

報 文

クロルピクリンの土壌残留およびそれによ
る土壌要因の影響*

玉川 重雄, 入 交 毅, 小山田正美

三井東圧化学株式会社

(昭和59年9月25日受理)

Persistence of Chloropicrin in Soil
and Environmental Effect on It*

Shigeo TAMAGAWA, Takeshi IRIMAJIRI and Masami OYAMADA

*Agrochemicals Laboratory, Mitsui Toatsu Chemicals Inc.,
Nishikubo, Chigasaki 253, Japan*

The effects of environmental factors of soil on the residual amount of the fumigant chloropicrin in soil were investigated. Chloropicrin in soils under laboratory conditions disappeared rapidly in Tokyo and Chiba soils. The residual amounts decreased more rapidly with increasing soil temperature. When the moisture content of soil was 20% of maximum water holding capacity, the residual amount showed the minimum level. When the soil was pre-treated with chloropicrin, the disappearance of chloropicrin was extremely retarded. In field tests, the disappearance to a 0.1 ppm level of chloropicrin needed about 25 and 70 days in Tokyo and Chiba soils, respectively.

緒 言

クロルピクリンは1917年に初めて燻蒸剤として使用された。それ以来穀物、倉庫等の燻蒸剤および土壌伝染性病害防除のための土壌殺菌剤として用いられ、作物栽培上重要な農薬となっている。クロルピクリンの適用病害と使用法に関して多数報告されているが、渡辺¹⁾によって総括的にまとめられている。

クロルピクリンの分析法に関しては能勢らの簡易法²⁾および滴定法³⁾、Kanazawa⁴⁾、Smith ら⁵⁾ および多川ら⁶⁾ のガスクロマトグラフ法が報告されている。とくに多川らは電子捕獲型検出器を用いたガスクロマトグラフ法によって、土壌中に残留するクロルピクリンを高精

度、高感度で測定している。

クロルピクリンは土壌に灌注された後、速やかに気化し、拡散によって土壌孔隙を移動し、有害生物に対して効力を発揮する。しかし、クロルピクリンは非選択的であり植物に対して有害であるので、防除目的を果たした後、土壌中より速やかに消失することが望ましい。作物の発芽阻害に関する報告⁷⁻¹⁰⁾は多数なされており、クロルピクリン灌注後作付けを急ぐ場合には土壌を耕起して通風を計り、クロルピクリンの排出を促進する必要がある。さらに、クロルピクリンは人畜への毒性が比較的高く、かつ土壌に大量に投与されるので、作物への影響のみならず土壌残留性を明らかにする必要がある。土壌残留性およびそれによぼす土壌環境要因に関する報告は多数あるが、圃場土壌中の残留量を定量的に測定した報告は少ない。多川ら¹³⁾はクロルピクリン灌注後の土壌残留性におよぼす要因について検討し、土壌水分、土壌温度、土壌孔隙量、堆肥の影響および土壌間による差を明

* 土壌中におけるクロルピクリンの残留に関する研究
(第1報)
Studies on Persistence of Chloropicrin in Soil
(Part 1)

5. 土壌中におけるクロルピクリンの残留におよぼす土壌要因

1) 温度の影響

東京農試の土壌試料 20 g を内径 3 cm, 長さ 12 cm の共栓付ガラス容器に入れ, 土壌水分を最大容水量の 60% に調整した. これを以下の所定温度で静置した後にアセトン 0.5 ml に溶解させたクロルピクリン 20 μ g を処理し, 開放のままただちに -15, 5 および 27°C 恒温暗所で 1 時間静置し, 残留するクロルピクリンを定量した.

2) 土壌水分の影響

東京農試の土壌試料 20 g を 5.1) と同様のガラス容器に入れ, 土壌水分を最大容水量の 10, 20, 40, 60 および 80% に調整した後 5.1) と同様にクロルピクリンを処理した後密栓し, 27°C 恒温暗所で 30 分および 2 時間静置した後, 土壌中に残留するクロルピクリンを定量した.

3) 土壌微生物の影響

東京および千葉農試の土壌試料 60 g を内径 5 cm, 長さ 12 cm の共栓付ガラス容器に入れて, 土壌水分を最大容水量の 60% に調整する. この土壌の深さ 1 cm の部位にクロルピクリン 5 μ l をマイクロシリンジで灌注し, ただちに覆土し軽く鎮圧した後密栓し, 27°C 恒温暗所で 60 日間静置した. 静置後クロルピクリンの残留が認められないことを 3.2) に示す分析法によって確認した後, 再度 5 μ l のクロルピクリンを同じ手順で灌注し, 第 1 回目処理と同じ条件で土壌中に残留するクロルピクリンを経時的に定量した.

6. 畑地圃場におけるクロルピクリンの残留

東京および千葉農試畑地圃場に 10 a 当り 30 l のクロルピクリンを 30 cm 間隔, 深さ 15 cm, 1 穴当り 3 ml の割合で灌注し, ただちに覆土した後 0.02 mm のポリエチレンフィルムで被覆した. 7 日後に被覆材を取り除き, トラクターのロータリー耕転によりガス抜き作業を行なった. 東京農試圃場では, 処理日より 1, 7, 14, 35 および 57 日後に表土を除いた深さ 5~10 cm 部位の土壌を採取した. また, 千葉農試圃場では, 処理日より 1, 8, 21, 40, 56 および 87 日後に東京農試土壌と同様に採取した. 採取土壌はただちに試料ビンに入れて密栓し, いずれも採取翌日に残留するクロルピクリンを定量した. これら圃場試験は 1973 年 5 月 1 日より開始した.

結果および考察

1. 土壌中のクロルピクリンの分析法

東京および千葉農試土壌試料からのクロルピクリンの添加回収率は, 添加量 0.05~200 ppm においてそれぞ

れ 87.8~96.4% および 86.9~93.5% であった. 両土壌とも高い回収率が得られた. 多川ら⁶⁾ もまたほぼ同様な分析法によって 89% 以上の回収率を得ている.

千葉農試圃場にクロルピクリンを灌注し, 1 週間後に土壌を採取し分析に供試した. 供試土壌のクロルピクリン抽出におけるアセトン浸漬時間を 30 分および 2, 4, 6, 18, 24 時間とした場合, クロルピクリンの回収量はそれぞれ 0.105, 0.195, 0.220, 0.250, 0.370, 0.390 ppm であった. 採取土壌のアセトン浸漬時間を延ばすことによりクロルピクリンの回収量が増加した. このことは, 土壌構成物への吸着, 土壌団粒中の滞留等によって土壌粒子に保持されているクロルピクリンが徐々にアセトンに抽出されてくることを示した.

2. 容器内土壌中におけるクロルピクリンの消長

東京および千葉農試土壌における開放および密封条件でのクロルピクリンの残留量の推移を Fig. 1 に示す. 両土壌の残留量は, 最も残留量の多かった千葉農試土壌密封条件において処理後 5 日で処理量 (土壌に対する濃度が 138 ppm) の 1%, 10 日で 0.7%, 30 日後で 0.01% に減少した. 千葉農試土壌開放条件および東京農試土壌の開放および密封条件下で, 5 日後に 0.05% 以下, 30 日後には検出されなかった. 両土壌間および開放・密封条件間での残留性は異なったが, いずれにおいても処理後急速に土壌残留量が減少した. 開放条件と密封条件の 5 日および 10 日後の土壌残留量を比較すると, 東京農試土壌で約 4~7 倍, 千葉農試土壌で約 7~40 倍密封条件下の残留量が多かった. クロルピクリンの蒸気圧が 18.3 mmHg (20°C) であり, きわめて揮散性の高い化合物で

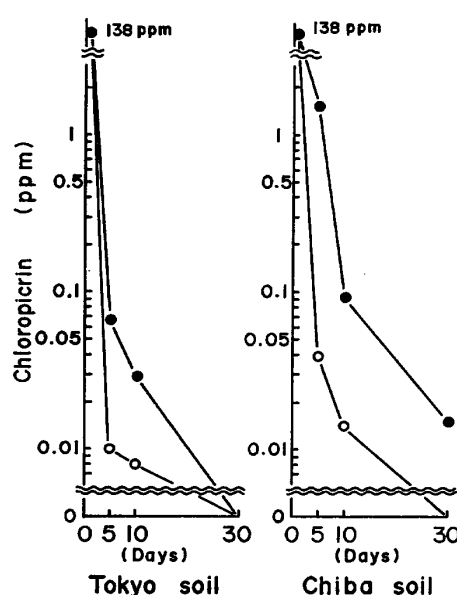


Fig. 1 Change in amount of chloropicrin in soils.
○: open system, ●: closed system.

ある。すでに土壌中に処理されたクロルピクリンが、大気中へ揮散することが明らかにされている^{11,12)}。しかし本研究において、両土壌の密封条件におけるクロルピクリンの残留量はきわめて急速に減少した。この結果は、クロルピクリンの土壌中からの消失が大気中への揮散とともに、分解も急速に起こることを示した。これまでに、クロルピクリンの土壌残留は土壌の有機物含量¹³⁾や粘土含量¹⁴⁾に影響されることが明らかにされている。供試した両土壌における残留量を比較すると、開放条件で約2～4倍、密封条件で約3～30倍量いずれも千葉農試土壌が高かった。土壌の理化学的性質を見ると、有機物含量は千葉農試土壌が約1%高く、粘土含量は東京農試土壌が9%高い。本試験からは残留性と土壌の理化学的性質との関係について言及することは不十分であるが、沖積鈹質土の東京農試土壌より火山灰土である千葉農試土壌において、残留が高いことが明らかになった。

3. 土壌中におけるクロルピクリンの残留におよぼす土壌要因

クロルピクリンの残留におよぼす温度の影響は、処理後1時間で明瞭に現われた。温度が高い条件ほど残留量は減少し、 $-15, 5$ および 27°C でそれぞれ $0.402, 0.210$ および 0.027 ppm であった。前述した2.の結果は、クロルピクリンが急速に分解することを示した。しかし、本試験では開放条件下1時間後の残留量であり、クロルピクリン残留量の違いは分解性よりもクロルピクリンの蒸気圧の温度間差異による大気中への揮散性の違いによるものと考えられる。クロルピクリンの蒸気圧は次式によって示される¹⁷⁾。

$$\log_{10} P = A - B/T$$

P : mmHg, T : $^{\circ}\text{K}$, A : 8.28, B : 2054, $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ の範囲と示されているが、 -15°C の値もこの式より算出した。

$-15, 5$ および 27°C における蒸気圧はそれぞれ2.06, 7.69 および 26.77 であった。減少量と蒸気圧の相関係数は $r=0.950$ であった。多川ら¹³⁾や Stark¹⁴⁾ は土壌温度の上昇に伴って残留量が減少したことを報告している。彼らは、この残留量と温度の関係をクロルピクリンの蒸気圧の差によるものと考えしている。

クロルピクリンの残留におよぼす土壌水分の影響を Fig. 2 に示す。処理後30分および2時間の残留量におよぼす水分の影響は同じであった。ほとんど風乾状態に近い最大容水量の10%区ではクロルピクリンの残留量が高く、20%区で最も低い値を示し、水分含量の上昇とともに再び残留量が高くなった。鈴木¹⁵⁾はクロルピクリンの粘土粒子への吸着量が、高い水分状態になると増大す

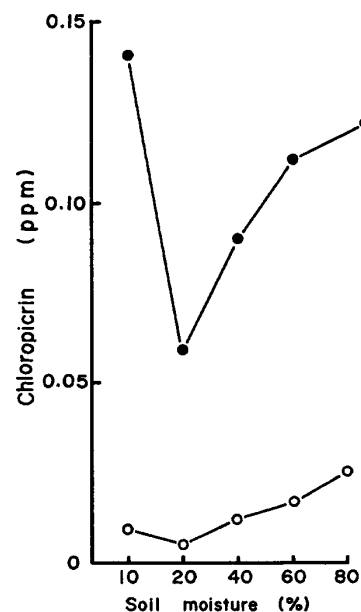


Fig. 2 Effects of soil moisture on residual amount of chloropicrin in soil in closed systems.

●: 0.5 hr after treatment, ○: 2 hr after treatment.

Soil moisture (%) means that of maximum water holding capacity.

ることを報告している。本試験の結果からは、風乾状態に近い水分においては土壌粒子への吸着が強く起こり残留量が増大するのに対し、20%以上の水分状態では水分の増加とともにクロルピクリンの水への溶解量 (20°C での水溶解度: 1620 ppm) が増加したり、あるいは土壌孔隙が水によって塞がれるために大気中への揮散が抑制されるので、残留量が増大するものと考えられる。

同一土壌にクロルピクリンを繰り返し2回処理した場合の残留量の経時変化を1回処理の場合と比較して Fig. 3 に示す。東京および千葉農試土壌において、1回処理したときより2回目に処理した後のほうが両土壌ともクロルピクリンの減少が著しく抑制された。1回目と2回目処理での10日後の残留量を比較すると、東京農試土壌で46倍、千葉農試土壌で86倍、2回目処理での残留量が増大した。この結果は土壌中におけるクロルピクリンの分解に、土壌微生物が関与していることを示しているものと推定される。クロルピクリンの細菌に対する致死濃度は $10^{-7} \sim 10^{-8}$ g/ml¹³⁾ (空気中での濃度: 1.4~14 ppm) とされている。また、他の糸状菌等の微生物も土壌病原菌の殺菌効果¹⁾ から、細菌と同様にきわめて低濃度で致死するものと思われる。1回目処理によってクロルピクリンの分解に関与する微生物が、著しく減少したことが推定される。2回目処理におけるクロルピクリン

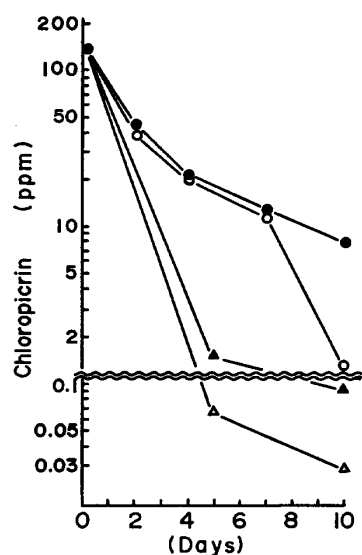


Fig. 3 Effects of repeated treatment on amount of chloropicrin in soils in closed systems.

○: 2nd treatment in Tokyo soil, ●: 2nd treatment in Chiba soil, △: 1st treatment in Tokyo soil, ▲: 1st treatment in Chiba soil.

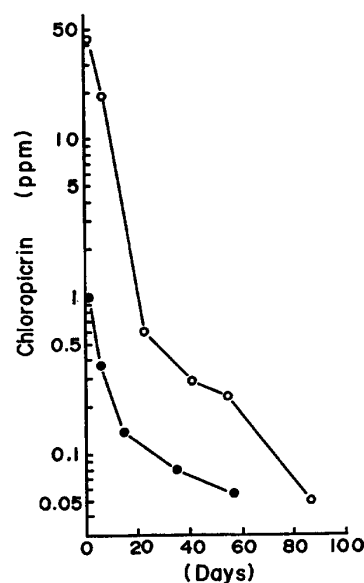


Fig. 4 Change in amount of chloropicrin in the field soils.

●: Tokyo Agricultural Experiment Station, ○: Chiba Agricultural Experiment Station.

の減少は、揮散によるものと非微生物的な分解によるものと思われる。しかしながら、他の方法によって殺菌した土壌におけるクロルピクリンの消長については、明らかにしていない。クロルピクリンの分解に関与する微生物的および非微生物的要因解析はさらに検討する必要がある。

4. 畑地圃場におけるクロルピクリンの残留

東京および千葉農試圃場におけるクロルピクリン残留量の経時変化を Fig. 4 に示す。両土壌における残留性は異なり、東京農試圃場での残留量に比べ千葉農試圃場での残留量は処理後1日で44倍、7日（東京農試圃場は8日）で50倍高かった。また、0.1 ppm まで低下する日数を比較すると東京農試圃場で27日、千葉農試圃場では72日を必要とし、ほぼ2.5倍であった。しかしながら、Fig. 1 に示す容器内試験に比べ、圃場試験における両土壌間の残留性の差は著しく大きかった。クロルピクリンの残留性に関与する両試験場の平均気温は、最も大きな差となった日においても2.5°Cであり、試験期間中ほとんど同じであった（1973年5月1日～6月29日の平均気温、東京農試：14.5～22.5°C、千葉農試：13.0～22.5°C）。また、クロルピクリンの残留に関与する土壌水分含量を、両圃場より採取し分析に供試した土壌について比較すると、ほぼ同じであった。その平均水分含量（処理後1日から56日または57日までの5試料、5試料間の水分含量の違いは両土壌ともほとんどなかった）は東京農試圃

場から採取した土壌で29.4%、千葉農試圃場から採取した土壌で38.4%であった。しかし、最大容水量に対する水分含量は両土壌ともほぼ50%に相当し、その差はなかった。しかし、試験期間中の降雨回数および降雨量は、試験期間中（1973年5月1日～6月29日）東京農試では延べ16日、147 mm 降水したのに比べ、千葉農試では延べ33日、276 mm 降水し、降雨日数および降雨量ともほぼ2倍であった。この降雨条件の違いがクロルピクリンの土壌中における分解や大気中への揮散に関与する土壌要因に影響し、容器内試験に比べ著しい残留量の差になったものと推察される。

10 a の圃場にクロルピクリンを30 l (50 kg) 灌注した場合の濃度を換算すると、土壌重量を土壌の仮比量を1とし深さ20 cm までで200トンとなり、クロルピクリンが深さ20 cm までに均一に分布すると仮定すれば、土壌に対し250 ppm に相当する。本試験の結果から、圃場に灌注されたクロルピクリンは、土壌中よりきわめて急速に消失することが明らかになった。長野県における4月中旬の試験¹⁶⁾において、ハクサイの発芽に障害が発生しない土壌残留濃度が15 ppm 以下であり、ガス抜き作業なしでも処理後10日以後であればハクサイに薬害が発生しないことが明らかにされている。今回の圃場での残留試験は、土壌採取1日後に分析した残留量で、必ずしも実際の土壌中での残留量とは異なるとも考えられるが、寒冷地を除く春から秋までの期間にイチゴなどの敏

感な作物を除けば、クロルピクリン処理後2~3週間で、ほぼ作物に影響しない濃度まで低下するものと思われる。

要 約

土壌中におけるクロルピクリンの残留性と残留におよぼす土壌要因を明らかにした。室内試験において、土壌中のクロルピクリンは急速に消失し、千葉農試土壌より東京農試土壌中でより急速に消失した。クロルピクリンの残留量は、温度の上昇とともに減少した。土壌水分が最大容水量の20%より多くなるか、少なくなるとクロルピクリンの残留量は増加した。土壌にあらかじめクロルピクリン処理した土壌に、再びクロルピクリン処理すると、その消失速度は著しく遅かった。圃場試験においてもまた、クロルピクリンは急速に土壌中から消失し、0.1 ppm まで消失するのに東京農試圃場で約25日、千葉農試圃場で約70日であった。

おわりに、本研究に対しまして終始重要なるご助言を賜りました名古屋大学農学部教授鉾塚昭三先生に厚くお礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) 渡辺文吉郎: 植物防疫 **18**, 9 (1964)
- 2) 能勢和夫, 下長根鴻, 鈴木隆之: 日植病報 **34**, 191 (1968)
- 3) 山本 亮: 新農薬研究法, 南江堂, p. 313, 1958
- 4) J. Kanazawa: *Agric. Biol. Chem.* **27**, 159 (1963)
- 5) D. H. Smith & R. S. Shigenaga: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **25**, 829 (1961)
- 6) 多川 閃, 都丸敬一: 秦野たばこ試験報告 **65**, 77 (1969)
- 7) 野田弘之, 荒木隆男, 上野 等, 鈴木直治: 日植病報 **29**, 94 (1964)
- 8) 野田弘之, 上原 等: 日植病報 **30**, 305 (1965)
- 9) 野田弘之, 上原 等: 日植病報 **32**, 331 (1966)
- 10) 野田弘之, 上原 等: 香川農試研報 **17**, 53 (1966)
- 11) 玉川重雄, 入交 毅, 小山田正美, 立花 肇, 遠山輝彦: 日本農薬学会第4回大会要旨集, p. 341, 1979
- 12) 和田健夫: 植物防疫 **37**, 17 (1983)
- 13) 多川 閃, 都丸敬一: 秦野たばこ試験報告 **65**, 85 (1969)
- 14) F. L. Stark, Jr.: *Cornell Univ. Exp. Stn. Mem.* **278**, 1 (1948)
- 15) 鈴木直治: 土壌病害の手引, 土壌病害対策委員会編, 白泉堂, p. 132, 1960
- 16) 矢ノ口幸夫, 和田健夫, 清井敏博, 清水節夫, 赤沼礼一, 今井元吉: 関東東山病害虫研究会年報 **30**, 77 (1983)
- 17) 日本化学会編: 化学便覧, 丸善, p. 516, 1958