/m³, 70年生涯曝露平均値)に緩和された一方で、急性110 ppb (495 μg/m³, 3日)、長期2 ppb (9 μg/m³, 季節もしくは3ヶ月)が追加された。
- ・ MITCは、22 ppb (66 μg/m³) (1から8時間平均の非職業的曝露、これには居住者やbystander(第三者)等が対象)

を評価値とした根拠に基づきリスク管理措置が実行されている。

新規ガスバリアー性フィルムは、研究協力企業に依頼し6社11ブランドの市販品・試作品などが得られた(表(1)-2)。各地の栽培作物の種類や栽培方法や土壌消毒機等に応じて、色、厚さ、幅、長さ、ガスバリアー層の素材、特性や見込まれるコスト等を列挙し、本研究課題で対象の地域での生産者の要望する形状や性能は満足できるものが得られた。以下の黄色で示されたフィルムは慣行のフィルムで有り、灰色で示されたものは製造販売が中止となったものである。

表(1)-2 試験に供した土壌くん蒸用被覆資材のフィルムの特性とコスト

	商品名	色	厚さ(mm)		幅 (cm)	バリアー層	繰り返し利用	畔内処理	全面くん蒸	カット・貼り合わせ等の加工	参考価格 (円/本)	参考価格 (円/m ²)
			平均	CV(%)								
1	ハイバリアー(旧)	黒	0.020	10.0		EVOH	—	○	—	○	10,500 26,250	25
2	ハイバリアー(新)	黒	0.020	5.9	95, 135, 150, 180, 210, 270, 300, 420, 600	EVOH	—	○	—	○	10,500 26,250	25
3	ハイバリアー	透明	0.020	5.4		EVOH	—	○	—	○	10,500 26,250	25
4	ソアノール	黒	0.031	3.9		EVOH	—	○	—	?	—	—
5	ソアノール	透明	0.029	5.9		EVOH	—	○	—	?	—	—
6	ソアノール	透明	0.052	3.6		EVOH	○	—	○	?	—	—
7	T	黒	0.022	6.0		EVOH	—	○	—	?	—	—
8	バリアースター	透明	0.046	5.3	300, 420, 480, 600, 700	EVOH alloy	○	—	○	○	18,400	80
9	グランドキング5	透明	0.072	7.0	原反600 加工品230 800	EVOH	○	—	○	○	50,000 70,000	88 217 88
10	O	黒	0.022	6.4		PVA塗布	—	○	—	?	—	—
11	オークラFC50ノーポリ	黒	0.020	5.5		—	—	○	—	—	7,360	16
12	オークラFC50ノーポリ	透明	0.018	7.8		—	—	○	—	—	7,360	16
13	ノーポリ	グリーン	0.030		230	—	—	○	—	—	7,360	16
14	Orgalloy	透明	0.050	10.6		polyamide alloy	—	—	○	—	—	—

農環研で開発したカップ法による土壌くん蒸剤の各種フィルムの透過速度の測定結果から算出した物質移動係数についてクロロピクリンの結果を表(1)-3に、1,3-Dの結果を表(1)-4に、MITCの結果を表(1)-5に示す。

表(1)-3 試験に供した被覆資材のクロロピクリンの物質移動係数の温度依存性について

		40 °C				30 °C				20 °C			
		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数	
		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)	
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
ハイバリアー(旧)	黒	1.27E-04	2.87E-05	5.67E-04	1.29E-04	7.42E-05	2.14E-05	5.20E-04	1.50E-04	4.40E-05	7.69E-06	5.01E-04	8.76E-05
ハイバリアー(新)	黒	1.31E-04	9.61E-05	5.89E-04	4.31E-04	9.89E-05	4.53E-05	6.94E-04	3.18E-04	4.69E-05	2.30E-05	5.35E-04	2.62E-04
ハイバリアー	透明	1.42E-04	3.11E-05	6.36E-04	1.39E-04	1.05E-04	8.04E-06	7.36E-04	5.64E-05	8.00E-05	3.88E-05	9.11E-04	4.42E-04
ソアノール	黒	2.01E-04	3.12E-04	9.02E-04	5.94E-04	1.48E-04	7.56E-05	1.04E-03	5.30E-04	6.60E-05	4.29E-05	7.52E-04	4.89E-04
ソアノール 30µm	透明	1.71E-04	5.33E-05	7.67E-04	2.39E-04	6.81E-05	2.79E-05	4.78E-04	1.96E-04	4.96E-05	3.41E-05	5.65E-04	3.88E-04
ソアノール 50µm	透明	2.15E-04	9.65E-05	9.65E-04	4.33E-04	1.77E-04	5.71E-05	1.24E-03	4.00E-04	8.55E-05	3.82E-05	9.74E-04	4.35E-04
T	黒	1.96E-04	4.43E-05	8.80E-04	1.99E-04	1.28E-04	6.23E-05	8.98E-04	4.37E-04	3.55E-05	1.85E-05	4.04E-04	2.11E-04
バリアースター	透明	1.51E-02	1.66E-03	6.79E-02	7.44E-03	4.72E-03	5.66E-04	3.31E-02	3.97E-03	7.91E-04	1.54E-04	9.02E-03	1.75E-03
バリアースターα	透明	4.45E-03	3.51E-04	2.00E-02	1.57E-03	9.44E-04	1.08E-04	6.63E-03	7.56E-04	3.64E-04	3.30E-05	4.14E-03	3.76E-04
グラドキング5	透明	1.64E-04	5.72E-05	7.34E-04	2.56E-04	1.30E-04	1.09E-04	9.11E-04	7.65E-04	4.30E-05	3.29E-05	4.90E-04	3.75E-04
O	黒	4.26E-04	2.15E-04	1.91E-03	9.62E-04	1.86E-04	2.25E-04	1.30E-03	1.58E-03	7.27E-05	5.61E-05	8.28E-04	6.39E-04
オークラFC50 20µm	黒	6.87E-02	4.28E-03	3.08E-01	1.92E-02	2.57E-02	1.41E-03	1.80E-01	9.92E-03	9.92E-03	2.80E-04	1.13E-01	3.19E-03
オークラFC50 20µm	透明	5.64E-02	2.56E-03	2.53E-01	1.15E-02	2.32E-02	7.15E-04	1.63E-01	5.02E-03	9.89E-03	3.84E-04	1.13E-01	4.38E-03
オークラFC50 50µm	透明	3.65E-02	4.47E-04	1.64E-01	2.00E-03	1.23E-02	3.19E-04	8.60E-02	2.24E-03	5.28E-03	4.06E-04	6.02E-02	4.62E-03
オルガロイ	透明	8.02E-05	8.19E-05	3.60E-04	3.67E-04	7.90E-05	6.19E-05	5.55E-04	4.34E-04	3.45E-05	2.75E-05	3.93E-04	3.13E-04
B	透明	1.42E-04	2.28E-05	6.36E-04	1.02E-04	1.19E-04	2.72E-05	8.36E-04	1.91E-04	7.33E-05	2.80E-05	8.35E-04	3.19E-04
農ビ 50µm	透明	1.11E-01	1.46E-03	4.96E-01	6.56E-03	6.50E-02	1.59E-03	4.56E-01	1.12E-02	3.43E-02	1.84E-03	3.91E-01	2.10E-02
農ビ 100µm	透明	9.54E-02	4.00E-03	4.28E-01	1.79E-02	5.65E-02	4.42E-03	3.96E-01	3.10E-02	2.41E-02	8.61E-04	2.75E-01	9.81E-03
H EB	黒	4.24E-02	9.83E-04	1.90E-01	4.41E-03	1.71E-02	4.63E-04	1.20E-01	3.25E-03	7.90E-03	5.41E-04	9.00E-02	6.16E-03
OT	黒			0.00E+00	0.00E+00	9.51E-05	1.16E-05	6.67E-04	8.15E-05	4.09E-05	1.06E-05	4.66E-04	1.21E-04
大倉工業PE低コスト	黒	6.99E-02	2.84E-04	3.14E-01	1.27E-03	2.66E-02	5.49E-04	1.86E-01	3.85E-03	1.20E-02	2.18E-04	1.36E-01	2.48E-03
積水化学PE低コスト	黒	6.79E-02	1.06E-03	3.05E-01	4.74E-03	2.37E-02	5.63E-04	1.66E-01	3.95E-03	1.05E-02	2.81E-04	1.20E-01	3.20E-03

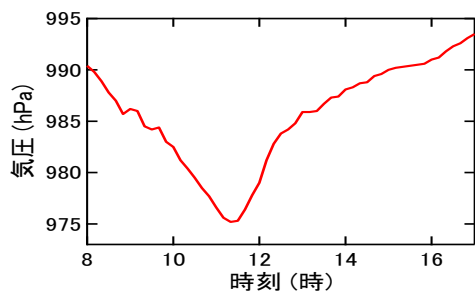
表(1)-4 試験に供した被覆資材の1,3-Dの物質移動係数の温度依存性について

		40 °C				30 °C				20 °C			
		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数	
		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)	
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
ハイバリアー(旧)	黒	4.0E-05	1.2E-05	2.4E-04	7.3E-05	2.9E-05	1.4E-05	2.8E-04	1.3E-04	4.1E-05	2.4E-05	6.3E-04	3.7E-04
ハイバリアー(新)	黒	4.9E-05	1.7E-05	2.9E-04	9.9E-05	3.7E-05	1.3E-05	3.5E-04	1.2E-04	1.9E-05	1.4E-05	2.9E-04	2.2E-04
ハイバリアー	透明	2.6E-05	2.4E-05	1.5E-04	1.5E-04	3.5E-05	9.8E-06	3.3E-04	9.3E-05	3.9E-05	2.1E-05	6.0E-04	3.2E-04
ソアノール	黒	3.2E-05	1.2E-05	1.9E-04	7.0E-05	2.7E-05	8.7E-06	2.5E-04	8.2E-05	5.3E-05	3.4E-05	8.2E-04	5.3E-04
ソアノール 30µm	透明	2.6E-05	3.4E-06	1.6E-04	2.0E-05	3.0E-05	2.1E-05	2.9E-04	2.0E-04	1.7E-05	1.2E-05	2.6E-04	1.9E-04
ソアノール 50µm	透明	4.2E-05	1.7E-05	2.5E-04	1.0E-04	2.4E-05	1.6E-05	2.3E-04	1.5E-04	2.5E-05	1.8E-05	3.8E-04	2.7E-04
T	黒	2.4E-05	1.3E-05	1.4E-04	7.5E-05	4.4E-05	1.8E-05	4.1E-04	1.7E-04	4.8E-05	3.9E-05	7.4E-04	6.0E-04
バリアースター	透明	1.8E-02	8.9E-04	1.1E-01	5.3E-03	5.6E-03	1.6E-04	5.3E-02	1.6E-03	2.9E-03	4.2E-04	4.5E-02	6.5E-03
バリアースターα	透明	6.2E-03	2.8E-04	3.7E-02	1.7E-03	1.8E-03	4.5E-04	1.7E-02	4.3E-03	1.4E-03	2.1E-04	2.1E-02	3.3E-03
グラドキング5	透明	4.2E-05	4.6E-06	2.5E-04	2.7E-05	3.8E-05	2.5E-05	3.6E-04	2.4E-04	1.9E-05	1.1E-05	3.0E-04	1.7E-04
O	黒	9.1E-05	5.7E-05	5.4E-04	3.4E-04	4.7E-05	3.7E-05	4.4E-04	3.5E-04	4.7E-05	5.6E-05	7.3E-04	8.7E-04
オークラFC50 20µm	黒	6.8E-02	1.3E-03	4.1E-01	7.8E-03	3.0E-02	1.1E-03	2.9E-01	1.0E-02	1.7E-02	7.1E-04	2.6E-01	1.1E-02
オークラFC50 20µm	透明	6.6E-02	1.1E-03	3.9E-01	6.5E-03	2.8E-02	9.7E-04	2.7E-01	9.2E-03	1.6E-02	3.0E-04	2.4E-01	4.7E-03
オークラFC50 50µm	透明	3.4E-02	2.2E-03	2.1E-01	1.3E-02	1.7E-02	4.8E-04	1.6E-01	4.5E-03	8.6E-03	2.8E-04	1.3E-01	4.3E-03
オルガロイ	透明	6.5E-04	1.6E-04	3.9E-03	9.4E-04	3.2E-04	9.3E-05	3.1E-03	8.7E-04	3.9E-05	2.1E-05	6.1E-04	3.3E-04
B	透明	2.4E-04	5.4E-05	1.4E-03	3.2E-04	1.1E-04	6.4E-05	1.1E-03	6.0E-04	7.2E-06	5.8E-06	1.1E-04	8.9E-05
農ビ 50µm	透明	1.1E-01	4.5E-03	6.6E-01	2.7E-02	7.0E-02	1.7E-03	6.6E-01	1.6E-02	3.2E-02	2.6E-03	5.0E-01	4.0E-02
農ビ 100µm	透明	9.6E-02	3.4E-03	5.8E-01	2.1E-02	6.0E-02	1.2E-03	5.6E-01	1.2E-02	2.9E-02	2.3E-03	4.5E-01	3.6E-02
H EB	黒	5.3E-02	1.1E-03	3.2E-01	6.4E-03	2.7E-02	3.6E-04	2.6E-01	3.4E-03	1.3E-02	3.8E-04	2.0E-01	5.8E-03
OT	黒			0.0E+00	0.0E+00	4.9E-04	3.1E-04	4.6E-03	2.9E-03	8.5E-05	5.9E-05	1.3E-03	9.1E-04
大倉工業PE低コスト	黒	7.8E-02	4.2E-04	4.6E-01	2.5E-03	3.2E-02	1.2E-03	3.0E-01	1.1E-02	1.8E-02	5.7E-04	2.7E-01	8.8E-03
積水化学PE低コスト	黒	6.9E-02	4.3E-03	4.2E-01	2.6E-02	3.3E-02	7.1E-04	3.1E-01	6.7E-03	1.7E-02	2.5E-04	2.6E-01	3.8E-03

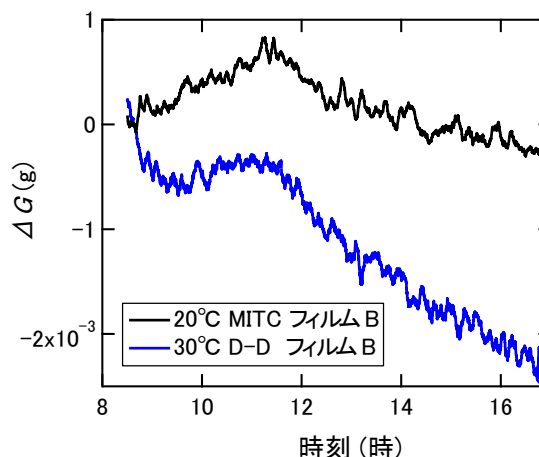
表(1)-5 試験に供した被覆資材の1, 3-Dの物質移動係数の温度依存性について

		40 °C				30 °C				20 °C			
		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数		カップ当たり透過量		物質移動係数	
		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)		g/(cup*hour)		(m/hour)	
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
ハイバリアー(旧)	黒	2.00E-04	6.27E-05	3.06E-03	9.59E-04	2.08E-05	2.93E-05	5.19E-04	7.32E-04	3.00E-05		1.27E-03	
ハイバリアー(新)	黒	1.43E-04	7.22E-05	2.19E-03	1.10E-03	2.00E-05		5.00E-04		9.60E-06		4.08E-04	
ハイバリアー	透明	7.73E-05	4.18E-05	1.18E-03	6.40E-04	4.30E-05		1.07E-03		1.60E-05		6.80E-04	
ソアノール	黒	6.48E-05	2.83E-05	9.92E-04	4.32E-04	3.00E-05		7.49E-04		4.20E-05		1.78E-03	
ソアノール 30μm	透明	6.49E-05	4.23E-05	9.94E-04	6.47E-04	3.13E-05	2.43E-05	7.81E-04	6.06E-04	2.60E-05		1.10E-03	
ソアノール 50μm	透明	5.44E-05	3.86E-05	8.32E-04	5.90E-04	2.57E-05	1.35E-05	6.41E-04	3.37E-04	7.70E-06		3.27E-04	
T	黒	3.99E-05	2.73E-05	6.10E-04	4.18E-04	2.38E-05	2.07E-05	5.95E-04	5.17E-04	4.30E-05		1.83E-03	
バリアースター	透明	7.42E-03	1.83E-03	1.13E-01	2.80E-02	2.05E-03	2.89E-04	5.12E-02	7.23E-03	5.14E-04	8.80E-05	2.18E-02	3.74E-03
バリアースターα	透明	2.47E-03	4.36E-04	3.78E-02	6.67E-03	5.80E-04	2.00E-04	1.45E-02	4.99E-03	3.58E-04	7.48E-05	1.52E-02	3.18E-03
グランドキング5	透明	5.26E-05	3.23E-05	8.04E-04	4.94E-04	8.05E-06	8.13E-06	2.01E-04	2.03E-04	2.90E-05		1.23E-03	
O	黒	2.63E-03	2.44E-03	4.02E-02	3.73E-02	4.38E-05	3.43E-05	1.10E-03	8.57E-04	9.30E-05		3.95E-03	
オークラFC50 20μm	黒	3.36E-02	1.19E-03	5.14E-01	1.82E-02	1.38E-02	8.10E-04	3.45E-01	2.02E-02	6.64E-03	7.68E-04	2.82E-01	3.26E-02
オークラFC50 20μm	透明	3.30E-02	4.14E-04	5.05E-01	6.33E-03	1.34E-02	1.55E-04	3.36E-01	3.87E-03	6.16E-03	1.65E-04	2.62E-01	7.01E-03
オークラFC50 50μm	透明	1.80E-02	1.46E-04	2.75E-01	2.24E-03	7.49E-03	1.6E-04	1.87E-01	3.92E-03	2.95E-03	1.66E-04	1.25E-01	7.05E-03
オルガロイ	透明	1.93E-03	1.75E-04	2.95E-02	2.67E-03	3.70E-04	3.30E-05	9.24E-03	8.24E-04	7.88E-05	1.79E-05	3.35E-03	7.59E-04
B	透明	1.65E-04	8.09E-05	2.53E-03	1.24E-03	5.72E-05	4.10E-05	1.43E-03	1.02E-03	3.04E-05	2.67E-05	1.29E-03	1.14E-03
農ピ 50μm	透明	6.77E-02	3.96E-03	1.04E+00	6.06E-02	3.60E-02	3.45E-04	8.98E-01	8.63E-03	1.44E-02	4.96E-04	6.13E-01	2.11E-02
農ピ 100μm	透明	6.12E-02	3.61E-03	9.36E-01	5.53E-02	3.12E-02	1.66E-03	7.80E-01	4.15E-02	1.19E-02	6.75E-04	5.04E-01	2.87E-02
H EB	黒	2.71E-02	5.65E-04	4.14E-01	8.65E-03	1.10E-02	2.10E-04	2.75E-01	5.24E-03	3.63E-03	1.54E-04	1.54E-01	6.55E-03
OT	黒	9.65E-05	7.22E-06	1.48E-03	1.10E-04	4.26E-05	2.01E-05	1.06E-03	5.01E-04	3.78E-05	1.37E-05	1.61E-03	5.82E-04
大倉工業PE低コスト	黒	3.91E-02	1.16E-03	5.98E-01	1.78E-02	1.66E-02	1.22E-04	4.16E-01	3.05E-03	6.38E-03	4.34E-04	2.71E-01	1.84E-02
積水化学PE低コスト	黒	3.90E-02	2.87E-03	5.97E-01	4.39E-02	1.51E-02	7.42E-04	3.77E-01	1.85E-02	5.70E-03	1.27E-04	2.42E-01	5.40E-03

ここでは、農ポリ等の慣行フィルムやオルガロイやバリアースター等のVIFs(“Virtually” Impermeable Films)に比較してガス透過速度のより小さなTIFs(“Totally” Impermeable Films)のガス透過速度をカップ法で測定する場合、再現性が悪く測定精度に問題があった。その考えられる要因、静電気、湿度、気圧の変化による浮力、フィルム自体のバラツキ等を検討した結果、気圧の変化による測定への影響が大きかった(図(1)-1、図(1)-2)。そのため、TIFのガス透過速度の結果について、気圧の変化に伴う浮力の変動で補正・再解析を下記の式を用いて行い、その結果は表(1)-3、表(1)-4、表(1)-5に反映させている。



図(1)-1 気圧の変化事例



図(1)-2 気圧変動に伴うカップ法での重量測定の実データの事例

$$\rho_a = \frac{0.34848 * p - 0.009024 * h * \exp(0.061 * t_a)}{273.15 + t_a}$$

(世界的に合意された国際度量衡委員会 (CIPM) による国際式を簡略化した式)

ρ_a : 空気密度 (kg m⁻³)、 p : 気圧 (hPa)、 h : 相対湿度 (%)、 t_a : 気温 (°C)

$$w = \frac{0.017424 * p}{273.15 + t_a}$$

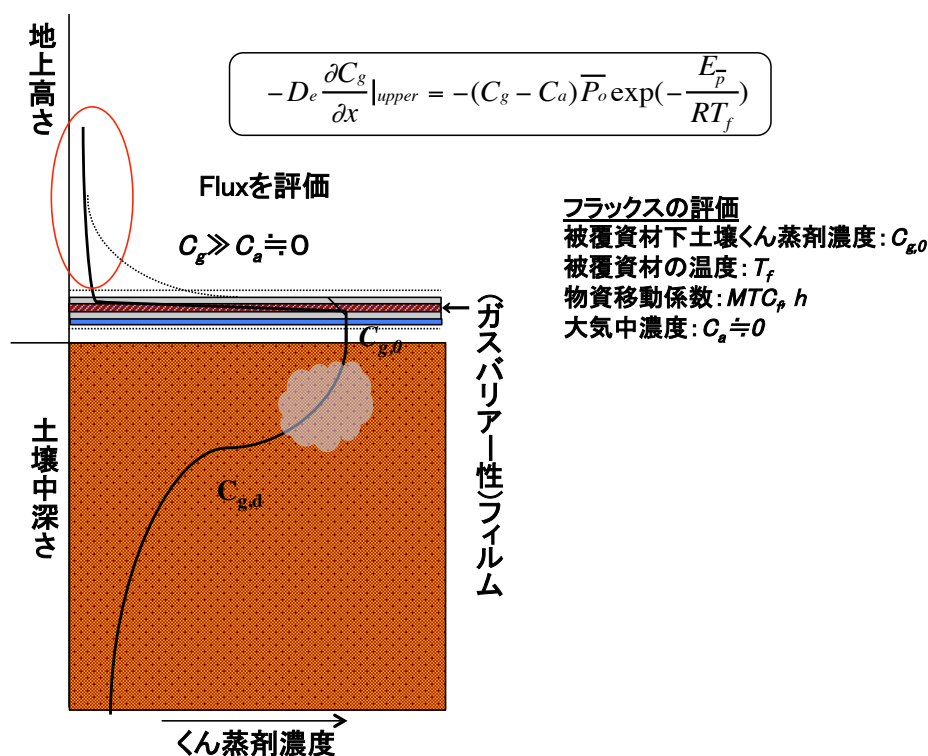
$$w = \rho_a \times \frac{V}{1000}$$

w :補正浮力(g)、 V :カップ容積(ここでは 50cm^3)で、恒温器内の温湿度環境はほぼ一定に保たれているので気圧の項のみ考慮して、

$$w = \frac{0.017424 * p}{273.15 + t_a}$$

となる。

大気への土壌くん蒸剤の被覆資材を透過・漏洩したフラックスの測定法は、従来はクローズドチャンバー法や流通式チャンバー法でサンプリングし、別途GC等により分析し評価していたが、労力的にも経済的にも負担が大きかった。そのため、被覆資材直下の気相中の土壌くん蒸剤濃度と被覆資材の温度を測定することにより物質移動係数の温度依存性により大気への移行フラックスを簡便に評価する方法を提案した(図(1)-3)。被覆資材直下の土壌くん蒸剤の濃度推移は、それ程早い動きをしないので時間分解能を相当程度緩和することが可能である。



図(1)-3 土壌くん蒸剤のフラックスの簡便な評価法

土壌くん蒸剤の大気への漏洩量や薬効のための土壌中濃度推移を推測するためのシミュレーションモデルにはHYDRUS2d/3dを用いて推算し、実測データを補完した。HYDRUS2d/3dは、USDA Salinity Laboratoryによって開発された土中水分・塩分・熱移動予測汎用プログラムである。こ

こでの土壤中x軸方向のくん蒸剤のフラックス J ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$)については空間濃度勾配に比例すると仮定して、以下の条件により土壌くん蒸剤の大気への移行フラックス J を評価した。

$$J = -a_v \tau_g D_g \frac{\partial C_g}{\partial x}$$

a_v : air-filled porosity ($\text{cm}^3 \text{ air cm}^{-3} \text{ bulk soil}$)

$$\tau_g = \frac{a_v^{1.5}}{\theta_s}$$

τ_g : gas-phase tortuosity (the Water Linear Reduction gas-phase tortuosity modelより)

θ_s : ここでは全空隙率を示している

D_g : the fumigant diffusion coefficient in air ($\text{cm}^2 \text{d}^{-1}$)

C_g : the fumigant gas-phase concentration ($\mu\text{g cm}^{-3}$)

全土壌くん蒸剤濃度を C_T と(aqueous+sorbed+gas, $\mu\text{g cm}^{-3} \text{ soil}$)とすると、平衡分配係数 R_g を用いて

$$C_g = \frac{C_T}{R_g}$$

$$R_g = \frac{\rho_b K_d}{K_h} + \frac{\theta}{K_h} + a_v$$

K_d : the linear equilibrium soil water distribution coefficient (mL g^{-1})

ρ_b : soil bulk density (g cm^{-3})

K_h : the dimensionless air-water partition coefficient

$$D_{eff} = \frac{K_h D_g (\theta_s - \theta)^{2.5}}{\theta [\rho_b K_d + \theta + (\theta_s - \theta) K_h]}$$

θ : soil water content ここで、 a_v と $\theta_s - \theta$ は同等である。

$$J = \frac{D_g}{d} [C_g(0) - C_g(d)]$$

$$= k_{MTC} [C_g(0) - C_g(d)]$$

$C_g(0)$: the solute gas-phase concentration at the soil surface

$C_g(d)$: the solute gas-phase concentration at the top of the equivalent boundary layer of thickness, d

k_{MTC} : a first-order mass transfer coefficient (cm d^{-1})

the effective mass transfer coefficientは、下記のように表した。

$$K_{MTC} = \frac{k_{MTC}}{R_g}$$

$$= \frac{K_h D_g}{d [\rho_b K_d + \theta + (\theta_s - \theta) K_h]}$$

また、土壌表面温度などは、正弦関数により時間で変化すると仮定するか、もしくは実測データをを用いた。

$$T(t) = T_0 + \Delta T \sin \left[\pi \left(2t - \frac{7}{12} \right) \right]$$

t : time (d)

T_0 : the average temperature

ΔT : 日内変動の振幅

拡散係数、大気-水分配係数、分解速度、境界層深さ d 等の温度依存性変数は、下記のArrhenius型の関係があるものとして用いた。

$$x_{i,T} = x_{i,r} \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$x_{i,T}$: 温度 T での拡散係数、大気-水分配係数、分解速度、境界層深さ d 等の値

$T_r = 273^\circ\text{C}$: 基準温度

気相の拡散活性化エネルギーは、SPARC D_g (SPARC Performs Automated Reasoning in Chemistry) によって、温度関数として評価を行った。土壤くん蒸剤の大気漏洩フラックスについて入力変数の感度解析を行い、漏洩防止管理技術に有効に役立たせることができるので、感度解析で検討を行った入力変数を表(1)-6に示す。不確実性の大きな変数、ガスバリアー性フィルムの物質移動係数 (K_{MTC} : mh^{-1})、土壤中分解速度 (k_1 : d^{-1})、土壤吸着係数 (K_0C : mLg^{-1}) の3つが土壤中の消失速度に重要な因子あった。

サブテーマ(3)から(5)で用いた被覆フィルムと土壤くん蒸剤の組み合わせにおける物質移動係数とその温度依存性、フィルム両面間の土壤くん蒸剤ガスの濃度差、ここでは被覆フィルム直上部の大気中濃度は被覆フィルム直下の気相中濃度に比較して十分に小さいと仮定し、さらに被覆フィルムの温度の推移の実測値から被覆フィルムを通しての大気への移行量を評価した。

サブテーマ(4)徳島県での慣行フィルム(農ポリ、黒色、0.03mm厚)(図(1)-4)を用いて行った際の大気への移行量の積算結果は、2014年3月実施分は処理量に対して187%(図(1)-5(A))、2014年4月実施分は225%(図(1)-5(B))の推算値になり、過剰評価となった。この原因については、サブテーマ(3)の千葉県やサブテーマ

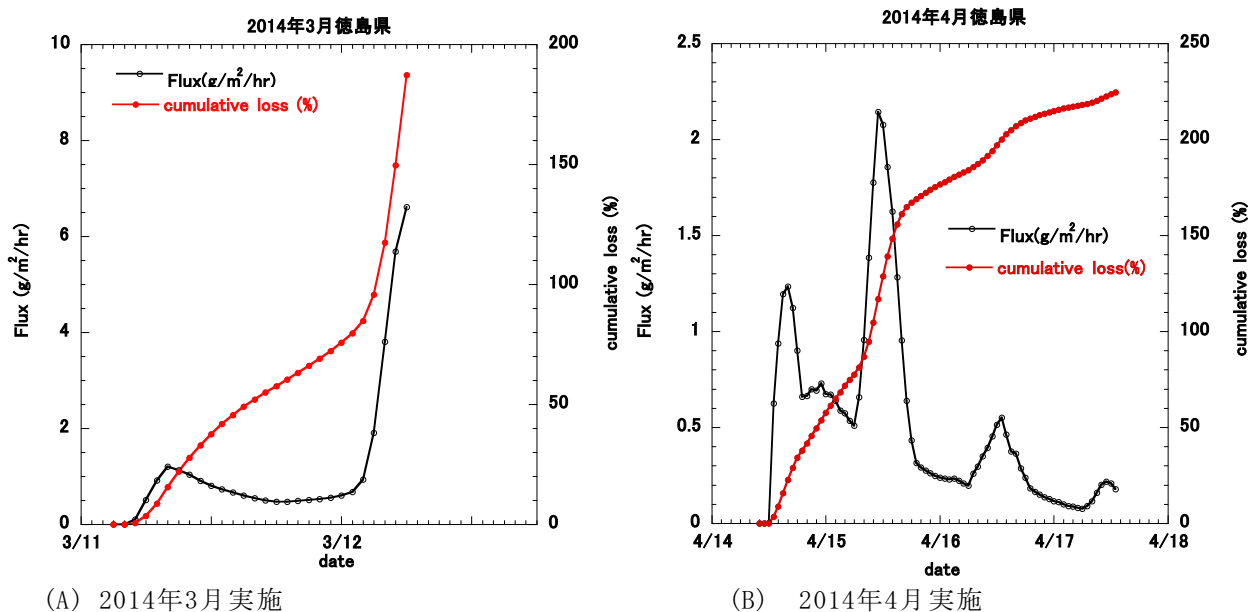
(5)の高知県の土壤くん蒸剤処理方法と大きく異なり、蒲鉾形の畦を作り土壤くん蒸処理を行っているため、畦頂点付近で被覆フィルム温度と被覆フィルム直下の気相中濃度の測定を行ったことにより過大評価となったと考えられる。そのため、畦頂点、南側側面、北側側面など、被覆フィルムの温度分布と被覆フィルム直下の気相中土壤くん蒸剤クロルピクリン濃度の評価を行い、温度分布と濃度分布に応じた大気への移行量評価が必要であった。



図(1)-4 徳島県の砂質土壌におけるサツマイモ栽培での土壤くん蒸実験
熱電対によりフィルム温度の測定
畝幅：75cm：畝50cm、通路25cm
薬剤：クロピク80(クロルピクリン80.0%)畦頂点に30cm間隔で3ml/穴処理
被覆資材：農ポリ0.3mm厚

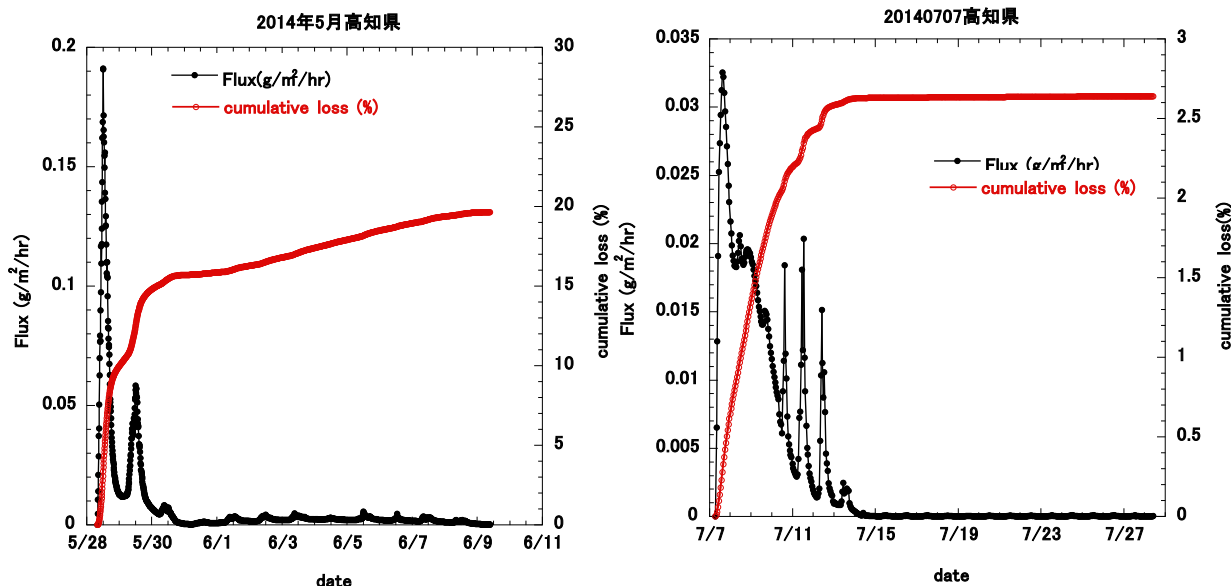
表(1)-6 土壌くん蒸剤の大気への漏洩フラックス評価のための感度解析に用いる入力変数

Variable	Description	medium	Range (min.-max.)
D_{eff}	effective diffusion coefficient		
K_{MTC}	surface mass transfer coefficient		
d (cm)	boundary layer thickness	425	50 - 800
dE_a (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	boundary layer activation energy	-40,000	-60,000 to -20,000
ΔT (°C)	daily temperature amplitude	12.5	0 - 50
D_g (cm ² d ⁻¹)	gas-phase diffusion coefficient	8,250	6,500 - 10,000
$D_g E_a$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	D_g activation energy	4,650	4,500 - 4,800
λ_w (cm)	longitudinal dispersively	10.5	1 - 20
D_w (cm ² d ⁻¹)	aqueous-phase diffusion coefficient	0.85	0.7 - 1.0
k_l (d ⁻¹)	degradation rate constant	0.36	0.03 - 0.69
$k_l E_a$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	k_l activation energy	52,500	40,000 - 65,000
K_h	air-water partition coefficient	0.15	0.05 - 0.25
$K_h E_a$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	K_h activation energy	30,000	20,000 - 40,000
K_d (mL g ⁻¹)	soil-water partition coefficient	0.206	0.0375 - 0.375
ρ_b (g cm ⁻³)	soil bulk density	1.54	1.28 - 1.80
θ_i (cm ³ cm ⁻³)	initial soil water content	0.13	0.06 - 0.20
θ_s (cm ³ cm ⁻³)	saturated soil water content	0.42	0.30 - 0.54



図(1)-5 サブテーマ (4) 徳島県でのクロルピクリン処理における被覆フィルムを通じた大気への移行フラックスと積算損失割合

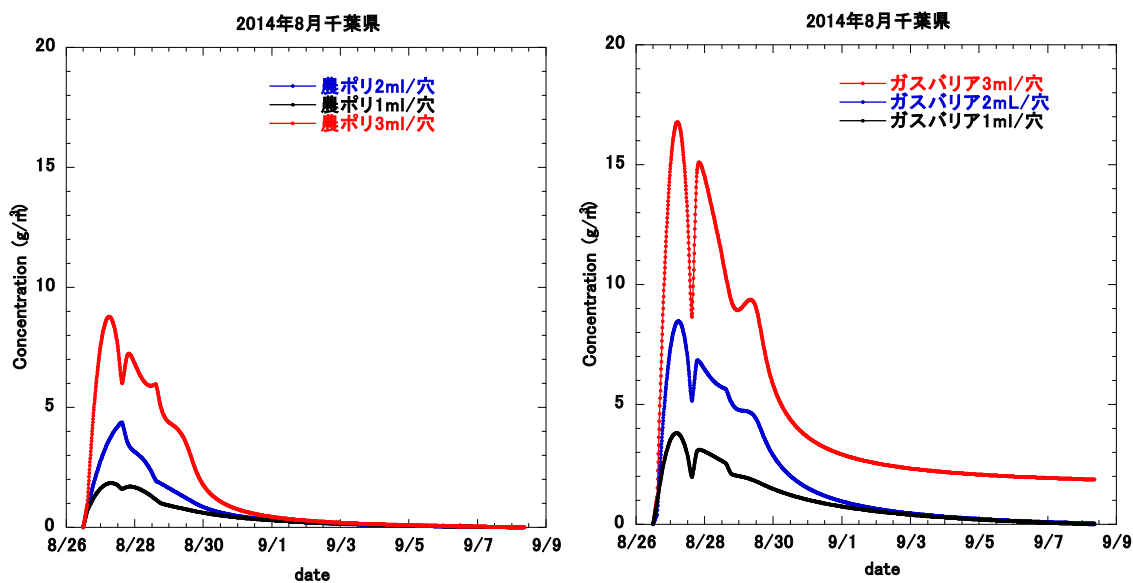
サブテーマ（5）の高知県で実施したキルパー処理による被覆フィルムを通したMITCの大气への移行フラックスと積算割合を図(1)-6に示す。2014年5月実施分は、慣行被覆フィルムの農ポリ0.05mm厚で被覆し、2014年7月実施分はガスバリアー性被覆フィルムのバリアースター0.05mm厚で被覆を行った。被覆フィルムを通した大气への移行量の積算結果は、慣行フィルムの場合には19.6%（図(1)-6(A)）、ガスバリアー性フィルムの場合には2.6%（図(1)-6(B)）と推算された。



(A) 農ポリ0.05mm厚

(B) ガスバリアー性フィルム（バリアースター）

図(1)-6 サブテーマ（5）高知県でのキルパー処理における被覆フィルムを通したMITCの大气への移行フラックスと積算損失割合、キルパー（カーバムナトリウム塩 30.0%）60L/10a処理

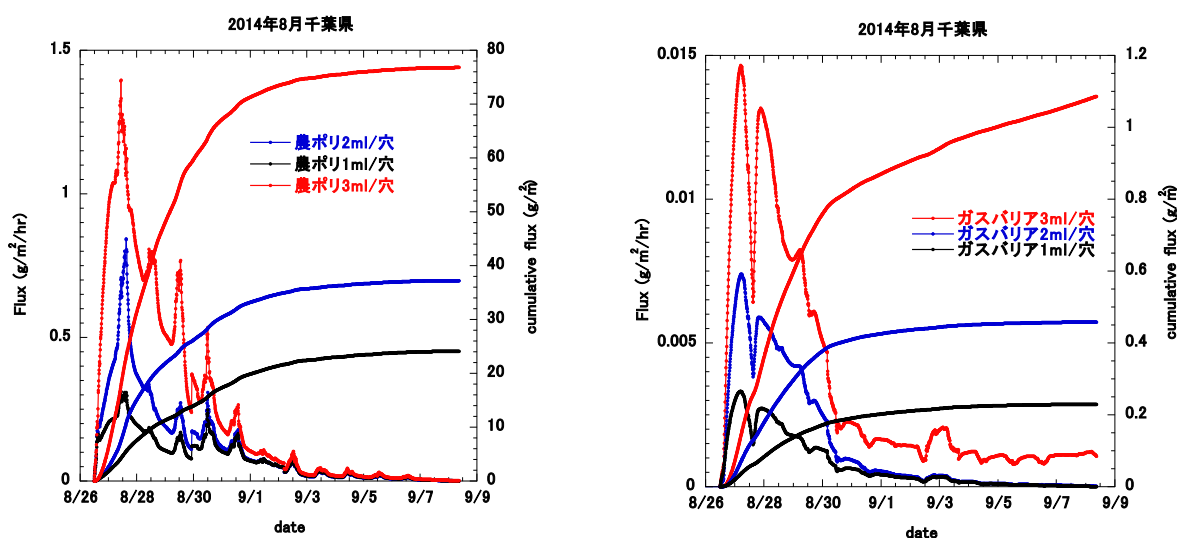


(A) 農ポリ0.02mm厚

(B) ガスバリアー性フィルム（ハイバリアー）

図(1)-7 サブテーマ（3）千葉県でのクロルピクリン処理における被覆フィルム直下気中クロルピクリン濃度の推移

サブテーマ（3）の千葉県で実施したクロルピクリン処理による慣行の農ポリフィルム0.02mm厚とガスバリアー性フィルム（ハイバリアー）を用いて、異なる処理量、1穴当たり1mL、2mL、3mLでの被覆フィルム直下気相中のクロルピクリン濃度の推移を図(1)-7に示し、被覆フィルムを通じた大気への移行フラックスと積算放出量を図(1)-8に示す。被覆フィルム直下のクロルピクリン濃度の推移は、ガスバリアー性フィルムで高く推移し、積算結果はほぼ100分の1に抑制できた。



(A) 農ポリ0.02mm厚

(B) ガスバリアー性フィルム(ハイバリアー)

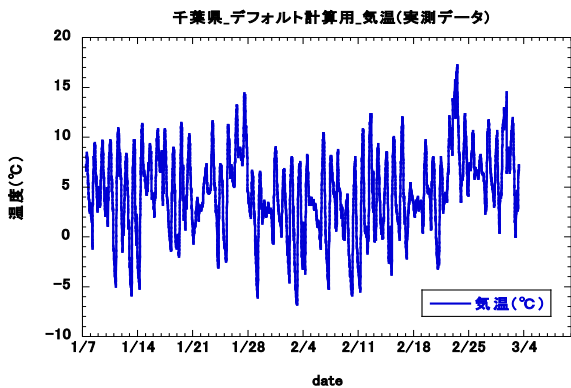
図(1)-8 サブテーマ（3）千葉県クロルピクリン処理における被覆フィルムを通じた大気への移行フラックスと積算損失割合

土壌くん蒸剤の大気への漏洩量や薬効を評価するためHYDRUS2d/3dを用いて土壌中濃度推移を推測、補完し、（3）千葉県、（4）徳島県、（5）高知県での各くん蒸条件における標準的な土壌中（被覆フィルム直下）の土壌くん蒸剤濃度推移と大気への移行速度を推算し、その結果を以下に示す。それぞれの地域の土壌くん蒸の標準シナリオは、表(1)-7、表(1)-8、表(1)-9に示す。

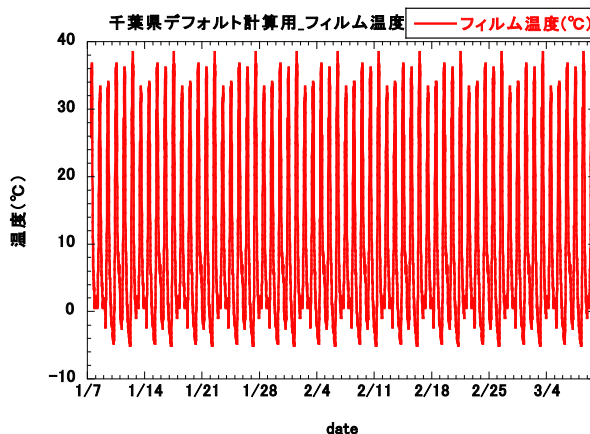
千葉県での事例：

表(1)-7 土壌くん蒸剤大気漏洩量評価の標準シナリオ：千葉県黒ボク土露地スイカ

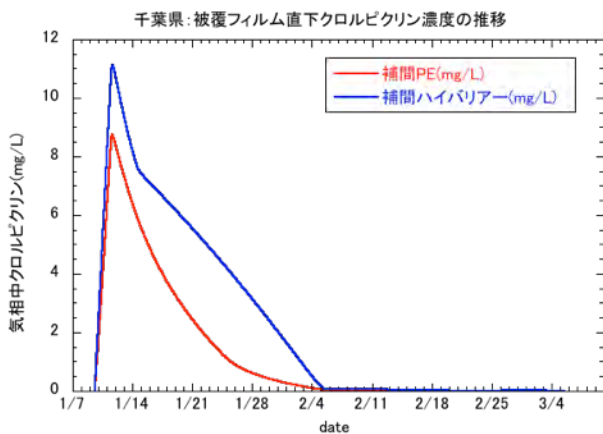
	対象地域	千葉県富里市	*単剤の場合	
	対象作物	スイカ	クロルピクリン:chloropicrin 99.5%	
	対象ガス	CP, D-D	テロン:1,3-dichloropropene 97.0%	
	対象時期	1月	*混合剤の場合には下記の内容により比例計算	
	対象時期における平均気温(°C)	3.3	ソイリン,三井ソイリン(クロルピクリン41.5%、1,3-ジクロロプロペン54.5%)	
	対象時期における平均湿度(%)	69.4	ダブルストッパー, カヤクダブルストッパー(クロルピクリン35.0%、1,3-ジクロロプロペン60.0%)	
			クロルピクリン比重:1.657(20°C)	
			1,3-dichloropropene比重:1.2205	
No.	メニュー	ケース	設定	備考
1	被覆資材の比較	ポリ(デフォルト)	セキスイ化成透明マルチ厚さ0.03mm	・色、厚みはポリに準拠、バリアースター0.05mm、
2		バリア	バリアスター、ハイバリアー	
3	環境条件の変化	土壌体積含水率	平均値	
4		土壌体積含水率	乾燥時	
5		土壌体積含水率	湿潤時	



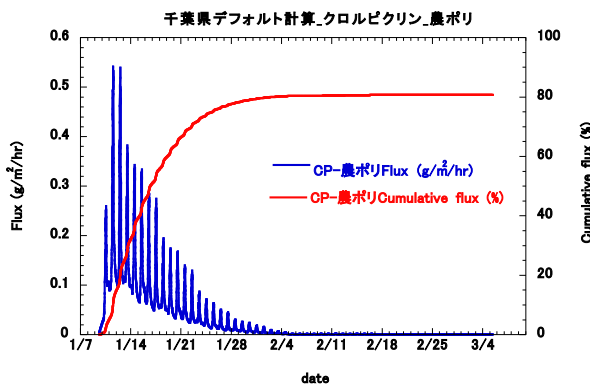
図(1)-9 千葉県での標準シナリオでの気温の推移



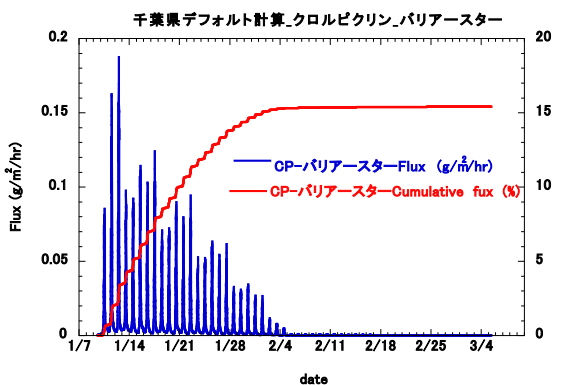
図(1)-10 千葉県での標準シナリオでのフィルム



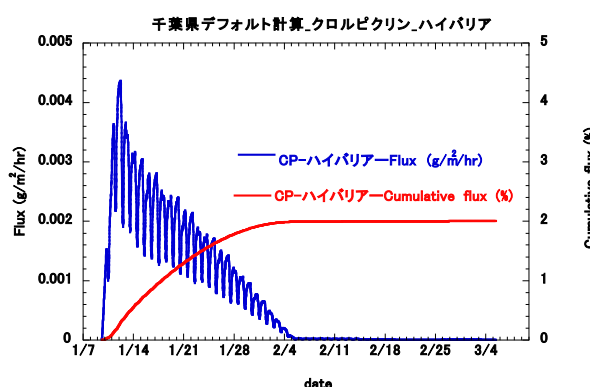
図(1)-11 千葉県での標準シナリオでの被覆フィルム直下気中土壌くん蒸剤クロルピクリン濃度の推移



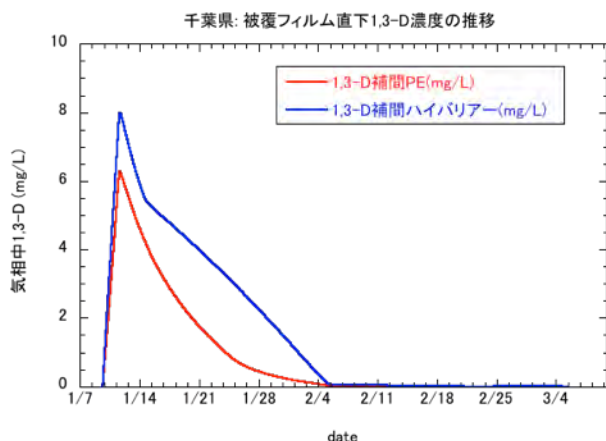
図(1)-12 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量: 農ポリ



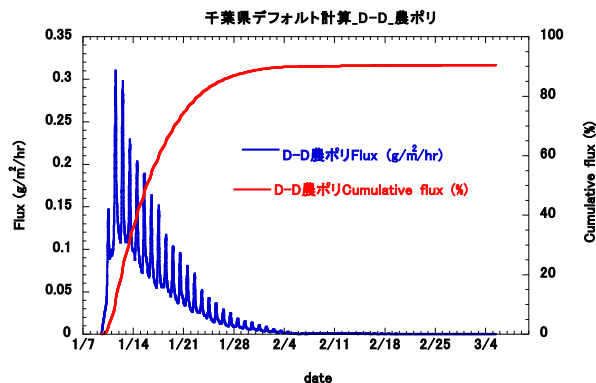
図(1)-13 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量: バリアースター®



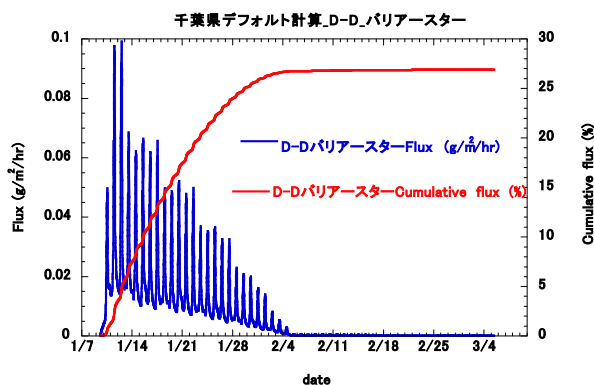
図(1)-14 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量: ハイバリアー®



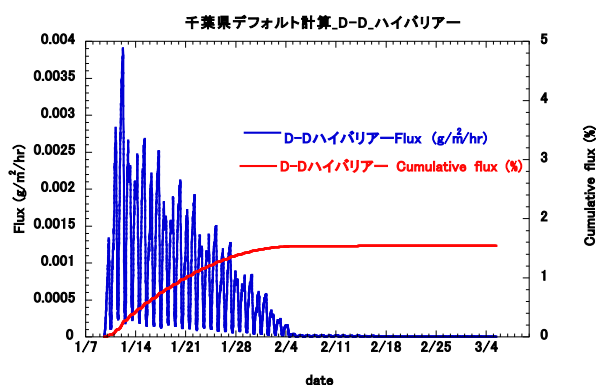
図(1)-15 千葉県での標準シナリオでの被覆フィルム直下気中土壌くん蒸剤1,3-D濃度の推移



図(1)-16 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：農ポリ



図(1)-17 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：バリアスター®



図(1)-18 千葉県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：ハイバリアー®

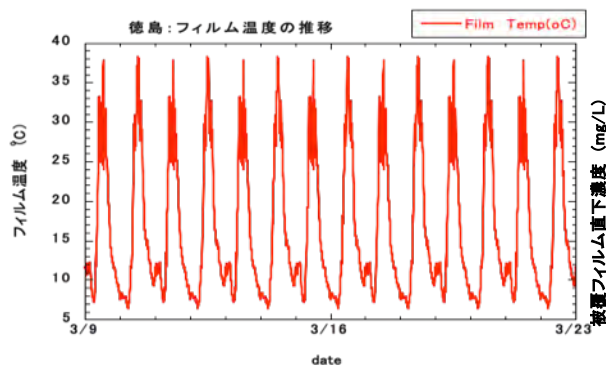
本結果、図(1)-8 から図(1)-17 を用いて、千葉県での標準的な条件下での大気中土壌くん蒸剤の濃度、すなわち土壌くん蒸剤処理周辺ほ場近傍の場合にはフラックスを用いて、また、地域全体の濃度を評価する場合には積算放出割合を用いて、シミュレーションモデルによる評価が可能となる。また、ガスバリアー性フィルムを用いて大気への漏洩量低減化を実施した場合など、その実施割合や近傍の条件等により応用性のある評価が可能となる。

同様に、徳島県の場合には図(1)-18 から図(1)-21 を用いて、高知県の場合には図(1)-23 から図(1)-27 を用いて同様に大気経由の曝露評価が可能となる。

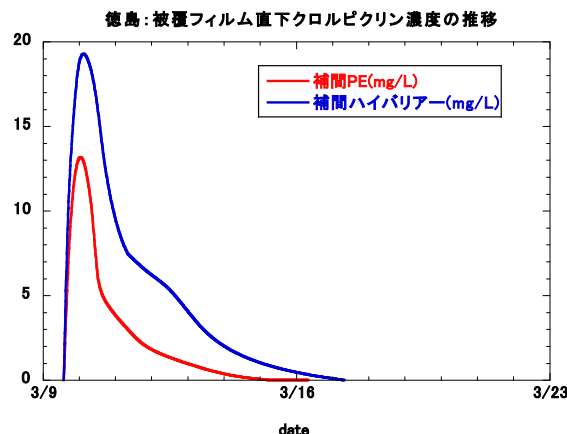
徳島県での事例

表(1)-8 土壌くん蒸剤大気：漏洩量評価の標準シナリオ：徳島県砂質土壌露地サツマイモ

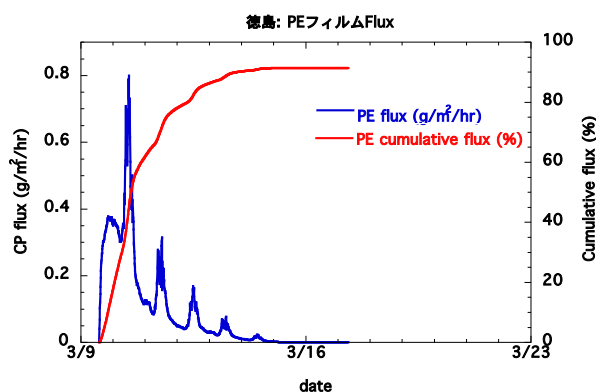
	対象地域	徳島県鳴門市		
	対象作物	サツマイモ		
	対象ガス	CP		
	対象時期	3月		
	対象時期における平均気温(°C)	9.7		
	対象時期における平均湿度(%)	61.8		
No.	メニュー	ケース	設定	備考
1	被覆資材の比較	ポリ(デフォルト)	0.02mmの黒色ポリエチレン	
2		ポリ・厚め	0.03mmの黒色ポリエチレン	・厚み0.03mmは仮
3		バリア	ハイバリアー	・色、厚みはポリに準拠0.02mm
4	処理量の低減	バリア	処理量を半分にする	・処理間隔を広げたと仮定し、処理量を半分に設定 ・被覆資材はNo.3と同一



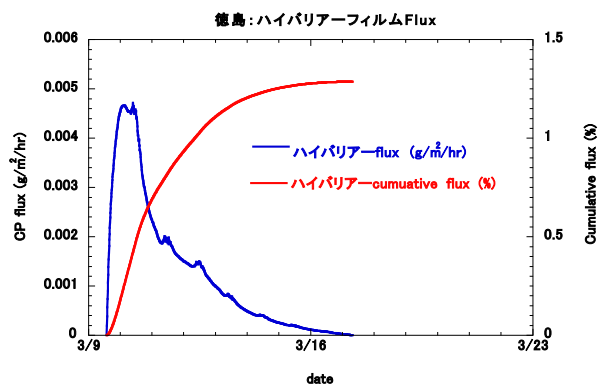
図(1)-19 徳島県での標準シナリオでのフィルム温度の推移



図(1)-20 徳島県での標準シナリオでの被覆フィルム直下気中土壌くん蒸剤クロロピクリン濃度の推移



図(1)-21 徳島県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：農ポリ



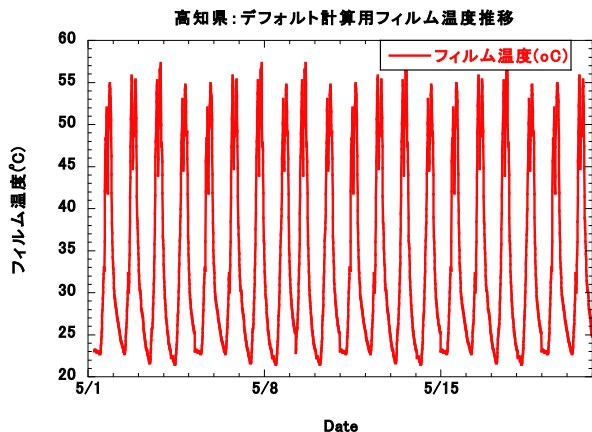
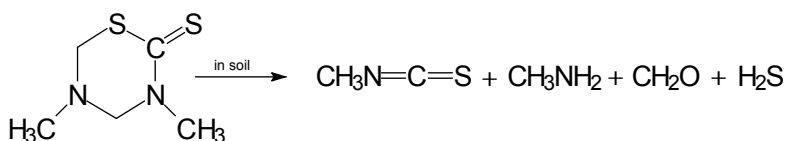
図(1)-22 徳島県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：ハイバリアー®

高知県での事例

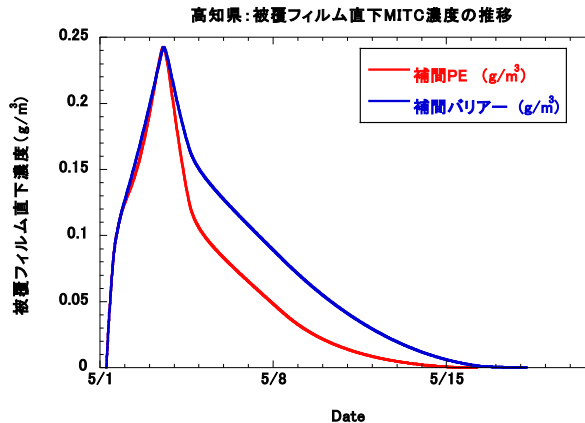
表(1)-9 土壌くん蒸剤大気漏洩量評価の標準シナリオ：高知県灰色低地度施設ニラ

	対象地域	高知県香南市		
	対象作物	ニラ		
	対象ガス	MITC		
	対象時期	5月		
	対象時期における平均気温(°C)	19.2		
	対象時期における平均湿度(%)	67.4		
	CSで実施予定のケース			
No.	メニュー	ケース	設定	備考
1	被覆資材の比較	ポリ(デフォルト)	ポリエチレンフィルム厚さ0.05mm	
2		ポリ2	ポリエチレンフィルム厚さ0.03mm	
3		バリア1	ハイバリアー0.02mm	
4		バリア2	バリアスター0.05mm	

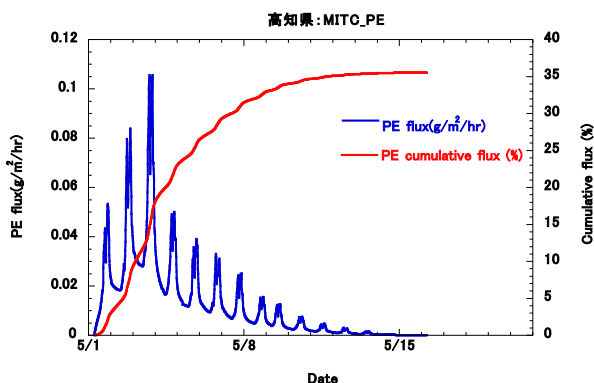
バスアミド微粒剤：ダゾメット98.0%、処理量30kg/10a(30g/m²)



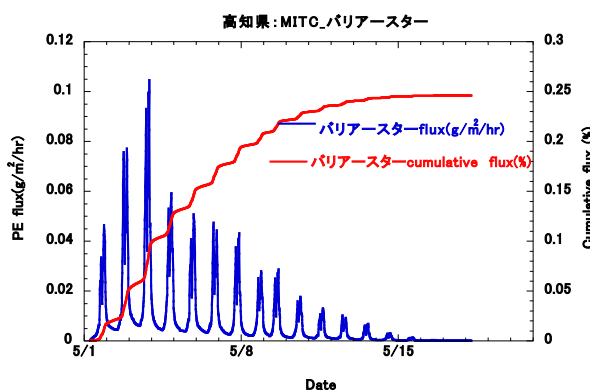
図(1)-23 高知県での標準シナリオでのフィルム温度の推移



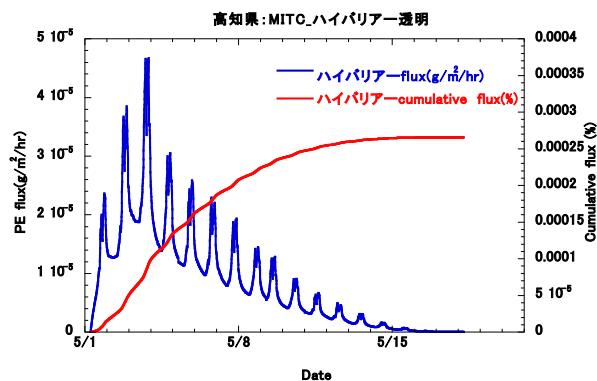
図(1)-24 高知県での標準シナリオでの被覆フィルム直下気中土壌くん蒸剤MITC濃度の推移



図(1)-25 高知県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：農ポリ



図(1)-26 高知県での標準シナリオでの大気への移行フラックスの推移と積算移行量：バリアスター®



図(1)-27 高知県での標準シナリオでの大気
への移行フラックスの推移と積算移行量:
ハイバリアー®

土壌中に残留する土壤くん蒸剤の積極的な分解除去技術として、チオ硫酸塩やチオ尿素による求核置換反応を応用した技術の適用を検討した。チオ硫酸塩やチオ尿素と土壤くん蒸剤との組合せによる分解消失特性を評価するために設計した簡易な実験系は下記の通りである。125ml容褐色バイアルビンを用いて、土壤くん蒸剤を1.0mMとなるよう100mlの既知濃度のチオ硫酸塩溶液（0、1.0、2.0、4.0、8.0mM）に添加後、ミニナートバルブでキャップし、20℃の恒温槽中で保持した。経時的（2、4、8、24、48、96h）に、水溶液0.5mlをサンプリングし、予め酢酸エチル5.0mlと硫酸ナトリウム3.0gを封入した密閉バイアルビンに注入後、酢酸エチル相をGCにより分析する方法である。求核置換反応（ SN_2 ）により土壤くん蒸剤は消失するので、土壤くん蒸剤の1次分解消失速度を k_f とすると、

$$\text{fumigant disappearance} = k_f[F]$$

水溶液中に残存する土壤くん蒸剤濃度を[F]、2次反応速度をkとすると、

$$\text{reaction rate} = k[F][S_2O_3^{2-}]$$

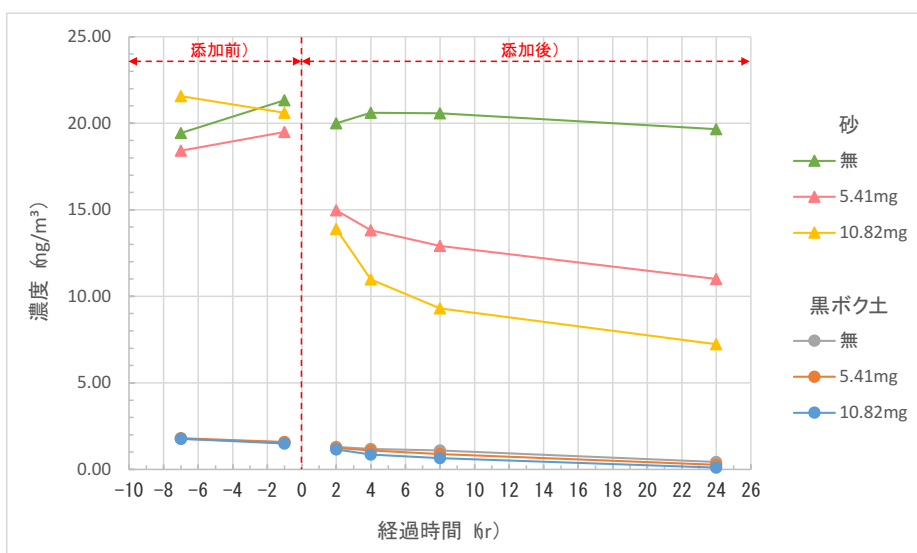
で表す。

チオ硫酸アンモニウム（ATS）を用いた事例を表(1)-10に示す。純水中の半減期についてはいずれも8倍等量の条件下で、1,3-Dの場合には約30倍、CPの場合には56倍、MeBrの場合には約630倍、MeIの場合には約5,200倍に分解速度が加速化されていた。黒ボク土と砂壤土を用いて室内実験を行うことで、現場適応性の可否についての基礎的情報を検討した結果を示す（図(1)-28-1、図(1)-28-2）。チオ硫酸アンモニウムは、既に肥料としても用いられており容易に使用が可能であるが、土壤くん蒸剤の分解には残留土壤くん蒸剤に対して等量以上が必要であり、至適量を評価するには、土壤くん蒸剤の残留量レベルを評価する必要がある。

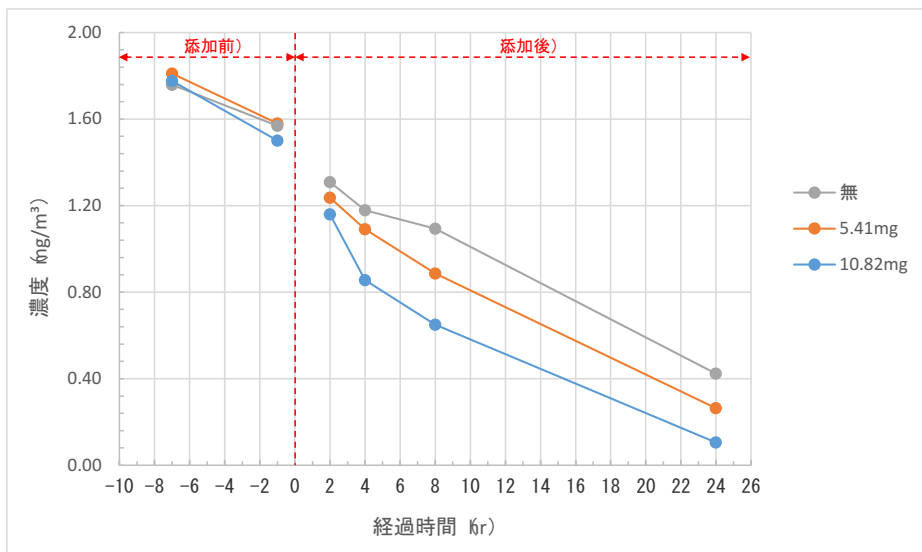
試験対象のチオ硫酸塩（ATS、アンモニウム塩）を分解除去資材として最も有望な資材として選択し、分解除去に必要な資材量、分解除去速度（または分解除去期間）を検討し、大まかな最適化を図った（図(1)-29）。黒ボク土と砂壤土を用いて、室内実験を行うことで、現場適応性の可否についての基礎的情報を検討した結果、分解消失技術の適用に関しては、残留クロルピクリンの数倍モル等量のATSが必要であり、黒ボク土では砂壤土の数倍のATSが必要であることが明らかになった。

表(1)-10 チオ硫酸アンモニウム (ATS) を用いた各種くん蒸剤の純水中での分解促進評価

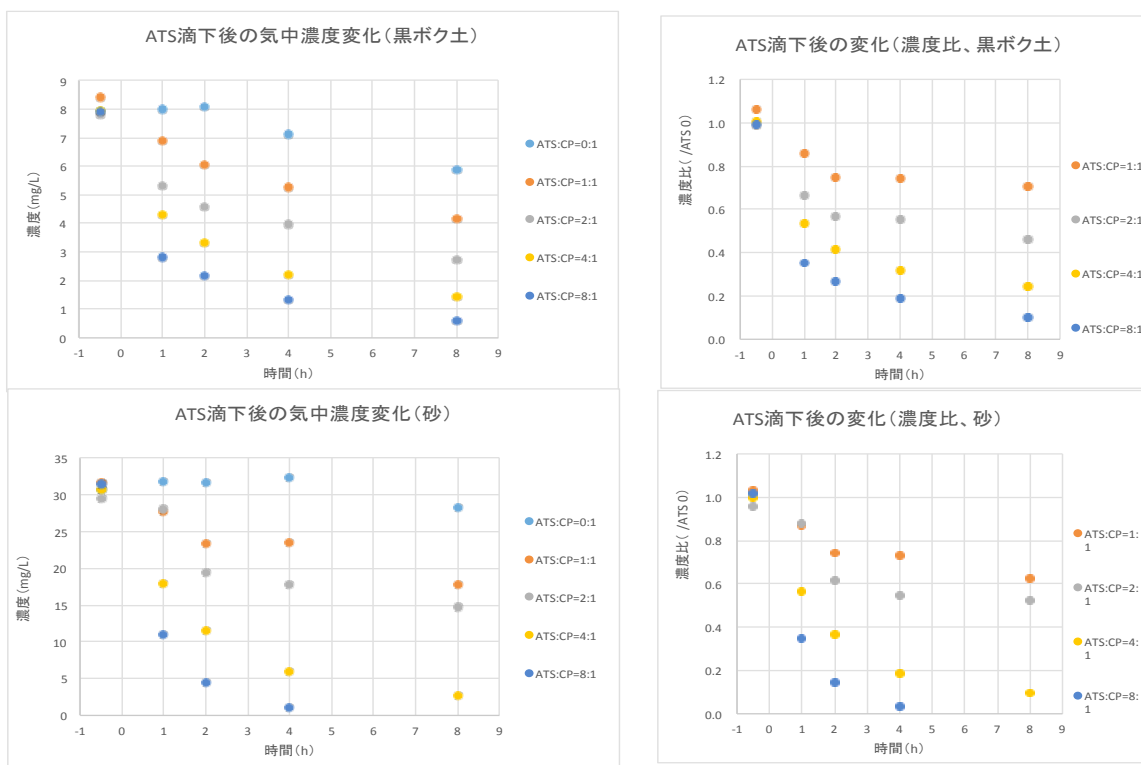
	ATS初期濃度 (mM)	1次消失速度 k_r (h^{-1})	half-life $t_{1/2}$ (h)	r
1,3-dichloropropene (1,3-D)	0.0	2.37×10^{-3}	292	0.99
	1.0	0.016	43.9	0.98
	2.0	0.027	26.2	0.97
	4.0	0.035	19.7	0.94
	8.0	0.067	10.4	0.94
chloropicrin (CP)	0.0	3.45×10^{-4}	2009	0.31
	1.0	6.09×10^{-3}	114	0.92
	2.0	0.019	37.3	0.93
	4.0	0.023	30.1	0.86
	8.0	0.019	35.7	0.78
methyl bromide (MeBr)	0.0	9.19×10^{-4}	754	0.55
	1.0	0.021	32.4	0.96
	2.0	0.103	6.7	1.00
	4.0	0.264	2.6	1.00
	8.0	0.554	1.2	1.00
methyl iodide (MeI)	0.0	9.56×10^{-5}	7250	0.43
	1.0	0.018	37.7	0.95
	2.0	0.082	8.5	0.99
	4.0	0.225	3.1	0.98
	8.0	0.487	1.4	0.99
methyl isothiocyanate (MITC)	0.0			
	1.0			
	2.0			
	4.0			
	8.0			



図(1)-28-1 チオ硫酸アンモニウムの添加による分解促進

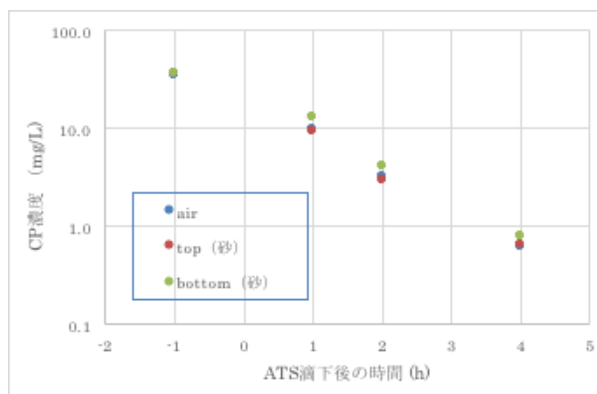


図(1)-28-2 チオ硫酸アンモニウムの添加による分解促進 (図(1)-28-1の黒ボク土を拡大表示)

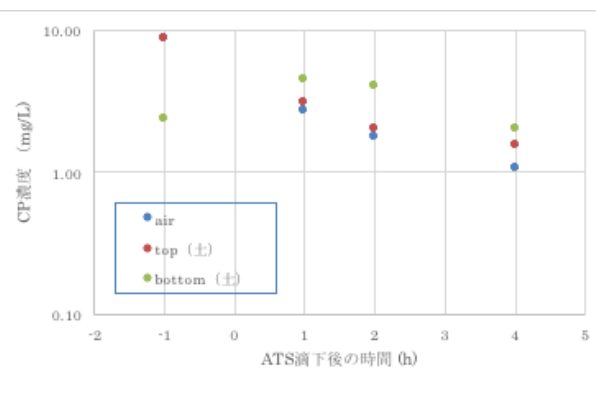


図(1)-29 チオ硫酸アンモニウム (ATS) を用いたクロルピクリンの分解促進実験の最適化事例

標準的な処理方法により最もクロルピクリンと1,3-Dが残留しているクロルピクリン処理直後の濃度を想定し、黒ボク土と砂質土壌を用いて分解促進実験を行った。試験系は、100ml容の褐色バイアルビンを用いて、サンプリング位置を上部空気層、土壌表面層、バイアル底部からサンプリングした。ATSは土壌表層に8倍等量の処理を行った結果を図(1)-30と図(1)-31に示す。以上の結果などにより、残留土壌くん蒸剤、クロルピクリン、1,3-Dを4時間で1/100の濃度に低減化するのに必要なATSの量の評価を行った。



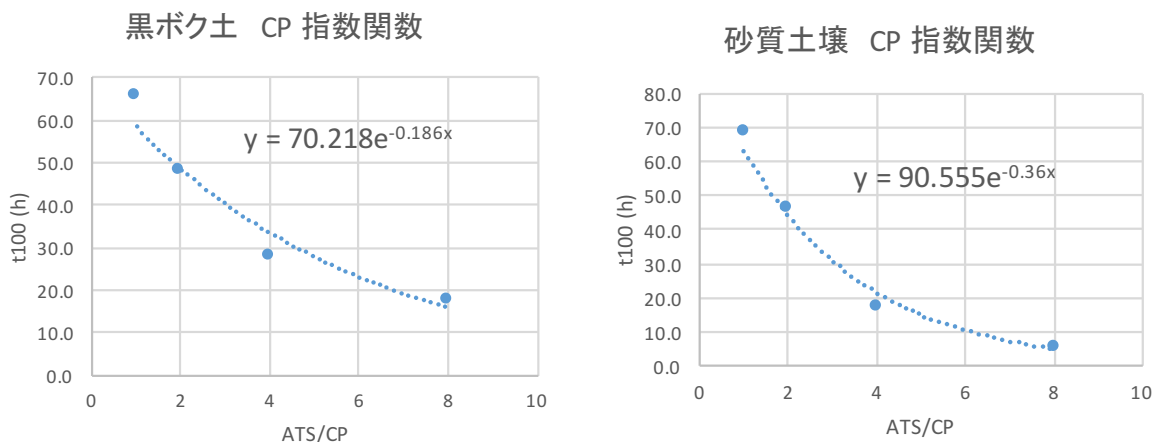
図(1)-30 砂質土壌100g、ATS土壌表面処理後の気相中クロルピクリン濃度変化



図(1)-31 黒ボク土壌100g、ATS土壌表面処理後の気相中クロルピクリン濃度変化

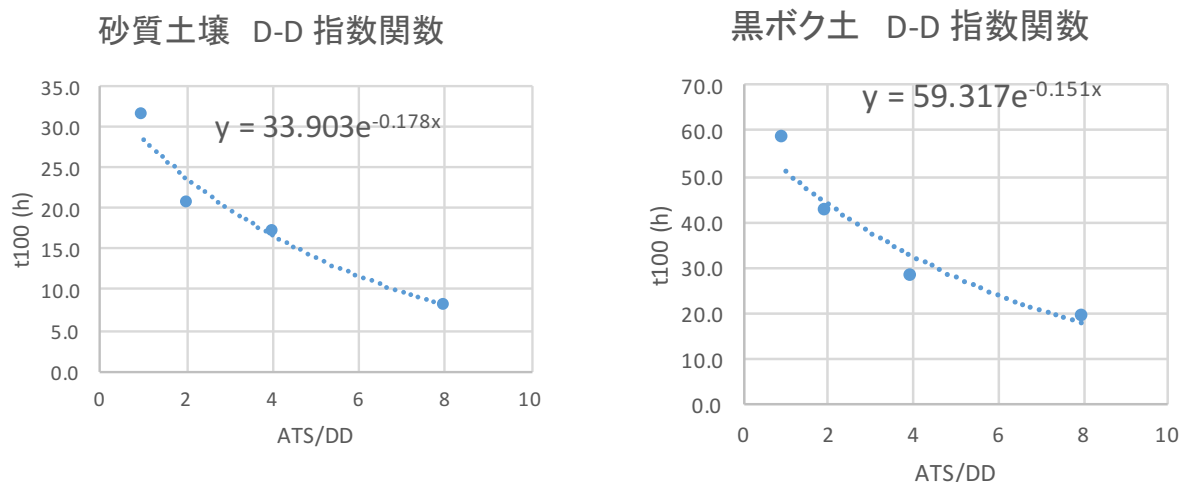
残留土壌くん蒸剤、クロルピクリン、1,3-Dを4時間で1/100の濃度に低減化するのに必要なATSの量の評価を行った結果は、黒ボク土、砂質土壌の各々場合に、残留クロルピクリン量の15倍量、9倍量のATSが必要であるとの評価結果となった(図(1)-32)。また、1,3-Dについては、黒ボク土、砂質土壌の各々場合に、残留1,3-D量の12倍量、18倍量のATSが必要であるとの評価結果となった(図(1)-33)。以上の結果より、日本の種々の条件下、特に黒ボク土の場合にはATSによる分解促進技術は現実的な手法では無く、ガスバリアー性フィルムを用いた場合には可能な限り被覆期間を延ばすことが重要であることが分かった。

クロルピクリンの場合



図(1)-32 クロルピクリン濃度を4時間で1/Xにするために必要なクロルピクリンに対するATSのモル比

1.3-Dの場合



図(1)-33 1,3-D濃度を4時間で1/Xにするために必要なクロロピクリンに対するATSのモル比

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで土壌くん蒸剤の大気への移行フラックスの測定・評価法など経済的にも労力的にも非常に負担が大きかったが、それらを軽減、緩和する方法が確立できた。このフラックスの推算評価に基づき、各評価対象地域の土壌くん蒸処理圃場周辺での短期間、もしくは園芸地域における長期間での標準的な土壌くん蒸処理条件での大気中土壌くん蒸剤の濃度の評価が可能になった。シミュレーションモデルにより各地域の土壌くん蒸剤処理条件下における土壌くん蒸剤の大気中の動態把握、また、削減技術を適用した場合の低減効果の評価（見える化）が可能となった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

東京農業大学で実施された「平成25年度農薬部会第93回セミナー」において、大気経由の人健康影響に関する事業の紹介の中で、環境省 水・大気環境局 土壌環境課 農薬環境管理室へ本研究課題についての資料を提供するなど貢献した。また、土壌くん蒸剤の諸外国における行政的管理措置に関する情報を収集し、本研究成果で得られた日本での現状と比較し、環境省と農林水産省の関連部局に提供した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

科学的知見に基づいて、実施可能な土壌くん蒸剤の処理量削減程度やガスバリアー性フィルム等の大気漏洩量低減化技術の適用による土壌くん蒸剤の大気中土壌くん蒸剤濃度、すなわち曝露濃度の把握や濃度管理が可能となったため、行政的な管理措置の策定や対策の優先度の決定が可能となる。また、シミュレーションモデルにより各地域の土壌くん蒸剤処理条件下にお

ける土壌くん蒸剤の大気中濃度の実態評価、また、削減技術を適用した場合の低減効果の評価（見える化）が可能となったため、技術指導の根拠とすることが可能である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況（※別添報告書作成要領参照）

（1）誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) 野村誠、市原勝、小原裕三：高知県農業技術センター研究報告，25，5-10(2016)
「大気中メチルイソチオシアネートの簡易分析法の検討」

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

（2）口頭発表（学会等）

- 1) Y. Kobara, N. Momma and E. Watanabe, 2013 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, USA (2013)
”Regional Scale Evaluation of Atmospheric Fumigants in the Kanto and Shikoku (Japan)”
- 2) N. Momma, Y. Kobara and R. Sato, 2013 Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, San Diego, USA (2013)
“Effect of Soil Disinfestation Techniques on Soil Suppressiveness”
- 3) 米本謙悟・田中昭人・三宅圭・村井恒治・小原裕三：九州病害虫研究会第87回研究発表会（2014）
「土壌くん蒸剤の広域大気中濃度の初期評価の試み」
- 4) 小原裕三、渡辺栄喜、門馬法明：日本農薬学会第39回大会（2014）
「土壌くん蒸剤の広域大気中濃度の初期評価の試み」
- 5) 山本幸洋、原田浩司、横山とも子、武田 藍、小原裕三：日本農薬学会第39回大会（2014）
「難透過性フィルム被覆下における黒ボク土気相中の土壌くん蒸剤濃度」
- 6) 野村誠、市原勝、小原裕三：日本農薬学会第39回大会（2014）
「土壌くん蒸剤周辺でのMITC暴露濃度評価法の検討（1）-捕集、前処理方法の最適化-」
- 7) 市原勝、野村誠、小原裕三：日本農薬学会第39回大会（2014）
「土壌くん蒸剤周辺でのMITC暴露濃度評価法の検討（2）-捕集、前処理方法の最適化」
- 8) 三宅圭、田中昭人、小原裕三、中島典行、大久保潤：日本農薬学会第39回大会（2014）
「農業用マルチフィルムの土壌くん蒸剤クロルピクリン透過速度の評価」
- 9) 小原裕三、渡辺栄喜、中島典行、大久保潤、門馬法明：第23回環境化学討論会(2014)
「土壌くん蒸剤の大気放出量低減化技術の適用と大気中濃度への反映について」

- 10) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：日本植物病理学会（2014）
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリン剤畦内拡散とサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 11) 三宅圭、田中昭人、米本謙悟、中島典行、小原裕三：日本砂丘学会（2014）
「土壌くん蒸剤クロルピクリンの水中および砂質土壌中での分解評価」
- 12) Yuso Kobara, Noriyuki Nakajima: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Florida, USA (2014)
“DEVELOPMENT AND PENETRATION OF GAS-BARRIER FILMS FOR JAPANESE HORTICULTURE”
- 13) Noriaki Momma, Yuso Kobara: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Florida, USA (2014)
“DEVELOPMENT OF A NEW SOIL DISINFESTATION WHICH WORKS UNDER LOW TEMPERATURE.”
- 14) 野村誠、市原勝、小原裕三：第37回農薬残留分析研究（2014）
「大気中MITCの捕集法の検討（第2報）」
- 15) 野村誠、市原勝、小原裕三：第32回農薬環境科学研究会（2014）
「ガスバリアー性被覆資材による土壌くん蒸剤MITCの環境負荷低減効果の検討」
- 16) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：九州病害虫研究会（2015）
「ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリンの畦内濃度とサツマイモ立枯病に対する防除効果の範囲」
- 17) 野村誠、市原勝、小原裕三：日本農薬学会第40回大会（2015）
「ガスバリアー性被覆資材による土壌くん蒸剤 MITC の大気環境負荷低減効果の実証」
- 18) 山本幸洋、原田浩司、武田藍、國友映理子、塩見崇史、小原裕三：日本農薬学会第40回大会（2015）
「黒ボク土におけるガスバリアー性フィルム被覆による土壌くん蒸剤の大気中濃度低減効果」
- 19) 中島典行、小原裕三：日本農薬学会第40回大会（2015）
「カップ法によるガスバリアー性フィルムの土壌くん蒸ガス透過の性能評価」
- 20) 武田 藍、國友映理子、山本幸洋、原田 浩司、小原 裕三：第59回日本応用動物昆虫学会大会（2015）「黒ボク土におけるクロルピクリン処理時のガスバリアー性フィルム被覆によるサツマイモネコブセンチュウ防除効果の改善」
- 21) 米本謙悟、田中昭人、三宅圭、村井恒治、小原裕三：日本植物病理学会（2015）
「ガスバリアー性フィルムを用いたサツマイモ立枯病に対するクロルピクリン処理間隔の限界と防除効果」
- 22) Yuso Kobara, Makoto Nomura, Masaru Ichihara, Noriyuki Nakajima: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, USA (2015)
“ESTIMATION OF EMISSIONS FLUXES FROM FUMIGATED FIELDS FOR ATMOSPHERIC SIMULATIONS”
- 23) Noriaki Momma, Yuso Kobara: Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, USA, 2015
“FUNGICIDAL ACTIVITY OF SOIL FUMIGANTS AND ANAEROBIC SOIL DISINFESTATION UNDER LOW TEMPERATURE.”

- 24) 國友映理子、武田 藍、山本幸洋、原田浩司、小原裕三、横山とも子：平成27年度日本植物病理学会関東部会（2015）
「黒ボク土露地畑におけるガスバリア性フィルム適用によるクロルピクリン処理量削減の可能性」
- 25) 市原 勝、野村 誠、小原裕三：第33回農薬環境科学研究会・第38回農薬残留分析研究会合同シンポジウム（2015）
「ガスバリアー性能の異なる被覆フィルムを適用したダゾメット剤処理圃場周辺環境中でのMITCモニタリング」
- 26) 野村 誠、市原 勝、小原裕三：第35回農薬製剤・施用法シンポジウム（2015）
「ガスバリアー性フィルムによるMITCの放出抑制効果の検討－製剤型・施用法の違いによる被覆フィルム直下気相中濃度の差－」
- 27) 米本謙悟、田中昭人、大黒香奈美、村井恒治、小原裕三：九州病害虫研究会第89回研究発表会（2016）
「ガスバリアー性フィルムを用いたクロルピクリン処理の最適化とサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 28) 田中昭人、米本謙悟、村井恒治、大黒香奈美、小原裕三、塩見崇史：平成27年度植物防疫関係試験研究発表会（2016）
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリンの大気中への揮散抑制効果」
- 29) 米本謙悟、田中昭人、大黒香奈美、村井恒治、小原裕三：平成27年度植物防疫関係試験研究発表会（2016）
「ガスバリアー性フィルムを利用したクロルピクリンによるサツマイモ立枯病に対する防除効果」
- 30) 山本幸洋、原田浩司、武田 藍、國友映理子、塩見崇史、小原裕三：日本農薬学会第41回大会（2016）
「黒ボク土露地畑における土壌くん蒸時の大気中くん蒸剤濃度の分布と推移」
- 31) 小原裕三、中島典行、山本幸洋、原田浩司、田中昭人、三宅圭、市原勝、野村誠：日本農薬学会第41回大会（2016）
「標準的なシナリオ条件下での土壌くん蒸剤の大気移行フラックスの評価」
- 32) 野村 誠、市原 勝、小原裕三：日本農薬学会第41回大会（2016）
「室内試験による土壌くん蒸剤(カーバムナトリウム塩・ダゾメット)処理時のガスバリアー性フィルム直下気相中MITC濃度減衰期(DT₅₀、DT₉₀)の簡易推定」
- 33) 中島典行、小原裕三：日本農薬学会第41回大会（2016）
「チオ硫酸アンモニウム(ATS)を用いたクロルピクリン及び1,3-ジクロロプロペンの化学的分解技術の適用評価」
- 34) 小原裕三、中島典行、山本幸洋、原田浩司、田中昭人、三宅圭、市原勝、野村誠：第24回環境化学討論会（2016）
「土壌くん蒸剤の大気中濃度評価のための大気移行フラックスの変動要因について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 「ガスバリアー性フィルムによる土壌くん蒸剤のリスク削減技術」(平成27年10月9日、10日、高知県農業技術センター第24回高知県農業振興フェア(2015)、観客50名)
- 2) センターフェア2015 研究成果発表会(平成27年11月8日、徳島県立農林水産総合技術支援センター、観客30名)
- 3) 「知って納得 食と農のおもしろ講座」において、「土に住む生き物たちのおもしろ小話」(平成27年11月14日、千葉県農林総合研究センター公開デー、観客75名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 野村誠、市原勝、小原裕三：第36回農薬残留分析研究会 ポスター発表優秀賞
- 2) 野村誠、市原勝、小原裕三：第32回農薬環境科学研究会 ベストポスター賞

8. 引用文献

- 1) Y. Kobara, Y. Yogo, A. Terada and M. Hosomi Masaaki: Journal of Pesticide Science, 37, 1, 28-36(2012)
- 2) “Reregistration Eligibility Decision (RED) for Chloropicrin” EPA 738-R-08-009
- 3) “Reregistration Eligibility Decision (RED) for 1,3-Dichloropropene” EPA 738-R-98-016
- 4) “Reregistration Eligibility Decision for Dazomet” EPA 738-R-08-007

5-1303 日本型農業環境条件における土壌くん蒸剤のリスク削減と管理技術の開発

(2) 土壌微生物学的な観点からの土壌くん蒸管理技術の高度化とリスク削減に関する研究

公益財団法人 園芸植物育種研究所

研究開発部 環境科

門馬 法明

平成25～27年度累計予算額：9,227千円（うち平成27年度：2,715千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

ガラス製の食料保存用容器を用い、各種病原菌を用いた暴露試験を行った。単純暴露試験では、*Fusarium oxysporum*、*Diaporthe sclerotioides*、*Verticillium dahliae*、*Sclerotium rolfsii*の菌叢ディスクをクロルピクリン、MITC暴露した。暴露時の温度を5～35℃に設定して試験を行ったところ、いずれの病原菌においても温度が上昇するにつれ、感受性が高まった。また、クロルピクリンでは、1,3-Dが共存することで殺菌作用が高まる傾向が認められた。

汚染土壌暴露試験では、*F. oxysporum*の厚壁孢子を含む人工汚染土壌を供試した。この場合にも、暴露時の温度が上昇するにつれ、殺菌効果が強くなることは単純暴露試験と同様であったが、汚染土壌を対象とした場合の方が、病原菌の殺菌に必要な薬剤濃度は低いことが明らかとなった。

高知県農業技術センター内圃場、および高知県内のニラ栽培農家圃場において、ポリエチレンフィルムおよびガスバリアー性フィルムを用い、それぞれキルパー、ダゾメットによる土壌くん蒸消毒で実施し、その前後における土壌微生物の群集構造の解析を行った。千葉県農林総合研究センター内の圃場において、ガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルムを用い、クロルピクリンまたは1,3-Dの処理量を変えて、土壌のくん蒸消毒を千葉県内で実施し、その前後における土壌微生物の群集構造を評価した。その結果、非標的微生物群は、MITCを有効成分とする土壌くん蒸剤では被覆資材の種類による影響を受けにくいこと、クロルピクリンの場合には、特に高温期には糸状菌群の密度低下が顕著になるものの、種構成や多様性については大きな影響を受けにくいことが明らかとなった。

[キーワード]

暴露試験、MITC、クロルピクリン、1,3-D、微生物群集構造

1. はじめに

土壌くん蒸剤の低減化の限界を明らかにするためには、対象とする病原性土壌微生物を殺菌するために必要な暴露条件（濃度、時間、温度など）を明らかにすることが必要である。しかし、土壌を介した暴露評価試験には、土壌くん蒸剤の濃度の維持と評価が困難なため、科学的根拠に基づく知見が全くない。そのため、病原性土壌微生物の土壌を介した土壌くん蒸剤暴露試験を実施するための標準試験法を構築し、本研究課題で防除対象としているモデルとなる作物病原性土

壤微生物を用いて、土壌くん蒸剤の暴露評価試験（単純暴露試験、汚染土壌暴露試験）を行い、殺菌に必要な暴露条件（濃度、時間、温度の関係）を明らかにすることが必要である。また、土壌くん蒸消毒では、他の土壌消毒法と比較して、非標的微生物群への影響が大きく、しばしば微生物群集の単純化、密度の低下が起こる。これにより、病原菌による再汚染のリスクが高くなり、ひどい場合には、消毒前よりも病害の発生が顕著になってしまうこともある。この作用は、ガスバリアー性フィルムを使うことにより、慣行のフィルムを用いた場合よりも強く表れることが懸念される。このため、ガスバリアー性フィルムの普及に際しては、客観的にリスクを評価したデータが必要になると考えられる。

2. 研究開発目的

土壌くん蒸剤の低減化の限界を明らかにするためには、対象とする病原性土壌微生物を殺菌するために必要な暴露条件（濃度、時間、温度など）を明らかにすることが必要である。しかし、土壌を介した暴露評価試験には、土壌くん蒸剤の濃度の維持と評価が困難なため、科学的根拠に基づく知見が全くない。そのため、病原性土壌微生物の土壌を介した土壌くん蒸剤暴露試験を実施するための標準試験法を構築し、本研究課題で防除対象としているモデルとなる作物病原性土壌微生物を用いて、土壌くん蒸剤の暴露評価試験（単純暴露試験、汚染土壌暴露試験）を行い、殺菌に必要な暴露条件（濃度、時間、温度の関係）を明らかにすることを目的とした。また、ガスバリアー性フィルムを使うことにより、慣行のフィルムを用いた土壌くん蒸消毒と比較して、非標的微生物への影響がより強くなり、再汚染の危険性が高くなることが懸念される。このため、土壌くん蒸消毒前後の土壌微生物の群集構造の解析を行い、非標的微生物群への影響を調査することとした。

3. 研究開発方法

ガラス製の食料保存用容器（容積4Lまたは2L）を試験容器として用いた。容器の気密性を高めるために、バイトン製のゴム板とガラス板を組み合わせたものを容器と蓋の間に挟み込むように設置した。この容器内に、クロルピクリンを所定量投入し、経時的にガスクロマトグラフィーで気中濃度を測定した。

単純曝露試験では、*Fusarium oxysporum*、*Diaporthe sclerotioides*、*Verticillium dahliae*を用いた。各供試菌をPotato dextrose agar (PDA) 上で1週間～3週間培養した。これより10 mmの菌叢ディスクを作成し、滅菌したガラスシャーレ上に3片ずつ置床し、これをガラス容器内に入れた。菌糸体の他に、*F. oxysporum*では分生子、*V. dahliae*では微小菌核が確認された。ガラス容器内にクロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン（1,3-D）を所定量滴下し、密閉した状態で25、15、5℃で1～6時間培養した後、菌叢ディスクをPDA上に移植し25℃で1週間培養し、菌糸生育の有無により生存を確認した。

汚染土壌の曝露試験では、*Fusarium oxysporum*で汚染された土壌を用いた。*F. oxysporum*をpotato dextrose brothで振とう培養し、定法により無菌的にbud cell懸濁液を得た。これをあらかじめ121℃で60分間滅菌処理をしておいた黒ぼく土壌へ添加し、室温で2年間培養した。これにより土壌中の*F. oxysporum*は全て耐久生存器官である厚壁孢子となっていると考えられる。この汚染土壌を5 gずつ小型のガラスシャーレに取り分け、ガラス容器内に入れた。そこへ、クロルピ

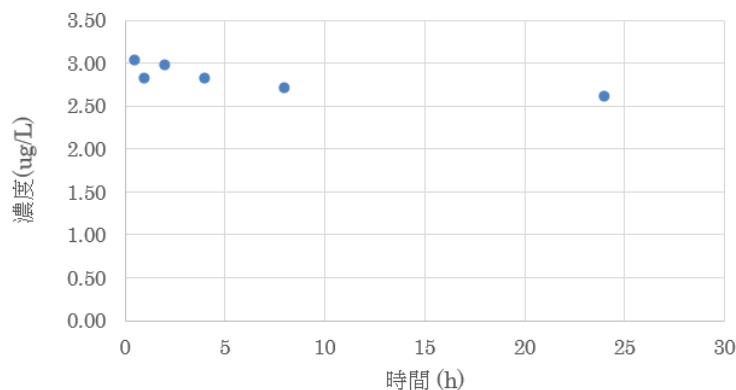
クリン、1,3-Dを所定量滴下し、密閉した状態で25、15℃で6時間培養した後、汚染土壌を回収し、Fo-G1培地を用いた希釈平板法により、生存菌数を測定した。反復は3とした。

キルパー・ダゾメット処理が土壌微生物相におよぼす影響の評価では、高知県の課題において得られた土壌サンプルについて、希釈平板法およびPCR-DGGE法により微生物群集構造の解析を試みた。キルパー処理は、高知県農業技術センター内の温室を半分に区切り、ガスバリアフィルムおよびポリエチレンフィルムを用いて定法により消毒を実施した。ダゾメット処理は、農家圃場の別の温室において、ガスバリアフィルムとポリエチレンフィルムを用いて定法により消毒を実施した。ダゾメットの処理は農家の作業の都合でことなる時期に実施した。

処理前の土壌、被覆除去直後の土壌の表層5cmを取り除き、その下の約15cmの土壌をサンプリングし、土壌希釈平板法により糸状菌密度、細菌密度、ベルマン漏斗法により線虫密度を測定した。さらにPCR-DGGE法により、糸状菌および細菌群集構造解析を実施した。PCR-DGGE法は農環研の作成した実施マニュアルに従った。得られたバンドパターンより、クラスター解析および多様性指数 (Shannon index) の計算を行った。

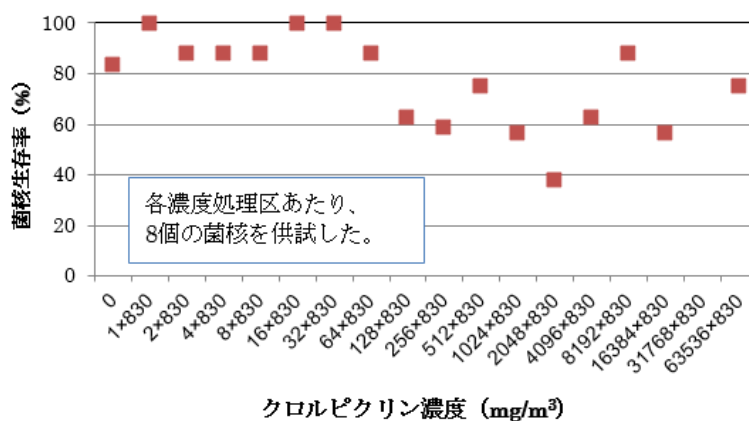
4. 結果及び考察

試験容器にクロルピクリンを所定量投入し、経時的にガスクロマトグラフィーで気中濃度を測定した結果、24時間経過後も初期濃度の86%のガスが検出された (図(2)-1)。この結果から、単純曝露試験および汚染土壌曝露試験には、この容器を用いることとした。

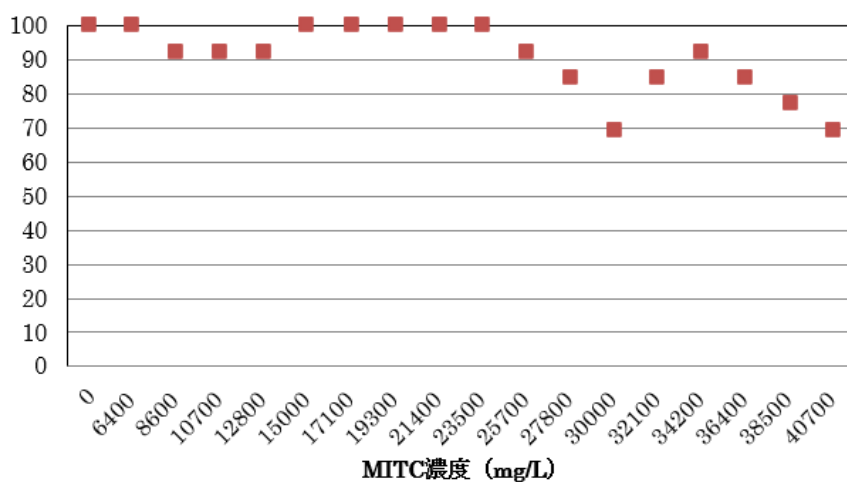


図(2)-1 試験容器内のクロルピクリン濃度

単純曝露試験において、*S. ipomoea*は気中曝露下での生存が極めて不安定であり、菌叢ディスク法での評価は不適切であると判断された。*S. rolfsii*については、菌核も用いて気中曝露試験に供試した。しかし、菌核はクロルピクリンおよびMITCに対して極めて耐久性が高く (図(2)-2、3)、その抑制にはより長時間の曝露条件を与える必要があると考えられたため、本研究でも採用した実験系での評価は困難であると判断された。



図(2)-2 クロルピクリンの*Sclerotium rolfsii* (菌核) に対する毒性



図(2)-3 MITCの*Sclerotium rolfsii* (菌核) に対する毒性

F. oxysporum, *P. sclerotioides*, *V. dahliae*に対するMITCの毒性を評価した試験では、処理温度が25℃と15℃の間ではMITCの毒性に大きな差は無かった(表(2)-1, 2, 3)。しかし、25℃・15℃処理と35℃処理を比較すると、前者ではMITCの毒性が低下することが示された。同様に、クロルピクリンの毒性を評価した試験でも同様に、処理温度が低下するにつれ、その毒性が低下することが示された(表(2)-4)。また、クロルピクリンと殺糸状菌作用は無いとされている1,3-Dが共存することにより、クロルピクリンが単独の場合と比較して、病原菌に対する殺菌効果が向上することが明らかとなった。この結果は非常に興味深いものであり、実際の現場における、土壌くん蒸消毒の消毒効果を促進する上で、重要なヒントになるものと考えられた。

表(2)-1 異なる温度条件下におけるMITCの*Fusarium oxysporum*に対する毒性

処理温度	薬剤濃度 ($\mu\text{g/L}$)	培養時間		
		2h	4h	6h
35°C	0	-	-	3/3
	4280	3/3	3/3	3/3
	8560	3/3	3/3	0/3
	12840	3/3	3/3	0/3
	19260	0/3	0/3	0/3
25°C	0	-	-	3/3
	14980	3/3	3/3	2/3
	19260	3/3	2/3	0/3
	21400	2/3	0/3	0/3
	23540	2/3	0/3	0/3
	27820	2/3	0/3	0/3
15°C	0	-	-	3/3
	21400	3/3	2/3	0/3
	23540	3/3	0/3	0/3
	25680	3/3	0/3	0/3
	27820	3/3	0/3	0/3

表(2)-2 異なる温度条件下におけるMITCの*Phomopsis sclerotioides*に対する毒性

処理温度	薬剤濃度 ($\mu\text{g/L}$)	培養時間		
		2h	4h	6h
35°C	0	-	-	3/3
	2570	3/3	3/3	0/3
	3000	3/3	0/3	0/3
	3420	2/3	0/3	0/3
25°C	0	-	-	3/3
	4710	3/3	3/3	0/3
	5140	3/3	3/3	0/3
15°C	5560	3/3	0/3	0/3
	0	-	-	3/3
	4710	3/3	3/3	0/3
	5140	3/3	0/3	0/3
	5560	2/3	0/3	0/3

表(2)-3 異なる温度条件下におけるMITCの*Verticillium dahliae*に対する毒性

処理温度	薬剤濃度 ($\mu\text{g/L}$)	培養時間		
		2h	4h	6h
35°C	0	-	-	3/3
	430	3/3	2/3	0/3
	860	3/3	0/3	0/3
	1280	3/3	0/3	0/3
	2570	0/3	0/3	0/3
25°C	0	-	-	3/3
	3850	3/3	0/3	0/3
	4280	3/3	0/3	0/3
	4710	3/3	0/3	0/3
	5140	0/3	0/3	0/3
15°C	0	-	-	3/3
	4710	1/3	1/3	0/3
	5140	1/3	0/3	0/3
	5560	0/3	0/3	0/3

表(2)-4 異なる温度条件下におけるクロルピクリンおよび1,3-Dの毒性

暴露温度	薬剤濃度 (mg/m^3)		<i>Fusarium oxysporum</i>		<i>Diaporthe sclerotioides</i>		<i>Verticillium dahliae</i>	
	クロピク	1,3-D	3h	6h	3h	6h	3h	6h
	25°C	0	4700		3		3	
1700		0	3	0	3	3	3	3
2600		0	3	0	3	3	3	2
3500		0	2	0	3	3	3	0
1700		2400	3	0	3	3	3	1
2600		3600	3	0	3	2	3	1
3500		4700	0	0	3	0	1	0
15°C	0	5900		3		3		3
	3200	0	3	0	3	0	3	2
	3700	0	3	0	3	0	3	3
	4400	0	3	0	3	1	3	1
	3200	4300	3	0	3	0	3	1
	3700	5100	3	0	1	1	3	0
	4400	5900	3	0	0	0	1	0
5°C	0	9900		3		3		3
	5800	0	3	3	3	3	1	0
	7300	0	3	3	3	3	1	0
	5800	7900	3	1	3	2	0	0
	7300	9900	3	1	3	1	0	0

※0:3個体すべて死滅、1:3個体中1個体が生存、2:3個体中2個体が生存、3:3個体中3個体が生存

汚染土壌曝露試験では、まず異なる土壌（黒ボク土壌、砂土、パーライト粉末）および培地と *F. oxysporum* のbud cellを混合したものを試験に供試した。その結果、処理温度が高くなるほど、

より低濃度のクロルピクリン処理でも病原菌が死滅することが明らかとなった（表(2)-5）。このとき、土壌の種類によって、死滅のために必要な薬剤濃度が異なる事も示された。これには、土壌中の有機物含量や水分などが影響しているものと考えられた。日本国内においては、黒ボク土壌が多いことから、以下の試験では黒ボク土壌を用いることとした。また、*F. oxysporum*は土壌中では主に厚壁胞子の状態で耐久生存していることから、以降の試験では、厚壁胞子を含む人工汚染土壌を調整し、試験に供試した。

人工汚染土壌は、2014年1月に滅菌した黒ボク土壌に*F. oxysporum*のbud cell懸濁液を添加し、数ヶ月かん培養することにより調製した。この方法で調製した汚染土壌は、数年間は安定した菌密度を維持することが知られている。よって、以降の試験では、2014年1月に作成した汚染土壌を用いた。この汚染土壌をMITCに曝露したところ、処理温度が低くなることでMITCの殺菌作用が低下した（表(2)-6）。クロルピクリンを用いた場合も同様に、処理温度の低下に伴い、殺菌作用の低下が認められた（表(2)-7）。このとき、単純曝露試験の場合とは異なり、クロルピクリンと1,3-Dの混用による殺菌効果の向上は確認されなかった。このことは、単純曝露試験と比較して、汚染土壌曝露試験では、より低濃度の薬剤濃度条件下でも、病原菌に対する殺菌効果が強く表れたことが関係しているものと考えられる。千葉県の実施した水溶液の試験でも、単純曝露試験（気中曝露試験）と比較して、低濃度の薬剤で殺菌効果が現れることが確認されている。土壌くん蒸消毒に対して適湿の土壌では、病原糸状菌の菌体（厚壁胞子）の大半が水に包まれた状態で存在していると推察される。このことから、薬剤の低減化の可能性については、水溶液試験での評価を元に判断すべきであると考えられた。また、過乾燥した土壌でくん蒸消毒の効果が低下する現象についても、病原菌体の近傍の湿度条件が菌体の感受性に影響していることが関与している可能性も考えられた。

単純曝露試験、汚染土壌曝露試験のいずれにおいても、低温条件下において土壌くん蒸剤の殺菌作用が低下することが示されたものの、実際の現場において検出される薬剤濃度よりも遙かに低濃度で病原菌が完全に抑制されることが確認された。このことから、圃場での薬剤使用量の低減は十分可能であるといえる。しかし、薬剤使用量を削減した場合には、これを均一に処理することが困難になること、濃度ムラが生じやすくなることも考えられる。

また、低温期のくん蒸消毒では、ガスの拡散が緩慢になり、高温期よりも土壌中での濃度ムラが生じやすくなり、特に十分な濃度レベルに達しなかった部位において、病原菌が残存することが予想される。土壌くん蒸では、残存した病原菌による再汚染が大きなリスクとなる。このことから、特に低温期では、ガスバリアー性フィルムを使用することにより被覆下のガス濃度を高く維持し、土壌中における濃度ムラを生じにくくさせる工夫が必要であると考えられた。

表(2)-5 異なる温度条件下におけるクロルピクリンの*Fusarium oxysporum*に対する毒性

処理温度 (°C)	薬剤濃度 (ppm)	土壌の種類		
		パーライト	黒ボク土	砂土
25°C	0	5.3 (0.0)*	4.2 (0.1)	5.1 (0.0)
	31	3.7 (0.1)	1.9 (0.1)	4.1 (0.0)
	62	<1.7	<1.8	1.7 (0.0)
	93	<1.7	<1.8	<1.7
15°C	0	5.6 (0.0)	5.4 (0.0)	5.5 (0.0)
	30	5.0 (0.0)	5.2 (0.0)	5.2 (0.0)
	60	4.3 (0.0)	4.4 (0.0)	4.9 (0.0)
	90	3.5 (0.0)	4.4 (0.0)	4.8 (0.1)

* Log CFU/g dry matter (±SE)

表(2)-6 MITCによるトマト萎凋病菌汚染土壌の消毒効果

処理温度	薬剤濃度 (μg/L)	培養時間		
		2h	4h	6h
35°C	0	NT ¹	NT	6.5(0.0)
	535	4.8(0.2) ²	5.1(0.0)	4.1(0.0)
	1070	NT	3.7(0.0)	1.7(0.1)
	1605	NT	2.5(0.2)	<1.48
	2140	<1.48	<1.48	<1.48
25°C	0	-	-	6.2(0.0)
	1070	5.0 (0.0)	3.7(0.1)	2.6(0.0)
	1605	4.4(0.0)	2.7(0.1)	1.7(0.2)
	2140	4.0(0.1)	1.9(0.3)	<1.48
	2675	3.9(0.1)	<1.48	<1.48
15°C	0		6.0	
	1070		4.3	
	2140		3.5	
	3210		3.2	
	4280		3.3	
	5350		2.4	

1 Not Tested

2 log CFU/g dry soil (±SE)

表(2)-7 汚染土壌曝露試験によるクロロピクリンおよび1,3-Dの殺菌効果の評価

薬剤濃度 (mg/m ³)		生存菌数 Log CFU/g dry soil (± S.E.)	
クロロピクリン	1,3-D	25°C	15°C
0	0	5.9(0.01)	5.7(0.07)
0	2499	5.8(0.03)	5.7(0.04)
200	0	ND	4.1(0.08)
400	0	ND	4.3(0.05)
900	0	ND	2.6(0.11)
1700	0	ND	ND
200	300	ND	4.6(0.01)
400	600	ND	4.1(0.02)
900	1200	ND	3.1(0.10)
1700	2400	ND	ND

土壌くん蒸消毒が土壌微生物群集構造におよぼす影響について、MITC剤およびクロロピクリン、1,3-Dについて評価した。まず、高知県の試験では、ガスバリアー性フィルムを用いた処理区について、消毒前後の微生物群の密度を測定した。その結果、ダゾメット処理により、土壌中の糸状菌、*F. oxysporum*、線虫密度は有意に低下した（表(2)-8）。一方で、細菌群については統計的に有意な変化は認められなかった。次に、高知県農業技術センター内で実施したキルパー処理、農家圃場で実施したダゾメット処理が、土壌微生物におよぼす影響をガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルムとの間で比較した。その結果、微生物群の単純な密度を比較した場合には、被覆資材の違いによる明確な際は認められなかった（表(2)-9）。しかし、PCR-DGGEのバンドパターンに基づいた多様性指数には、ポリエチレンフィルム区で低くなる傾向があった。クラスター解析では、試験場内のキルパーを用いた試験では、圃場内の微生物群集構造が極めて不均一であったため、被覆資材の違いによる影響を評価することができなかった（図(2)-4）。しかし、消毒の前後で異なるクラスターに分類される傾向が認められた。農家圃場で実施したダゾメットを用いた試験では、ガスバリアーとポリエチレンフィルム区で消毒の時期が異なるため、純粋に被覆資材の違いを評価することができなかったものの、被覆資材の違いを反映したクラスターに分類される傾向が認められた（図(2)-5）。

表(2)-8 MITC処理が土壌微生物相におよぼす影響

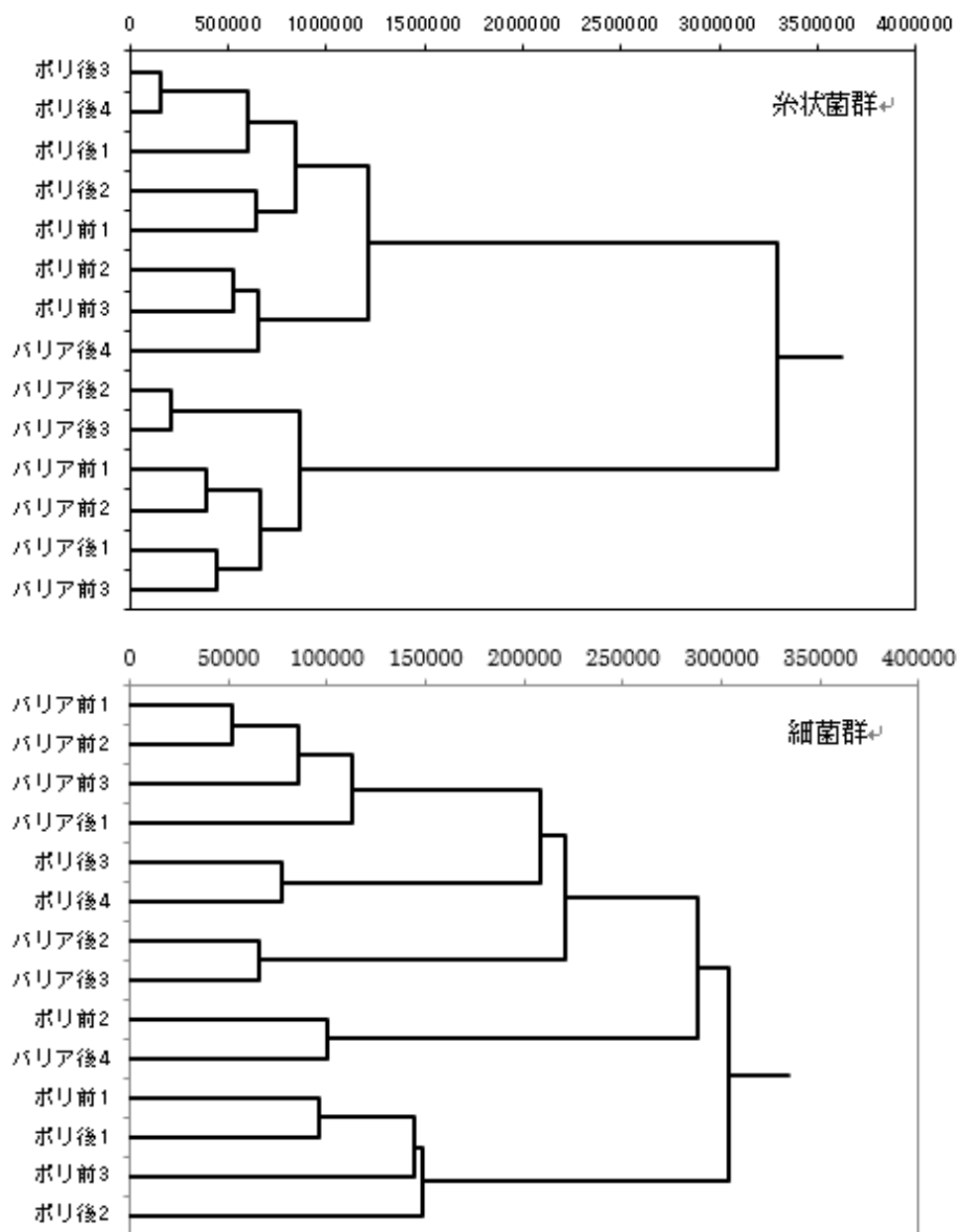
測定項目	消毒前	消毒後
糸状菌	5.1	4.0*
細菌	7.3	7.2
<i>Fusarium oxysporum</i>	2.5	1.7*
線虫	218	21*

* $P < 0.05$ で有意差有り

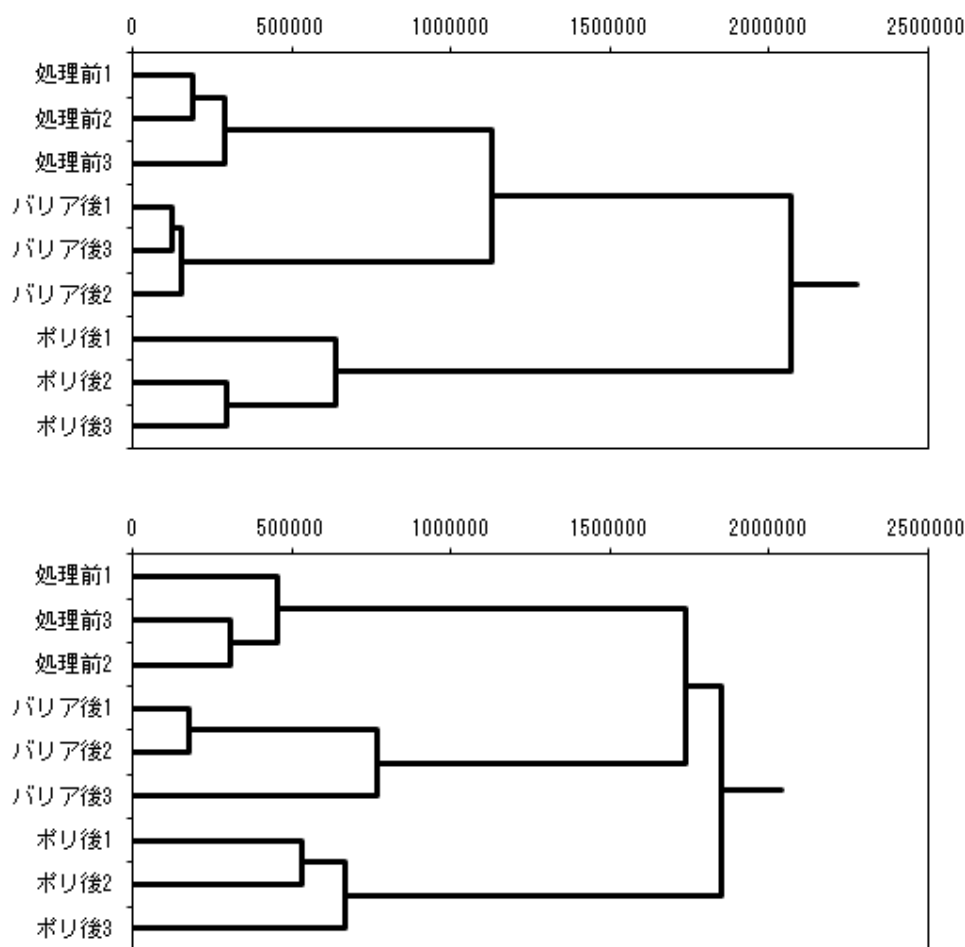
表(2)-9 キルパー・ダゾメット処理が土壌微生物におよぼす影響

試験 場所	消毒方法	被覆の 種類	線虫		糸状菌		細菌	
			前	後	前	後	前	後
試験 場内	キルパー	バリア	71	0	4.6 (3.5)	3.6 (3.0)	6.7 (4.1)	7.3 (4.3)
		ポリエチ	197	0	4.5 (3.0)	3.6 (2.7)	6.8 (4.2)	7.6 (4.1)
	太陽熱	バリア	-	25	-	3.7	-	6.7
		ポリエチ	-	2	-	4.0	-	6.7
農家 圃場	ダゾメット	バリア		7		4.0 (3.1)		7.3 (4.0)
			74		5.1(3.3)	3.3	7.4(3.1)	7.5
		ポリエチ		88		(1.7)		(3.6)

単位 線虫:頭/土20g、糸状菌・細菌:Log CFU/g dry soil、()内は多様性指数



図(2)-4 キルパー処理前後の土壌微生物群集構造



図(2)-5 ダズメット処理前後の土壌微生物群集構造解析

次に、千葉県試験では、希釈平板では、高温期にはガスバリアー性フィルムを使用することで、糸状菌密度がより顕著に低下する傾向が認められた（表(2)-10）。一方、低温期には、被覆資材の違いが微生物密におよぼす影響は高温期ほど顕著ではなかった（表(2)-11）。高温期のサンプルについて、PCR-DGGEのバンドパターンに基づいた多様性解析を行った。その結果、糸状菌、細菌ともに反復間のバラツキが大きく、一定の傾向を見いだすことはできなかった（表(2)-12）。バンドパターンのクラスター解析では、糸状菌、細菌についてそれぞれ3反復を個別に解析したところ、一定の傾向が認められなかった（データ不掲載）。そこで、3つの反復を統合して解析を行った。その結果、糸状菌については、ガスバリアー性フィルムの高濃度処理区（3 μ l/穴）をのぞき、薬剤添加量を反映したグループが形成された（図(2)-6上）。細菌については、薬剤を処理しない区は1つのグループに収まったが、それ以外は一定の傾向は認められなかった（図(2)-6下）。1, 3-Dを用いた試験では、被覆資材の種類や薬剤処理量に関係なく、全ての処理区で同程度の糸状菌密度、細菌密度が維持されていた（データ未掲載）。

表(2)-10 クロルピクリン消毒後の土壌微生物群密度（高温期）

薬量 (μl)	糸状菌		細菌	
	ポリ	バリア	ポリ	バリア
0	4.1 a	4.0 b	6.8 a	6.7 a
1	2.9 bcd	3.0 bc	6.8 a	6.9 a
2	2.2 cde	1.7 e	6.8 a	6.8 a
3	1.9 cde	1.7 e	6.7 a	6.5 a

異なる文字間に有意あり ($p < 0.05$)

表2-(11) クロルピクリン消毒後の土壌微生物群密度（低温期）

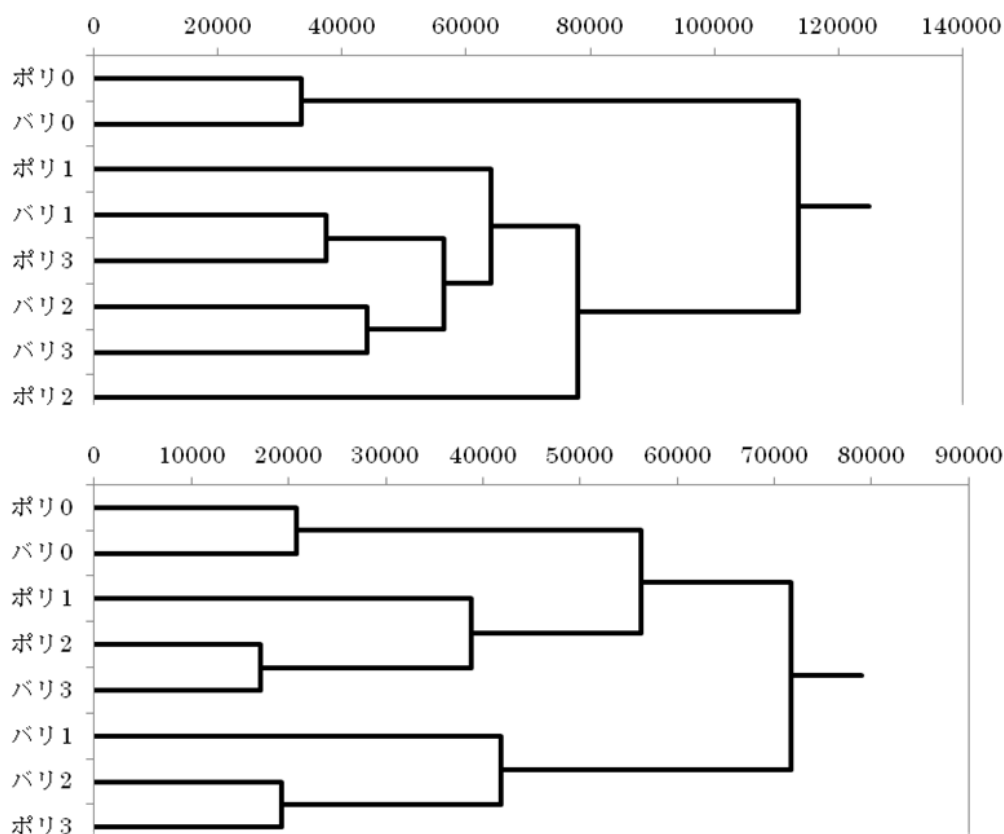
薬量 (μl)	糸状菌		細菌	
	ポリ	バリア	ポリ	バリア
0	4.4 a	4.5 a	6.8 ab	7.0 a
1	2.4 b	2.2 b	6.6 abc	6.5 bc
2	2.3 b	2.3 b	6.5 bc	6.4 c
3	2.4 b	2.0 b	6.5 bc	6.5 bc

異なる文字間に有意あり ($p < 0.05$)表(2)-12 クロルピクリン消毒後の土壌微生物群多様性指数 (H')

薬量 (μl)	糸状菌		細菌	
	ポリ	バリア	ポリ	バリア
0	2.3 (0.1)	2.2 (0.0)	2.1 (0.2)	2.6 (0.1)
1	0.4 (0.1)	1.7 (0.1)	1.7 (0.0)	2.1 (0.4)
2	1.5 (0.4)	1.1 (0.8)	2.0 (0.6)	1.1 (0.6)
3	1.5 (0.8)	2.2 (0.2)	1.2 (0.5)	1.4 (0.3)

高温期の試験において採取した土壌サンプルを供試。

() 内の数値は標準誤差



図(2)-6 微生物群集構造の類似度解析（上：糸状菌群、下：細菌群）
同一処理区の同一バンドの輝度の平均値を用い、ユークリッド距離を用いたward法によりクラスター解析を行った。

土壌くん蒸消毒が土壌微生物相にあたる影響については、ガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルムとの間に大きな差はないと判断された。ただし、薬剤無処理区とは明らかに微生物群集構造が異なっていることが明らかになった。このような群集構造の変化、特に微生物相の単純化や密度の低下が土壌の発病抑止性へ影響していることを示す報告も多い。本プロジェクトで実施したでは、ガスバリアー性フィルムとポリエチレンフィルムを使った場合とで、微生物群集構造に明確な差が認められなかったことから、ガスバリアー性フィルムを使うことで慣行のフィルムと比較して土壌の発病抑止性が極端に低下するといった問題は生じないと考えられた。このことは、ガスバリアー性フィルムの普及を進めていく上で重要な情報となると考える。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

土壌を介した土壌くん蒸剤の曝露評価試験の方法として、ガラス容器を用いた簡便な試験法を構築した。この試験法を用いた試験により、対象とする病原性土壌微生物を殺菌するために必要な曝露条件については、単純曝露試験よりも、汚染土壌曝露試験や水溶液系での曝露試験の方がより適していることが示された。また、ガスバリアー性フィルムと慣行のフィルムを用いた土壌

くん蒸消毒が非標的微生物へおよぼす影響を比較した試験結果より、ガスバリアー性フィルムを使った場合にも、非標的微生物の密度低下や多様性への影響については、慣行のフィルムと大きな差はないことが明らかとなった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

ガスバリアー性フィルムの適用した場合にも、慣行のフィルムと比較して極端に微生物群の多様性や密度低下が起こることが無いことが示された。このことは、土壌くん蒸消毒後の病原菌による再汚染のリスクが、慣行のフィルムと比較して極端に高まるようなことはないことを示唆するものである。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況 (※別添.報告書作成要領参照)

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

1)Noriaki Momma, Yuso Kobara, Ryoma Sato:Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, US, 2013

“Effects of soil disinfestations on soil suppressiveness”

2)Noriaki Momma, Yuso Kobara : Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, Florida, US, 2014

“Development of a new soil disinfestation which works under low temperature.”

3)Noriaki Momma, Yuso Kobara : Annual International Research Conference on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Reductions, California, US, 2015

“Fungicidal activity of soil fumigants and anaerobic soil disinfestation under low temperature.”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

1) 第24回農業振興フェア「土壌病害防除におけるガスバリアー性フィルムの有用性」（主催：高知県農業技術センター、2015年10月9日、高知県農業技術センター、参加者約50名）にて講演

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

1) 特に記載すべき事項はない。