

# 臭化メチル代替薬剤の大気放出低減化技術

農業環境技術研究所 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  
小原裕三

## 1. はじめに

臭化メチルは1950年に農薬登録され、土壌伝染性病原菌、土壌線虫、土壌害虫や雑草等の防除に有効な土壌くん蒸剤として広く使用されてきた。特に、ピーマン、トマト、メロン等に代表される我が国の園芸農業は、臭化メチルを用いることで連作障害を回避し、集約的生産体系を今日まで維持してきたといえる。しかし、モントリオール議定書締約国会議において臭化メチルはオゾン層破壊物質として規制され、段階的削減の後、2005年に全廃された。臭化メチルは天然にも発生起源が存在し、最近でも新たな発生源が報告されているが、こうした天然の臭化メチルのサイクルに比較して影響のない程度にまで人為的放出量を早急に削減することが必要である(表1)。

臭化メチルの代替技術として、代替薬剤の適用(化学的防除)、太陽熱や熱水、蒸気消毒(物理的防除)、生物農薬や拮抗微生物の探索・導入(生物的防除)、病害性抵抗性品種および抵抗性台木の導入、アブラナ科植物の鋤込み、完熟堆肥の施用、菌根菌の接種や輪作

表1 大気中臭化メチルの収支 (Gg/y)\*

発生源	
海洋	56(5-130)
くん蒸-土壌	26.5(16-48)
くん蒸-耐久品	6.6(4.8-8.4)
くん蒸-生鮮	5.7(5.4-6.0)
くん蒸-構造物	2(2-2)
ガソリン	5(0-10)
バイオマス燃焼	20(10-40)
湿地	4.6(?)
汽水域	14(7-29)
植物-ナタネ	6.6(4.8-8.4)
水田	1.5(0.5-2.5)
菌	1.7(0.5-5.2)
<b>合計</b>	<b>151(56-290)</b>
消失源	
海洋	77(37-133)
OHラジカルと紫外線	86(65-107)
土壌	46.8(32-107)
植物	..
<b>合計</b>	<b>210(134-394)</b>

\*Gg = 千t

\*\*グローバルな評価はまだ得られていない

(耕種的防除)の単用あるいは組み合わせなどがあり、開発と普及が鋭意進められている。しかし、これらの代替技術は、防除効果と安定性、環境への影響、経済性等の観点から、現状において臭化メチルに完全に代替することは困難な状況である。他国の例を見ても、1,3-ジクロロプロペンやクワロルピクリン、メチルイソチオシアネート等がもっとも現実的で有望な代替技術であることは、研究者の間で一致した認識のようである。日本における臭化メチルと代替薬剤の有効成分出荷量の推移を図1に示す。しかし、これら薬剤に関しては、ヒトや環境への影響についての知見は十分とは言えず、今後臭化メチルに代わって使用量が増加した場合には、影響の顕在化が懸念される。そのため、長期的な代替技術としてではなく、防除効果や、ヒトや環境への影響の面でさらに優れた技術が得られるまでの繋ぎの技術であると考えられる。

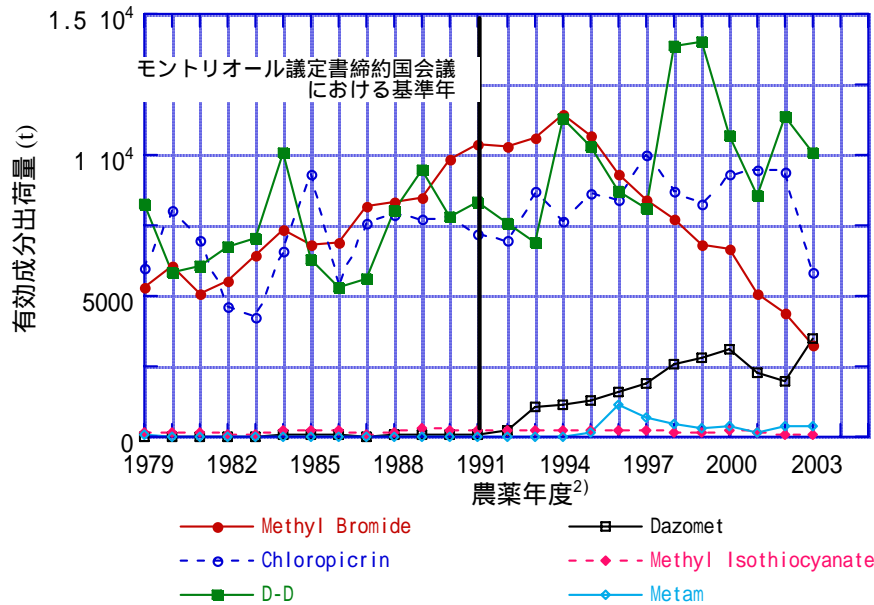


図1 臭化メチルと代替薬剤の有効成分出荷量の推移

農業要覧(日本植物防疫協会)をもとに計算

1) 出荷量 = 生産量 + 輸入量 - 輸出量

2) 農薬年度、例えば1995年とは1994年10月から1995年9月までを示す。

米国環境保護庁(US EPA)では、同様な使用方法で、暴露経路と暴露レベルが同様に考えられる6つの土壌くん蒸剤を1つのグループとして、ヒトへの健康リスク評価を開始した。これには、臭化メチル、カーバムナトリウム、クロルピクリン、ダゾメットと1998年に再登録された1,3-ジクロロプロペンとまだ登録が得られていないヨウ化

メチルが含まれている。この際には、各々の薬剤間での評価に矛盾が生じないように、同一の方法によりリスクとベネフィットの評価を行うこと、また、全ての土壌くん蒸剤で今後必要となるリスク軽減方法を開発し、その適用を考慮する予定である。

このような状況下、日本においては横浜国立大学による PRTR (Pollutant Release and Transfer Register: 汚染物質排出移動登録制度) 情報に基づく解析結果で、1,3-ジクロロプロペンが最も高い「人に対する排出リスクスコア」として評価されている。しかし、これら土壌くん蒸剤の大気環境中濃度等に関するデータは、これまでにほとんど得られていないため、実態の把握が早急に必要である。さらに、今後臭化メチルに代わってこれら土壌くん蒸剤の使用量が増加した場合に備え、土壌くん蒸剤の使用によるベネフィットを考慮しつつ大気への放出量を最小限にする技術的、経済的に可能な方法を開発し、リスク軽減化に努めることが重要である。また、臭化メチル土壌くん蒸剤の全廃後にも、技術的・経済的に実施可能な代替技術が得られていなければ、不可欠用途として規制除外対象となり、国際的に承認を得た目的・場所での臭化メチルの使用が可能となる。それには、臭化メチルの使用量と大気への放出量を最小限にする措置が必要とされている。

我々は、我が国で一般に行われている土壌くん蒸処理方法からのくん蒸剤の大気放出量の評価や、大気放出量低減化技術の開発、研究を進めてきた。その中で、土壌くん蒸用の被覆資材に新たな機能性を有した資材を導入すること、例えば遮光資材やガスバリアー性フィルム、さらに光触媒によるくん蒸剤の分解能力を有した被覆資材を開発し、被覆期間中にくん蒸剤をその場で分解し、大気への放出量を大幅に削減することを可能とした。それらの技術を用いた場合の大気環境への影響軽減効果も評価したので紹介する。

## 2-1．一般的な土壌くん蒸方法と日本の事情

農業従事者の高齢化が進むなか、優れた効果があったとしても、これまで以上の労力や経済的負担を強いるような処理量削減・大気への放出量低減化技術は容易には受け入れられず普及しないであろう。さらに、土壌くん蒸に関する日本の諸事情を考慮しなければならない。もっとも異なる点は、欧米諸国では土壌くん蒸を生業とする専門業者が大型のくん蒸機械を用いて土壌くん蒸を行なうのに対して、日本では栽培農家自身が土壌くん蒸処理を行っていることである。

臭化メチルを用いた土壌くん蒸処理の場合、先ず開缶具を取り付けた臭化メチルの小缶（500g 入り）を  $1\text{m}^2$  当たり 15～30g の処理量となるように畑地表面に配置し、ポリエチレン（農ポリ）や塩化ビニル（農ビ）製被覆フィルム（一般的な厚さ 0.05mm）で畑地表面全体を被覆する。その後、開缶具を被覆フィルムの上から押しつけ開缶することで液体状の臭化メチルを放出させ、被覆資材下で気化させる方法である。被覆期間は、夏季 3～7 日、冬季 7～10 日を目安として被覆資材を撤去し、3～4 日間放置することでガス抜きをしてから播種または定植作業を行っている。

## 2-2．土壌くん蒸剤の大気への放出量低減化技術の検討

ポリエチレンやポリ塩化ビニルフィルムは、臭化メチル、クロルピクリン、1,3-ジクロロプロペン等に対するガスバリアー性が不高くないため、くん蒸被覆期間中も被覆資材を透過して比較的速やかに大気へ放出されている。我々が圃場で測定した結果、臭化メチルの場合には、被覆期間中でも  $0.01\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$  の大気放出フラックスが観測され、放出フラックスの日内変動は 10 倍以上に達した（図 2）。臭化メチルの透過速度は多くの要因によって支配されているが、この場合の放出フラックスの変動は気温と日射に大きく影響されており、フィルムの温度が 10 度上昇すれば透過速度は約 2 倍大きくなった。

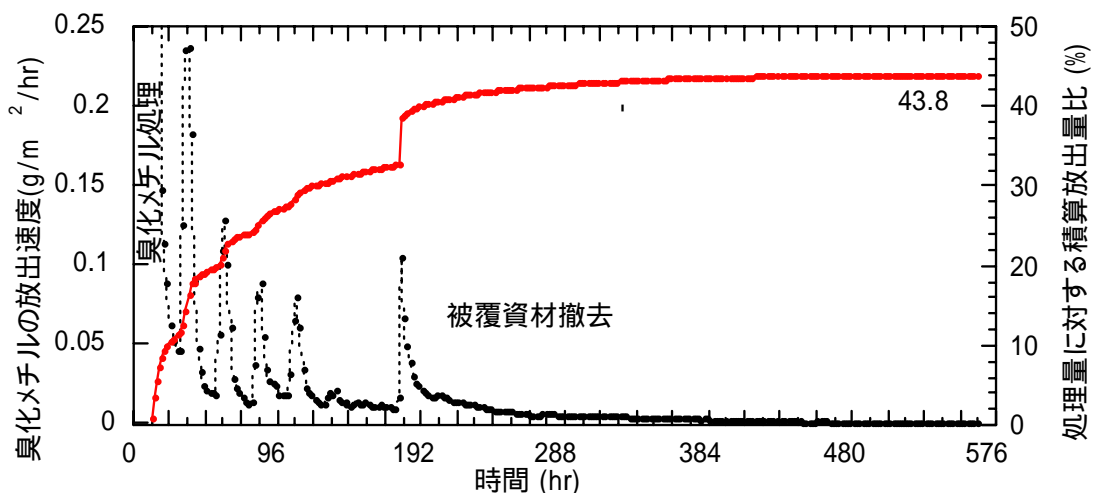


図2 土壌くん蒸した臭化メチルの大気への放出速度と積算放出量割合の推移

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 3 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。処理後 3 日目に、クロルピクリンで  $123\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$ 、1,3-ジクロロプロペンで  $115\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$  の最大の放出フラックスが観測され、その後日射と気温の影響を受け増減を繰り返しながら漸減していった。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、日内変動も小さかった。これは、臭化メチルと比較して、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、被覆期間中に被覆資材を通しての大気放出と土壤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42.7%、1,3-ジクロロプロペンで49.3%に達した。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かなり大きいことが予測される

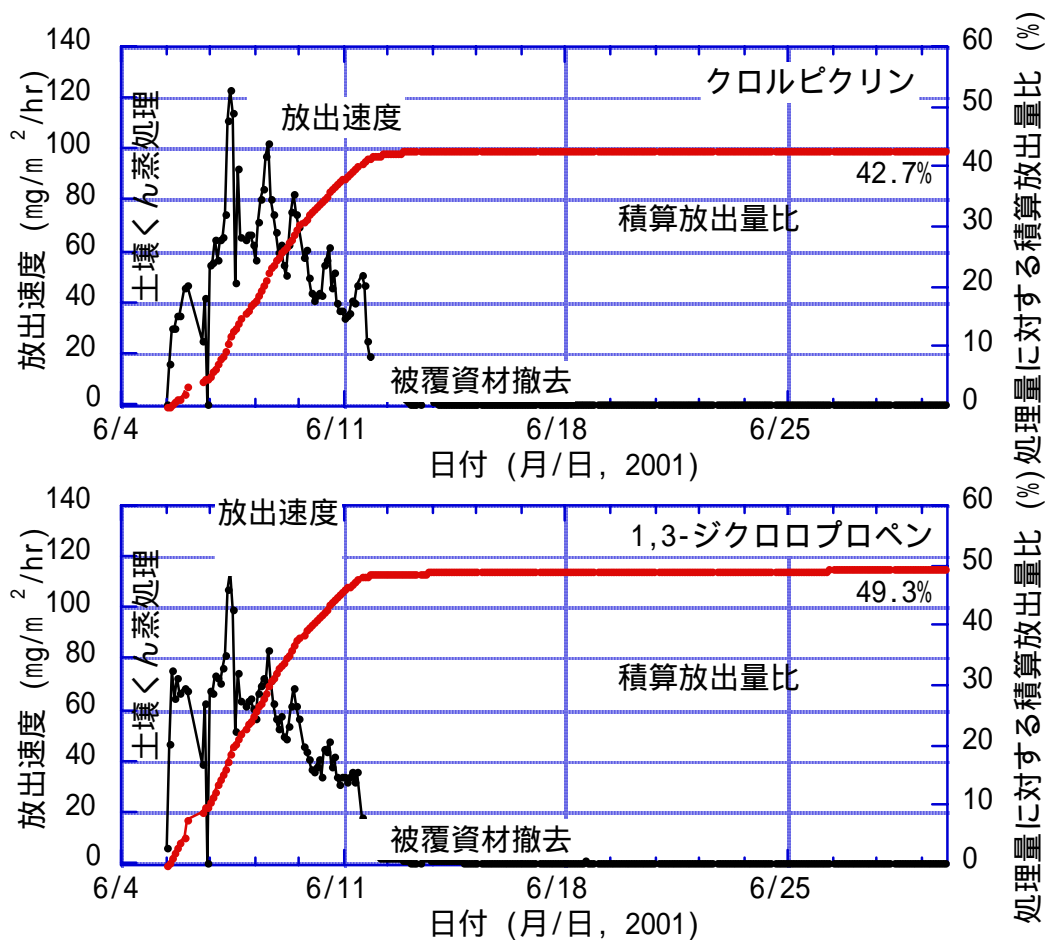


図3 土壌くん蒸したクロルピクリンと1,3-ジクロロプロペンの大気放出速度と積算放出割合の推移 (ポリエチレンフィルム: 厚さ0.05mm)  
 1,3-ジクロロプロペン = cis-ジクロロプロペン + trans-ジクロロプロペン

### 3-1. 従来の農ポリや農ビフィルムと遮光資材を用いた方法

先述のように被覆資材を通した臭化メチルの放出フラックスは、被覆資材の温度に大きく依存して変動する。従来の被覆資材を用いた場合でも初期の大きな放出を抑制することができれば、臭化メチルの土壤中への拡散浸透と分解が促され、ある程度の放出削減が可能であることが予想できる。種々の遮光資材を検討した結果、高密度ポリエチレン繊維製不織シートがフィルム温度上昇を抑制し、大気への放出量を抑制することに有効であることを実証

した(図4)。この資材は、ポリエチレン極細繊維による拡散反射により太陽光を100%近く反射する効率を有し、また繰り返し利用が可能で、廃棄も容易でかつ農業資材として入手可能な利点がある。

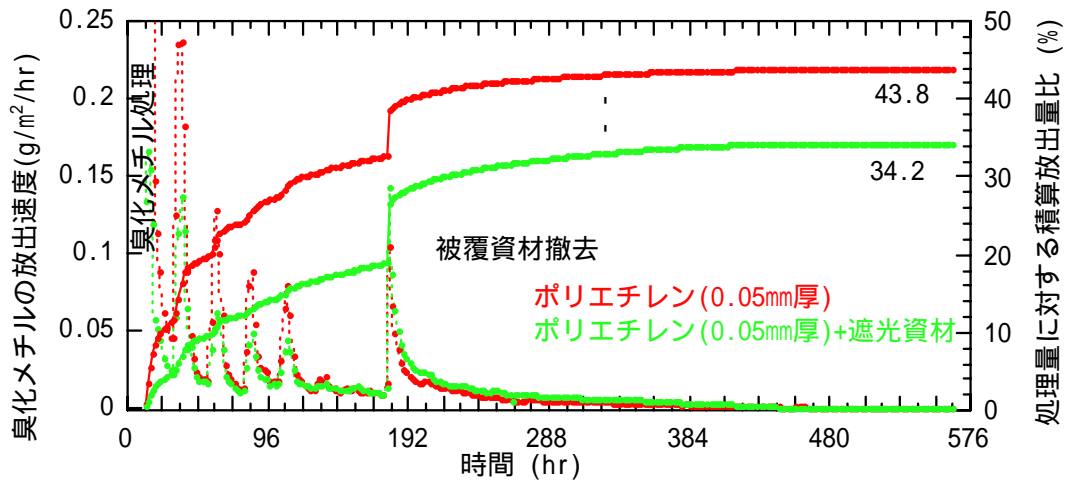


図4 従来のポリエチレン被覆資材(0.05mm厚)とさらに遮光資材(Tyvek<sup>1</sup>, DuPont)を組み合わせた土壌くん蒸からの臭化メチルの放出速度と積算放出量の推移

### 3-2. バリヤー性フィルムを用いた方法

土壌くん蒸剤ガスに対してバリヤー性の優れた被覆資材を用いれば、被覆資材を通しての大気への放出量抑制が図られることで、処理量の削減と土壌中での分解により、大気への放出量を一層抑制することができる。農業用高分子被覆資材には多くの素材と機能性を付与した資材が市販されているが、ガスバリヤー性の面では、世界的にみてもポリアミドもしくはEVOH(エチレン・ビニルアルコール共重合体)をバリヤー層に用いたフィルムに限られている。我々は、ポリアミドフィルムを用いた臭化メチルの大気放出量低減化効果の評価を行なったきたので、簡単に紹介する。被覆くん蒸期間(7日間)の処理量に対する大気への放出割合は、フィルムを通して1.4%、処理区の周囲からの漏れ(横漏れ)6.2%、計7.6%であり、従来の被覆資材に比較して放出速度と放出量を大幅に削減できた(図5)。しかし、被覆資材の撤去に伴い、合計24.1%が大気へ放出した。

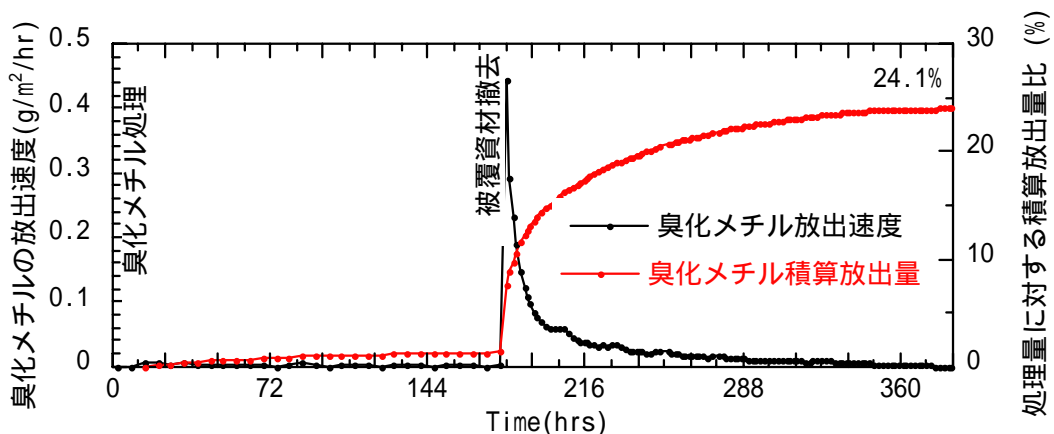


図5 バリヤー性被覆資材を用いた場合の臭化メチルの放出速度と積算放出量の推移

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処理に、ガスバリアー性被覆フィルム (EVOH: 厚さ 0.05mm) を応用した大気放出量低減化技術を検討し、その結果を図 6 に示す。バリアー性フィルムの場合には、各々最大で  $9.95\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$  と  $8.14\text{mg}/\text{m}^2/\text{hr}$  の放出フラックスが観測され、ポリエチレンフィルムからの放出量フラックス (図 3) の 1/10 以下であった。被覆資材撤去時に大きな放出フラックスが観測されたが、測定終了時までの処理量に対する放出割合も 6.6% と 7.8% と、大気への放出量低減化が十分可能であった。いずれの場合にも 6 月 14 日以後、放出フラックスの極端な減少が認められたが、これは強い降雨 (62mm) によって水封と同様な状態になったためと考えられた。バリアー性被覆資材を用いる簡単な技術により、くん蒸剤ガスを土壌中に保持し、土壌中でのくん蒸剤の分解を促進し大気への放出量削減が可能であった。

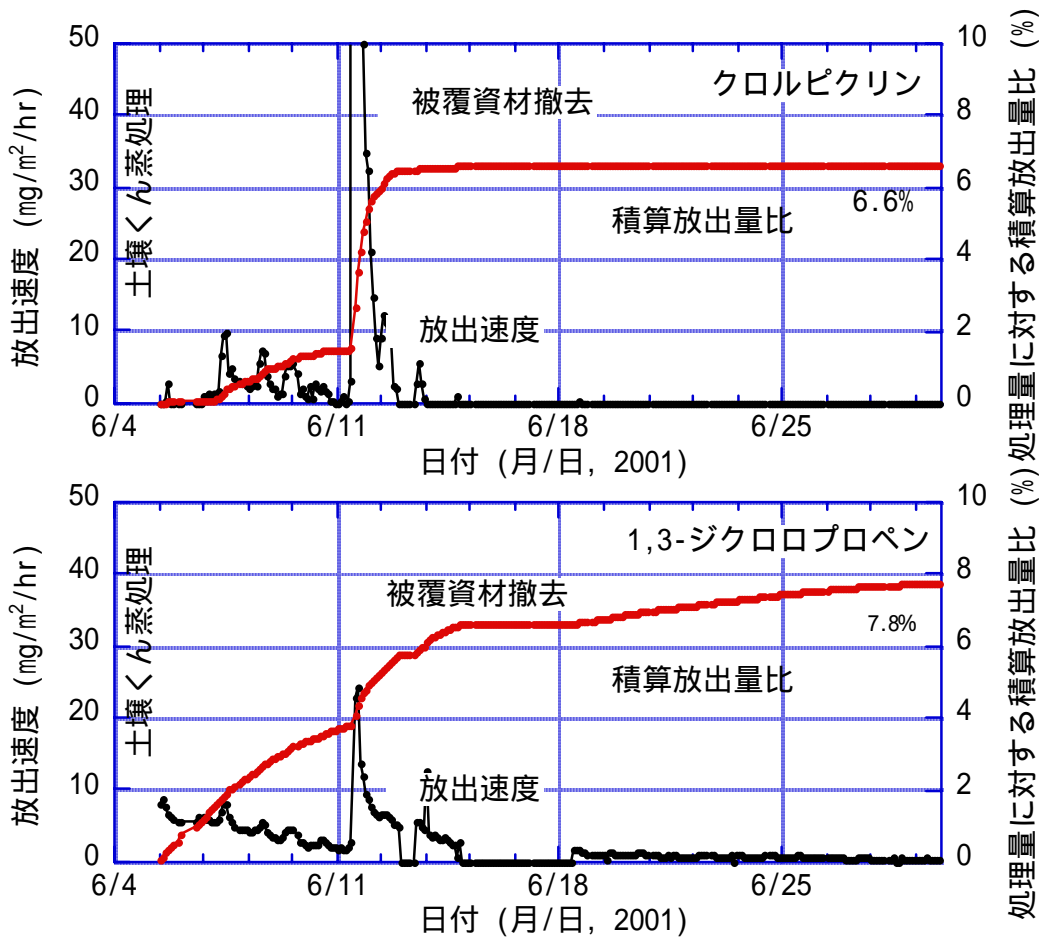


図6 バリアー性被覆資材を用いて土壌くん蒸したクロルピクリンと 1,3-ジクロロプロペンの大気放出速度と積算放出割合の推移 (EVOH: 厚さ0.05mm)  
 1,3-ジクロロプロペン = cis-ジクロロプロペン + trans-ジクロロプロペン

一般に臭化メチル、クロルピクリン、1,3-ジクロロプロペンのようなガス状物質によるくん蒸の効果は、暴露濃度 (C) と暴露時間 (T) の積 (CT 値) に依存するという Haber の法則がある。しかし、これはある濃度以下になるとこの法則に従わなくなり、暴露濃度が低くな

ればより大きな CT 値が必要となる。さらに暴露濃度にはある閾値があり、臭化メチルを用いた土壤くん蒸については厳密な濃度管理が困難なこともあって、これらに関するデータは殆ど得られていない。しかし、従来の効果試験から判断すると、バリアー性フィルムを用いた場合には、現状の  $30\text{g}/\text{m}^2$  から  $20\text{g}/\text{m}^2$  程度まで処理量の削減可能であると考えられる。

バリアー性フィルムの土壤くん蒸への適用は、バリアー性フィルムが高価なことによる経済的な不利益により現在も普及していない。しかし、最近事情が少しずつ変化してきており、バリアー性フィルムの普及も十分可能な情勢となってきた。それは、以前は臭化メチルの末端価格が  $500\text{円}/500\text{g}$  と安価であったが、徐々に上昇し  $2001$  年には  $1,000\text{円}/500\text{g}$  を越え、臭化メチルの処理量を削減することで被覆資材の差額吸収が可能となったためである(図7)。このような状況下、EC(欧州委員会)では臭化メチルの不可欠用途へのバリアー性フィルムの使用を義務づけているが、日本では経済的な実用性がないとの理由で現在のところバリアー性フィルムの不可欠用途への使用は義務づけられていない。

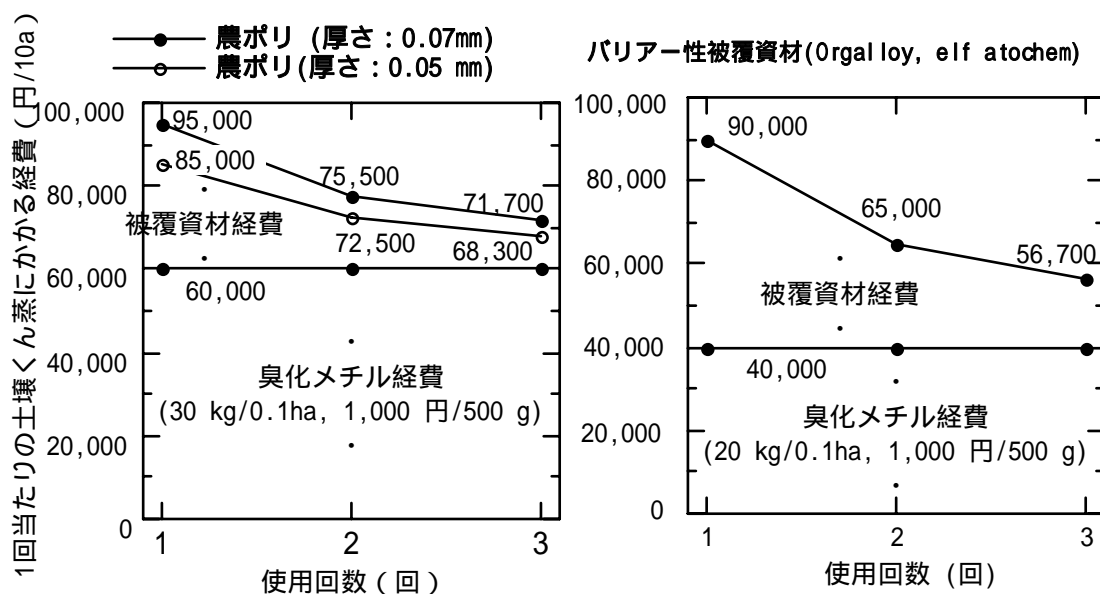


図7 被覆資材を複数回利用した場合の1回当たりの資材経費の比較

### 3-3. 土壤くん蒸剤のプラスチックフィルム透過速度の簡易評価方法

土壤くん蒸剤ガスのプラスチックフィルム透過速度を測定し評価するには、薬剤の物理化学的性質から一般に煩雑であり、困難な場合が多い。そこで、くん蒸剤ガスのフィルム透過速度の簡易評価方法を検討した。JIS Z 0208 透湿度試験を参考にして、耐腐食性ステンレス (SUS316) 製のカップ (透過試験面積  $5\text{cm}^2$ 、内容積約  $15\text{ml}$ ) を作成し、O-リング類を用いずにフィルムが固定可能となるよう加工した。この容器にくん蒸剤を  $5\sim 10\text{ml}$  注入し、恒温装置中 15、30、45、60 で 23 時間保持し、恒温装置内の空気は容器内に比較してくん蒸剤濃度が十分低くなるよう常に換気 (約  $10\text{L}/\text{min}$ ) を行った。測定は 3 連で行い、処理前後に天秤を用いてくん蒸剤の重量損失から透過速度を求めた。メチルイソチオシアネートの結果を図8、図9に示す。各測定における変動係数は  $9\sim 15\%$  で、良好な結果が得られた。測定可能な最小透過速度は用いる天秤の性能にもよるが、 $0.09\text{g}/\text{m}^2/\text{hr}$  であり、本試験の結果、従来のポリエチレンやポリ塩化ビニルフィルムは、くん蒸剤ガスの保持機能が極端に低いため、

持機能が極端に低いため、バリアー性フィルムの導入が必要であることが分かる。

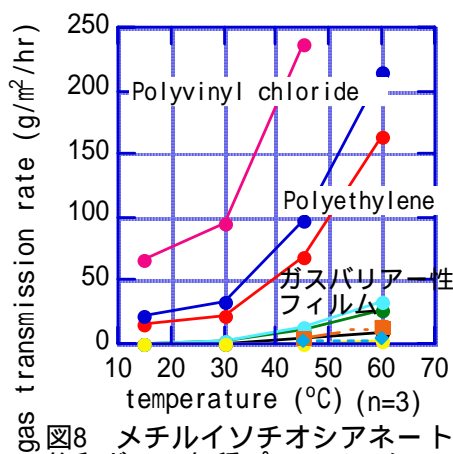


図8 メチルイソチオシアネート飽和ガスの各種プラスチックフィルム (0.05mm) 透過速度

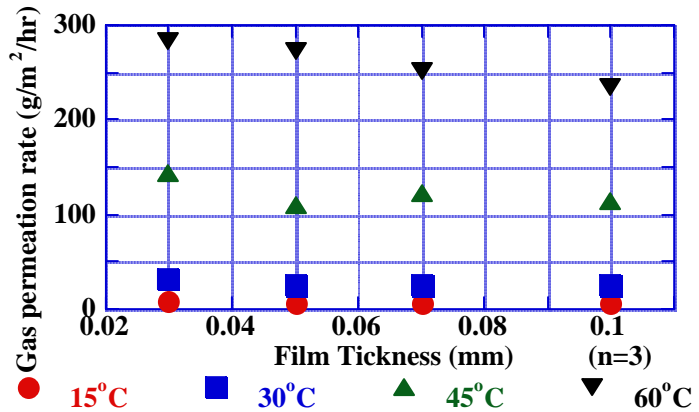


図9 メチルイソチオシアネートのポリエチレンフィルム透過速度のフィルム厚依存性

#### 4. 土壌くん蒸剤の大気環境中濃度予測

関東地方における2000年の1,3-ジクロロプロペンの大気環境中濃度予測と、2000年に使用された臭化メチルが2005年に全て1,3-ジクロロプロペンに代替されたとして、表2の仮定により大気拡散モデルAIST-ADMERを用いて計算を行った。水田以外の農耕地に均等に3月と4月の2ヶ月間に1,3-ジクロロプロペンの全てが使用されたと仮定して、この期間の大気環境中平均濃度を示している(図10)。無被覆の場合の大気中予測濃度レベルの推定結果は、我々の大気モニタリング結果と大きくかけ離れるものではなかった。日本では1,3-ジクロロプロペンの大気環境基準がないので、US EPA IRIS (Integrated Risk Information System)の大気監視基準 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較すると、超過地域は無被覆の場合2000年には27%で、2005年には44%と増加するため、臭化メチル代替薬剤として1,3-ジクロロプロペンを

表2 1,3-ジクロロプロペンの大気環境中濃度予測に用いた仮定

- ・計算範囲: 関東、1都6県(周辺の県も考慮)
- ・2000農薬年度1,3-dichloropropene有効成分出荷量分が、2000年3月~4月に各都県内で使用
- ・水田以外の農耕地に1,3-dichloropropeneを均等に配分
- ・気象条件は、アメダスデータを使用
- ・計算単位: 5km x 5km
- ・大気への放出速度は、計算期間内は均一、慣行無被覆の場合のみフガシティーモデル(Level II)で大気放出割合を計算(処理量の97%)
- ・大気放出量抑制技術は、被覆資材の適応を考慮  
ポリエチレンフィルム(セキスイ農ポリ、フィルム厚0.05mm)  
ガスバリアー性フィルム(東罐バリアスター、フィルム厚0.05mm)

現状の処理方法のまま使用する余地は既にないと判断した。農ポリを用いた場合には、2000年には10%、2005年には16%まで超過地域が減少し、バリアー性フィルムを用いた場合には0%になった。このことより、1,3-ジクロロプロペンの場合にも被覆資材の使用が必要であると考えられた。

#### 5. おわりに

臭化メチルがきわめて多くの問題に対処できたために、土壌くん蒸用薬剤についてはこれまで十分な研究がなされなず、研究者にとっても興味のある対象とはならなかった。したがって、土壌病害虫防除という複雑な問題に対処するための研究・開発が熱心になさ



れてこなかった。日本においても個々の土壌病害虫に対する代替技術がリストアップされているが、代替技術に関する経済的評価や防除効果の安定性等の評価はなされていない。複雑な栽培体系が臭化メチルの使用を前提として構築されている中で、代替技術を適用した場合に農業経営が可能であるかは現状では予測困難である。これら代替薬剤を長く使用するためにも、くん蒸剤使用者は処理量削減・放出量抑制に努めるべきであり、ここで紹介した技術が代替薬剤の施用技術の改善に繋がるものとする。

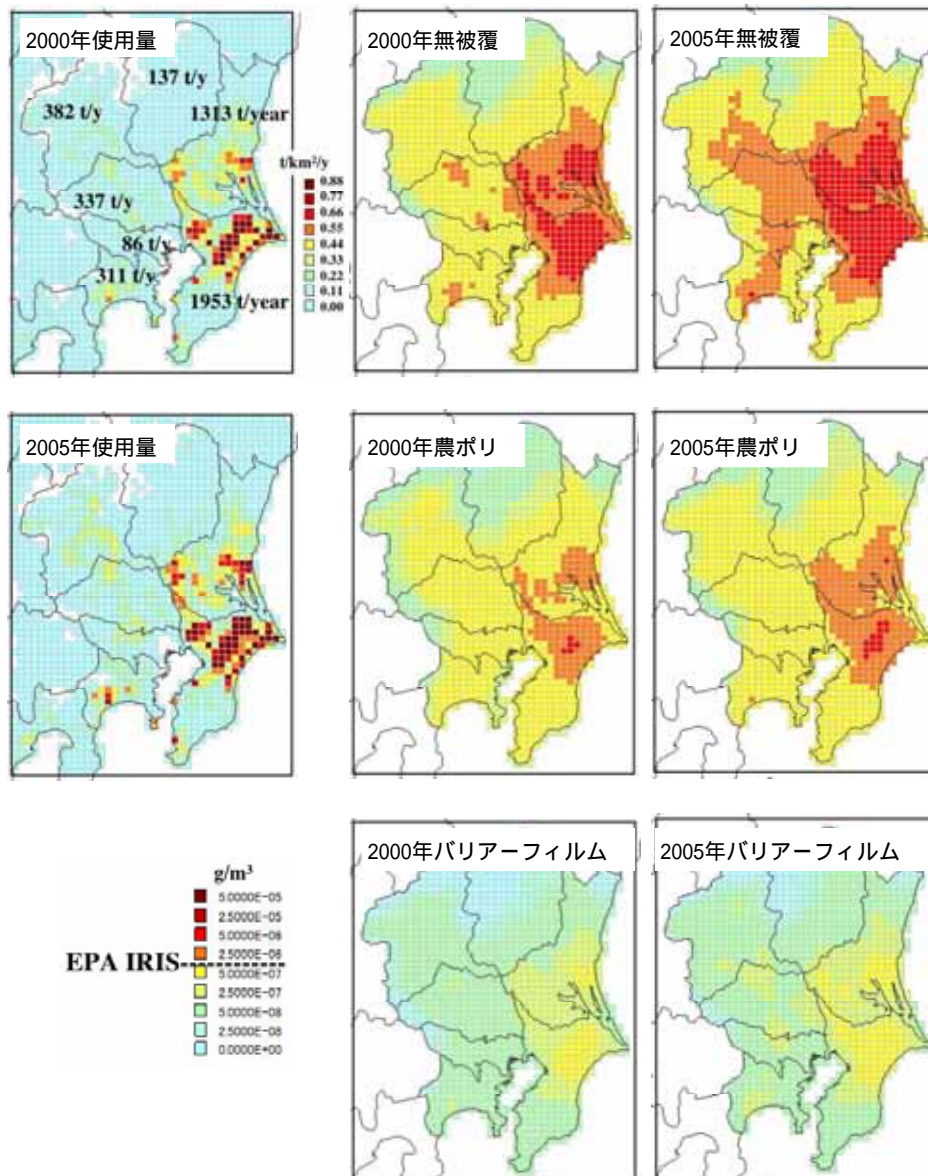


図10 1,3-ジクロロプロペンの使用量推移と大気環境中濃度予測の評価  
 (2000年の評価と2005年全廃時に臭化メチルが全て1,3-ジクロロプロペンに移行し、3月と4月に全量使用されたと仮定)

### 参考文献

- 1) S. Yvon-Lewis, IGAC Newsletter No.19, Jan (2000)
- 2) Y. Kobara, *et al.*, Organohalogen Compounds 54, 238-240 (2001)
- 3) 小原裕三：農業技術体系、追録第10号,8-15(1999)