

含臭素農薬と肥料由来臭素の作物と土壌への残留 及び地下水への影響

結 田 康 一*・駒 村 美佐子*

(1986年6月3日受理)

含臭素農薬である臭化メチル剤および二臭化エチレン剤の使用による作物と土壌への臭素残留について考察を行うとともに、地下水中の臭素濃度に及ぼす影響の実態について検討した。その結果、含臭素農薬の使用量の多い地域の（浅層）地下水中の臭素濃度は、対照に比べて200倍も高いことが明らかとなった。

また、塩化カリ等臭素を含有する化学肥料の施用によっても、作物中の臭素含量は増加する。しかし増加の度合は含臭素農薬を使用した場合に比べると、著しく小さいことが明らかとなった。

目 次

I 序 論.....	1	IV 塩化カリ肥料等化学肥料が作物の臭素吸収に及ぼす影響	11
II 含臭素農薬が作物と土壌の臭素残留に及ぼす影響についての考察.....	2	1 化学肥料および試薬中の臭素および塩素濃度	11
1 臭化メチルくん蒸ハウス内で栽培した野菜および土壌の臭素残留.....	2	(1) 方 法	11
2 臭化メチルくん蒸跡地に栽培した水稻および土壌の臭素残留.....	4	(2) 結果および考察	11
3 二臭化エチレン消毒の露地畑で栽培した作物および土壌の臭素残留.....	6	2 塩化カリ肥料等の施用が作物の臭素吸収に及ぼす影響	12
III 含臭素農薬の使用が地下水中の臭素濃度に及ぼす影響.....	8	(1) 方 法	12
1 方 法.....	8	(2) 結果および考察	12
(1) 採水地域と採水方法.....	8	3 カリ肥料中の臭素の経根吸収における作物間差異	15
(2) 全臭素と全塩素の分析法.....	8	(1) 方 法	15
2 結果および考察.....	8	(2) 結果および考察	15
		V む す び	17
		謝 辞	18
		引用文献	18
		Summary	20

I 序 論

臭化メチル剤(CH_3Br を主成分とする)や二臭化エチレン剤($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ を主成分とする)などの含臭素農薬が、米麦等の貯穀類、飼料、豆類、輸入木材などのくん蒸剤として、あるいは野菜や果樹園土壌などの殺線虫剤、殺菌

剤として広範囲に使用されている(角田, 1973, a, b, 1974, 齊藤 1975)。

臭化メチル(MB剤)は、殺線虫力は代表的な殺線虫剤である二臭化エチレン(EDB)剤の約1/4にすぎないが、殺菌力のはるかに大きく施設栽培で大きな問題となる疫病に卓効を示すほか、殺草力がきわめてすぐれ省力栽培

の観点からも高く評価されている(角田, 1974)。そのため、施設栽培を中心に需要はきわめて大きい。EDB剤も殺線虫剤として、露地畑作物や果樹の栽培において広く用いられてきた(角田, 1973, a, b, 農水省農蚕園芸局植物防疫課, 1984)が、1985年から行政指導により使用をとりやめることになった。

一方、これら含臭素農薬に由来する臭素過剰摂取の人体への悪影響が危惧されており、世界各国で無機臭素あるいは総臭素の農作物中の残留基準を設けている(THOMPSONら, 1969, GUINN, 1971, STAERKら, 1974)。

わが国ではWHOの残留農薬専門協議会から無機臭素の国際残留基準が勧告された(石倉ら, 1969, Evaluation of Some Pesticide Residues in Food, 1966)ことに基づき、食品衛生調査会残留農薬部会で審議した結果、1970年10月とりあえず小麦に対してのみ「無機臭素として50ppm」という規制値を決め(結田ら, 1973), 1984年に至り米に対して同じく50ppmの暫定基準値を決めた。

以上の情勢を考慮し、著者らは10年以上前から臭素残留の研究を行ってきており、そこで得られた結果はすでに報告してある(結田ら, 1973, 1977, 1980, 1981a, 1981b, 1984b)。本論文ではさらに地下水の臭素濃度に及ぼす影響について明らかにしようとした。すなわちこれら含臭素農薬の使用量が比較的大きい宮崎県を対象に選び、現地の井水中の臭素濃度を定量して、その実態と問題点を明らかにした。また、臭素は化学肥料、特に塩化カリ肥料中にもかなり高濃度に含有されており(結田ら, 1977), これらが作物の臭素濃度にどの程度の影響を及ぼすか明らかにしておくことは、含臭素農薬による臭素残留問題を考察する上でも大切である。そこで、これらが作物の臭素吸収に及ぼす影響をポット試験等を行って明らかにした。

II 含臭素農薬が作物と土壌の臭素残留に及ぼす影響についての考察

1. 臭化メチルクん蒸ハウス内で栽培した野菜および土壌の臭素残留

土壌くん蒸のなかでも最も臭素残留が大きいと予想されるハウスのMB剤による全面くん蒸ハウス栽培野菜や土壌の臭素残留に及ぼす影響について、主要な施設栽培地帯の一つである宮崎県下の農家ハウスを対象に調査した(結田ら, 1980, 結田 1984b)。その結果、次のことが考察された。

(1) 臭化メチルクん蒸の有無別ビニールハウスカ栽培野菜および土壌中の臭素濃度

表1に示すようにくん蒸ハウス野菜の葉身、可食部とも無くん蒸ハウス野菜に比べて15~33倍も臭素濃度が高くなっている。土壌はいずれもくん蒸ハウスの方が臭素濃度がかなり高くなっているが、くん蒸の有無以上に土壌の種類による臭素濃度の違いが大きい。例えば、キュウリの無くん蒸ハウスにおいて、多湿黒ボク土の平均臭素濃度は灰色低地土より10倍も高くなっている。しかし、そこで栽培された作物中の臭素濃度は灰色低地土の方が逆に3倍も高くなっている。従って、多湿黒ボク土中の高濃度臭素は普通のハウス栽培条件下では作物に吸収されにくい不溶性の形態のものが多く、しかもその大部分はMB剤起源でない天然臭素と推定される。

(2) ハウス野菜および土壌中の臭素濃度の経時変化

ハウス栽培キュウリ葉身および土壌中の臭素濃度の経時変化を図1に示す。MB無くん蒸の葉身中の臭素濃度がほぼ一定なのに対し、くん蒸したものは日数を重ねるにつれて減少している。これはキュウリ葉身は生長に伴う乾物重の増加が大きく、その分、体内臭素濃度が低下したと推定される。これに対して、土壌中の臭素濃度はくん蒸の有無を問わずこの期間内では明らかな変化が認められない。これは最初のサンプリング時期でもくん蒸後3ヵ月以上経過しており、MB剤由来の臭素の相当部分がすでに他へ逸脱ないしは作物に吸収されているためと考えられる。

(3) 臭化メチル剤由来臭素の土壌残留

MBくん蒸キュウリ栽培ハウスの土壌中の臭素濃度を表2に示す。くん蒸前の臭素平均濃度201ppmに対し、つる上げ期218ppmと平均して17ppm高くなっていたが有意の差とは認められなかった。一方、表1の収穫期のくん蒸ハウス土壌の臭素濃度が、無くん蒸ハウス土壌に比べて多湿黒ボク土で平均1.4倍、灰色低地土で平均2.5倍になっていることなど考え合わせると、多くの土壌で栽培終了時においてもMB剤由来の臭素がある程度残留すると推定される。ちなみにMB剤の平均的使用量40kg/10aのすべてが土壌表層15cm(平均的作土層厚)にとり込まれたとした場合、黒ボク土或多湿黒ボク土(仮比重0.7を用いる)では、MB剤起源臭素濃度が314ppm、灰色低地土(仮比重1.2を用いる)では180ppmとなる。従って、くん蒸ハウスと無くん蒸ハウス土壌の臭素濃度差である多湿黒ボク土75ppmと灰色低地土27ppmはMB剤使用総量の24%と15%に相当する。

MBくん蒸キュウリ可食部の臭素濃度は、土壌間の差異はほとんどなく、平均して対照の21.5倍も高くなっていたが、調査した対象地域、作物とも非常に限定された

表1 MBくん蒸の有無別ビニールハウス栽培野菜および土壌中の平均臭素濃度

作物	M B くん蒸 の有無	土 壌	試料(点数)	ppm/乾物	ppm/新鮮物	採取地(点数)	採取年月日(点数)
キ ユ ウ リ	+	多湿黒ボク土 (水田ハウス)	葉 身(21)	2,260±1,091* (910~4,390)	290± 138* (118~ 570)	日 向 市(19)	1976. 2. 27(10)
			可食部(10)	1,620± 555 (810~2,540)	71± 24 (36~ 112)	川 南 町(1)	1975. 5. 8(9)
			土 壌(21)	250± 45 (177~ 296)		都 農 町(1)	1975. 5. 30(2)
	+	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(6)	2,390± 878 (1,600~4,010)	358± 132 (240~ 602)	清 武 町(1)	1975. 6. 18(6)
			可食部(6)	1,730± 387 (1,240~2,380)	76± 17 (54~ 104)	宮 崎 市(5)	
	-	平 均	土 壌(6)	45± 15 (23~ 59)			
ビ ー マ ン	+	多湿黒ボク土 (水田ハウス)	葉 身(27)	2,290±1,033 (910~4,390)	305± 137 (118~ 602)		
			可食部(16)	1,660± 488 (810~2,540)	73± 21 (36~ 112)		
			土 壌(27)	204± 96 (23~ 296)			
	-	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(5)	58± 10 (48~ 74)	8.1± 2.6 (6.2~12.5)	日 向 市(5)	1976. 2. 27(5)
			可食部(5)	48± 29 (21~ 93)	2.1± 1.3 (0.93~ 4.1)		
			土 壌(5)	175± 30 (135~ 216)			
カ ボ チ ャ	+	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(5)	157± 84 (63~ 278)	21.6±11.5 (9.5~38.2)	宮 崎 市(4)	1976. 3. 8(2)
			可食部(3)	135± 31 (100~ 154)	5.6± 1.2 (4.4~ 6.8)	佐土原町(1)	1975. 5. 30(1)
			土 壌(5)	18± 5.6 (13~ 27)			1975. 6. 18(2)
	-	平 均	葉 身(10)	108± 77 (48~ 278)	15.3±10.9 (6.2~38.2)		
			可食部(8)	81± 53 (21~ 154)	3.4± 2.1 (0.93~ 6.8)		
			土 壌(10)	96± 85 (13~ 216)			
カ ボ チ ャ	+	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(2)	660± 221 (503~ 816)	84± 28 (64~ 104)	西 都 市(2)	1976. 3. 2(2)
			可食部(2)	294± 54 (255~332)	19.4± 3.6 (16.8~21.9)		
			土 壌(2)	37± 2.8 (35~ 39)			
	-	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(2)	46± 28 (26~ 66)	5.9± 3.6 (3.3~ 8.4)	西 都 市(2)	1976. 3. 2(2)
			可食部(2)	20± 11 (12~ 28)	1.3±0.78 (0.79~ 1.9)		
			土 壌(2)	15± 5.7 (11~ 19)			
カ ボ チ ャ	+	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(3)	3,830± 322 (3,570~4,190)	590± 49 (550~ 645)	宮 崎 市(3)	1975. 5. 30(1)
			土 壌(2)	25.3± 25 (7.6~ 43)			1975. 6. 18(2)
	-	灰色低地土 (水田ハウス)	葉 身(3)	117± 61 (56~ 178)	18.0± 9.4 (8.6~27.4)	宮 崎 市(3)	1975. 5. 30(2)
			土 壌(3)	16.4± 8.2 (7.2~ 23)			1975. 6. 18(1)

*標準偏差

ものであり、この結果をそのまま全国的かつ広範囲の農作物にあてはめることはできない。しかし、全国の施設栽培地帯でMB全面くん蒸が広く行われており(農水省、農蚕園芸局植物防疫課, 1984), 作物への臭素残留は相当

広範囲に及んでいる可能性を否定することはできない。

作物地上部に吸収される臭素の量を、表1の分析結果より試算してみると、キュウリでは約1.1kg/10a(同地方の平均的収量の茎葉2,000kg/10a, 果実7,000kg/10a(各

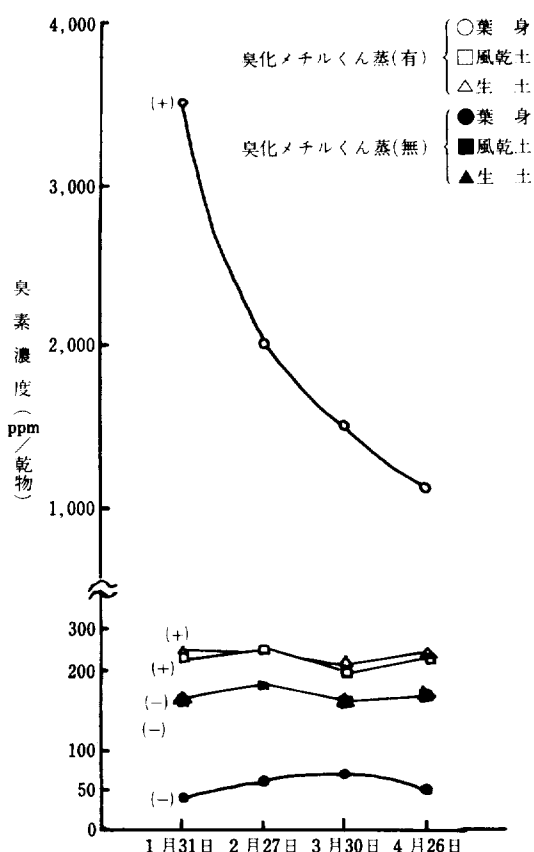


図1 ハウスキュウリ葉身および土壌中の臭素濃度の経時変化(有は3ヶ所, 無は4ヶ所の平均値)

- ・キュウリ定植は11月上～中旬, その4～5日前に臭化メチルくん蒸を行う。
- ・採取地点はいずれも日向市, 土壌はいずれも多湿黒ボク土(水田ハウス)。

表2 MBくん蒸前とくん蒸後のキュウリの
つる上げ期の土壌中の平均臭素濃度
(ppm/乾物)

くん蒸前	つる上げ期
201±27*	218±22*
(146~225)	(193~258)

土壌はいずれも黒ボク土(7畑ハウス平均)

*標準偏差

新鮮重)と表1のくん蒸有のキュウリ葉身と可食部の平均臭素含量をもとに概算]であり, そのすべてがMB剤に由来するとしても, くん蒸したものの3.3% (MB剤使用量40kg/10a, 臭素として33kg/10a含有されていたと仮定)が吸収されたにすぎない。

土壌への臭素残留率は土壌中のバックグラウンドが高い

ことや, 調査土壌の点数が少ないために明確にすることは難しいが, 栽培終了時点においては多めに見積っても20%を越えることはないと推定される。また, MBの沸点は4℃と低く大気中への揮散のおそれもあるが, くん蒸に先立ちハウス外にMB剤が漏れないようハウスを目張りし, その後, 野菜定植時まで4～5日ハウスを閉め切る等の措置をとるため, ハウス外の大気中への揮散率は低いと推定される。従って, 残りは土壌中で無機化してかんがい水に溶け出し, 地下水層に滲透していくと考えられる。

2. 臭化メチルくん蒸跡地に栽培した水稻および土壌の臭素残留

ハウス栽培跡地で広く栽培されている水稻に, 前作野菜畑でのMBくん蒸起源の臭素がどの程度吸収されるかを, 同じく宮崎県下の農家圃場を対象に調査した(結田ら, 1981b, 結田, 1984b)。その結果, 次のことが考察された。

MBくん蒸ハウス跡地(くん蒸有)とハウス外(くん蒸無)の水稻茎葉および土壌中の平均臭素濃度の経時変化を図2に示す。また, 収穫期の玄米, 茎葉および土壌中の平均臭素濃度を対照水田と対比させて表3に示す。収穫期の臭素濃度は茎葉, 玄米ともハウス跡地(ハウス内)の方がハウス外に比べて平均4倍前後高くなっており, 前作でのMBくん蒸由来の臭素が湛水条件下にもかかわらず土壌中に残留し, 後作水稻に吸収されたことを示している。一方, ハウス外といえども茎葉, 玄米中臭素濃度は, 非汚染地水田に比べると, 数倍～数10倍となっている。その理由はハウスの内と外といっても同じ一枚の水田圃場内であり, かん水や代かき等の農作業のため, ハウス跡地の土壌残留臭素の一部はハウス外の位置へも移動し, そこで水稻に吸収されたためと考えられる。なお, 水稻茎葉中の臭素濃度は土壌の種類によって異なり, 多湿黒ボク土の方が灰色低地土のものより2倍近く高い。表3の多湿黒ボク土水田の水稻茎葉中臭素濃度が灰色低地土や褐色低地土のそれよりむしろ低いことを考慮すると, MBくん蒸由来の臭素も多湿黒ボク土の方がより多く残留し, 水稻にも多く吸収されていることがうかがえる。

ハウス跡地の水稻茎葉中の臭素濃度の経時変化をみると, 特徴的なことは図2からわかるとおり, 活着期(採取日6月29日, 7月2日)から収穫期(採取日9月21日, 9月26日)に至るまで乾物重は100倍前後に増大するにもかかわらず臭素濃度の変化は少ない。このことは, 生育後期までMBくん蒸由来の土壌残留臭素が水稻に吸収さ

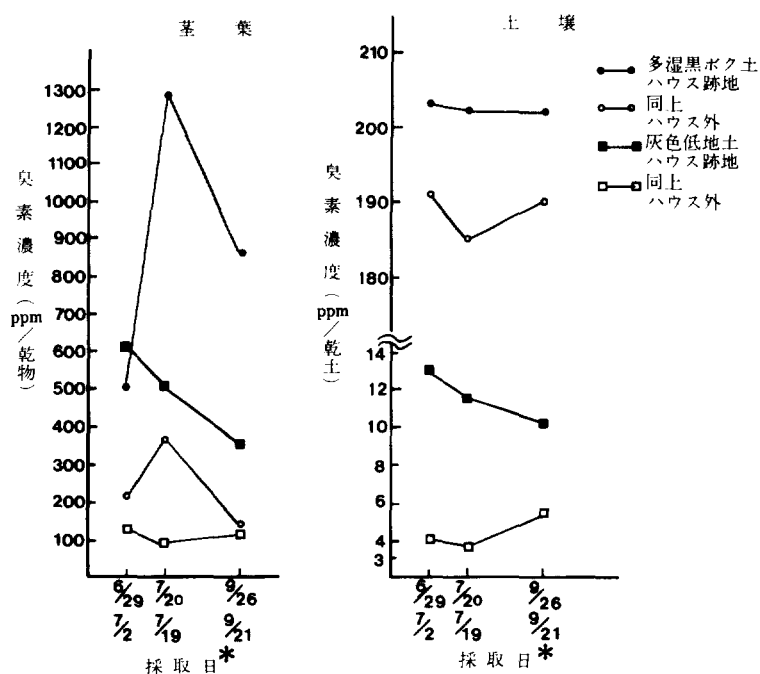


図2 MBくん蒸ハウス跡地およびハウス外水田における水稻茎葉および土壌(作土)中臭素濃度(平均値)の経時変化

*上段は多湿黒ボク土、下段は灰色低地土

表3 MBくん蒸ハウス跡地、ハウス外および非汚染地(対照)水田における水稻茎葉、玄米および土壌中の臭素濃度

土 壤	MBくん蒸処理	採取地	採取年月日	茎 葉		玄 米		土 壤	
				(試料数)	ppm/乾物	(試料数)	ppm/風乾物	(試料数)	ppm/乾物
多 湿 黒 ボ ク 土	ハウス跡地 (MBくん蒸有)	宮崎県 日向市	1977. 9. 26	(4)	856± 582* (455~1,718)	(4)	7.7± 4.5* (3.9~13.8)	(4)	202± 12* (188~217)
	ハウス外 (MBくん蒸無)	"	"	(4)	138±116 (54~308)	(4)	1.7 ±2.0 (0.37~4.6)	(4)	190±18 (180~216)
	対 照 (非 汚 染)	千葉県 新潟県	1972. 9. 20 1975. 9. 18	(2)	8.4±3.7 (5.8~ 11)	(1)	0.13	(2)	19±4.2 (16~22)
非黒ボク土 (灰色低地土, 褐色低地土, グライ土)	ハウス跡地 (MBくん蒸有)	宮崎県 口富町	1977. 9. 21	(5)	360±104 (245~526)	(5)	5.7± 3.3 (2.2~11.0)	(5)	10.2± 1.2 (9.0~11.9)
	ハウス外 (MBくん蒸無)	"	"	(5)	111± 74 (41~213)	(5)	1.5±0.68 (1.0~2.7)	(5)	5.4±1.6 (2.9~7.2)
	対 照 (非 汚 染)	新潟県 岐阜県 愛知県	1974.10.15~17 1975. 9. 16~18 1975.10.23~24	(28)	21±14.6 (1.7~ 62)	(16)	0.66±0.41 (0.32~1.9)	(29)	4.2±3.0 (0.66~ 13)
平 均	ハウス跡地			(9)	580.4	(9)	6.6		
	ハウス外			(9)	123.0	(9)	1.6		
	対 照			(30)	20.2	(17)	0.6		

*標準偏差

れ続けたためと考えられる。

臭素残留基準との関連で問題となる玄米中の臭素濃度は、表3に示すごとく非汚染水田の平均0.6ppm、ハウス外の平均1.6ppmに対し、ハウス跡地は平均6.6ppmと非汚染水田に比べて約11倍、ハウス外に比べても約4倍ほど高くなっており、前作のハウスくん蒸の影響がはっきり認められる。しかし、最高値でも13.8ppmで暫定基準値を越えるものはなかった。また、玄米/水稻茎葉の臭素濃度比が、ハウス跡地、ハウス外とも0.01前後で、キュウリやピーマン果実(可食部)の0.72や0.45(いずれもくん蒸処理)に比べて著しく低く水稻の茎葉から玄米への臭素移行率はきわめて低いことがわかる。

土壤中の臭素濃度の収穫時におけるハウス内外の差をみると、多湿黒ボク土で平均12ppm、灰色低地土で平均4.8ppmとハウス内の方がやや高い傾向を示したが、差があるとは考えられない。土壤中の臭素濃度は土壌の種類によって大きく異なり、ハウス外のみで比べると多湿黒ボク土は灰色低地土より43倍も高い。しかし、ハウス外で生育した水稻茎葉中の臭素濃度は、多湿黒ボク土では灰色低地土の2.1倍にすぎない。しかも、その大部分はMB剤起源の臭素と考えられるので、多湿黒ボク土中のMB剤起源以外の高濃度臭素の大部分は、湛水下でも作物に吸収されがたい形態で存在すると推定される。

3. 二酸化エチレン消毒の露地畑で栽培した作物および土壌の臭素残留

露地畑作物栽培において殺線虫剤として広く使用されていたEDB剤(角田, 1973)消毒による、作物や土壌の臭素残留に及ぼす影響について宮崎県下の主要な畑作地帯の農家圃場を対象に調査した(結田ら, 1981a, 結田, 1984b)。その結果、次のことが考察された。

EDB消毒の有無別作物および土壌中の臭素濃度を表4に示す。どの作物も消毒有は無より臭素濃度は著しく高く、EDB剤由来の臭素を大量に吸収したことを示している。しかし、作物によってかなり差があり、消毒有のダイコンとニンジン茎葉部の臭素濃度の平均は、MBくん蒸ハウスのキュウリの茎葉の1/2以上、同じくピーマンの2倍以上になっている。一方、食用カンショとハク

サイの茎葉はかなり低い。その理由ははっきりしないが、両作物とも単位面積当りの地上部の乾物生産量がダイコンやニンジンに比べて大きいために、乾物生産量に応じた希釈効果が生じたものと推定される。スイートコーンの茎葉は食用カンショなみであるが、これは前作のダイコン栽培に対して消毒したものが後作のスイートコーン栽培時まで土壌中に残留して吸収されたものと考えられる。また、MBくん蒸ハウス跡地で栽培した水稻茎葉中臭素濃度と比べるとほぼ同レベルとなっている。

消毒有の可食根の臭素濃度の平均(新鮮物当り)は、ダイコン、ニンジンおよび食用カンショは、MBくん蒸ハウスキュウリ果実と比べると1/3と低いが、ピーマン果実より高くなっている。

可食根/茎葉部の臭素濃度比は、ハウスのキュウリやピーマンの果実/茎葉部の同比に比べると小さいが、玄米/茎葉部に比べるとかなり高くなっている。

消毒有のスイートコーンの子実の平均臭素濃度は、MBくん蒸ハウス跡地栽培水稻の玄米とほぼ同レベルといえる。水稻の場合と同様、子実の臭素濃度は茎葉に比べて著しく低く、作物体内での子実への移行率が水稻なりに低いことがうかがえる。

土壤中の臭素濃度のEDB消毒の有無による違いは、作物ほど差がないうえに供試々料点数が少なく、対照土壌がないものもあって明確なことはいいがたいが、収穫時にもEDB剤起源の臭素が少なからず残留することがうかがえる。単位面積当りの臭素としての使用量がEDB剤の露地畑消毒は、MB剤のハウスくん蒸の場合の1/4であることを考慮すると、土壌への残留率としてはMB剤を上まわると推測される。さらに、2年間無消毒のスイートコーンの茎葉中の臭素濃度が、5～6年間無消毒のものより2～3倍高いことから土壌残留量は経時的に減少するといえ、EDB消毒後1～2年はEDB起源の臭素が土壌中に残留し、跡地栽培作物にも吸収されると推測される。ただ、調査、分析した土壌はいずれも黒ボク土のみであり、鉾質土などに以上の結果をそのままあてはめるには問題がある。

表4 EDB消毒の有無別の露地畑栽培作物および土壌¹⁾中の平均臭素濃度

作物	EDB消毒の有無	試料(点数)	ppm/乾物	ppm/新鮮物	採取地(点数)	採取年月日(点数)
ダイコン	+	茎 葉(6)	1,290± 847 ⁴⁾ (247~2,280)	25±15 ⁴⁾ (4.5~ 40)	西 都 市(6)	1977.12.21(6)
		可 食 根(6)	567± 332 (103~ 901)			
		土 壌(6)	223± 49 (168~ 283)			
	-	茎 葉(2)	68± 74 (15~ 120)	1.5 ±1.6 (0.30~2.6)	西 都 市(1)	1977.12.21(1)
		可 食 根(2)	33.2± 37.9 (6.4~ 60)		静 岡 県(1)	1977. 2 .17(1)
		土 壌(1)	139			
ニンジン	+	茎 葉(2)	1,585± 813 (1,010~2,160)	27± 7 (22~32)	西 都 市(2)	1977.12.20(2)
		可 食 根(2)	294± 80 (237~ 350)			
		土 壌(2)	125± 110 (47~ 203)			
食用 カンショ	+	茎 葉(2)	695± 156 (584~ 805)	34±14 (24~44)	川 南 町(2)	1977. 8 .11(2)
		可 食 根(2)	110± 45 (78~ 142)			
		土 壌(2)	—			
	-	茎 葉(1)	203	8.0	川 南 町(1)	1977.11.15(1)
		可 食 根(1)	26			
		土 壌(1)	203			
ハクサイ	+	茎 葉(2)	241± 23 (225~ 257)	15±1.4 (14~ 16)	西 都 市(2)	1977.12.21(2)
		土 壌(2)	160± 12 (151~ 168)			
	-	茎 葉(2)	46± 45 (14~ 78)	2.9±2.8 (0.9~4.8)	西 都 市(2)	1977.12.21(2)
		土 壌(1)	91			
スイート コーン	+ ³⁾	茎 葉(3)	659± 196 (476~ 866)		西 都 市(3)	1977. 7 .16(3)
		子 実(3)	9.3± 3.9 ²⁾ (5.3~ 13.0)			
		土 壌(3)	209± 31 (180~ 241)			
	-	茎 葉(2)	112± 66 (65~ 159)		西 都 市(2)	1977. 7 .16(2)
		子 実(2)	1.8± 0.2 ²⁾ (1.6~ 1.9)			
		土 壌(2)	220± 27 (201~ 239)			

1) すべて黒ボク土

2) 乾物でなく風乾物に対する臭素濃度

3) 前作のダイコン栽培の直前に消毒(前作消毒)

4) 標準偏差

III 含臭素農薬の使用が地下水中の臭素濃度に及ぼす影響

含臭素農薬の土壌くん蒸・消毒による作物及び土壌の臭素残留に及ぼす影響についての考察から、地下水中の臭素濃度へ影響を及ぼすことが考えられたので、含臭素農薬が大量に使用されている地域の地下水中の臭素濃度を対照地域の地下水中の濃度と比較、検討した(結田ら, 1985)。

1. 方法

(1) 採水地域と採水方法

宮崎平野はMB剤やEDB剤を使用した野菜栽培が盛んな地域である。その中でもMB剤くん蒸ハウスの分布密度、面積ともきわめて大きい宮崎市から佐土原市にかけての地域を主対象地域に選んだ。この地域は砂質堆積物からなる海岸地帯(宮崎砂丘)で、くん蒸ハウスを含めほとんどの農耕地土壌が砂土で透水性も大きい。また、対照の含臭素農薬未使用地域として、神奈川県足柄平野の開成町から小田原市におよぶ地域を選んだ。この地域は酒匂川によって形成された厚い砂礫層からなる沖積平野で、農地はほとんどが水田で、土壌は中粗粒から細粒の褐色低地土となっているが、下層は礫層で透水性が大きい。この地域の地下水かん養域となる周辺部山麓地は茶園と果樹園が目立つが、これら周辺部を含め含臭素農薬はほとんど使用されていない。

地下水はいずれも井戸より採水したが、宮崎平野の井戸は表5に示すように、農家ハウス井戸4ヵ所(内1ヵ所は含臭素農薬未使用)と農家飲料水用井戸1ヵ所で、すべて井深4~8mの浅井戸である。1年間にわたり経時的に計5~6回各井戸よりいわゆる浅層地下水を採水した。

足柄平野の井戸は民家井戸のほか水道水や工業用水用井戸を含む21ヵ所で、表6に示すように6、7月と11月にわけて各々1回(地点番号5のみは2回)採水した。井深は4mから80mにわたっており浅層地下水(15ヵ所)と深層地下水(自噴井を含め6ヵ所)の両方を含んでいる。

井戸を通じて揚水した地下水は、足柄平野の場合は現場でただちにミリポアフィルター(HAWP04700, 0.45 μm)をセットしたろ過器でろ過した。宮崎平野の場合はポリビンに2ℓほど採水後送付されてきたものを同一のミリポアフィルターでろ過した。

(2) 全臭素と全塩素の分析法

臭素濃度の高い宮崎平野の地下水は、濃縮することなくそのまま0.1mlをろ紙にしみ込ませたものを非破壊放

射化分析法(結田, 1983)によって定量した。臭素濃度の低い足柄平野の地下水は、80倍に加熱濃縮した液より0.5mlをろ紙にしみ込ませたものを属分離放射化分析法(結田, 1983)によって定量した。

2. 結果および考察

地下水中臭素と塩素の分析結果を宮崎平野と足柄平野にわけて表5、6に示す。臭素濃度は宮崎平野の平均値が2.29ppmであるのに対し、足柄平野の平均値は浅井戸0.0088ppm、深井戸0.0103ppm、総平均0.0092ppmと著しく低く、浅井戸と深井戸の差もほとんどない。従って、宮崎平野の平均臭素濃度は足柄平野の総平均濃度の250倍も高いことになる。海水中には平均65ppmの高濃度の臭素が存在し、これが直接地下水層へ浸入(塩水化)したり、海面から大気を経由して大量に地表へ降下したものが滲透する可能性は高く、特に宮崎平野の場合、海岸沿い砂丘地帯でもあり海水の影響を受けることは十分考えられる。影響度を知る有力な指標は海水中に19,500ppmも含有されている塩素であるが、宮崎平野の塩素濃度は平均18.1ppmであるのに対し、足柄平野の平均は浅井戸4.5ppm、深井戸5.5ppm、総平均4.8ppmと1/4程度の濃度である。もし、宮崎平野の地下水の塩素のすべてが海水からの浸入によると仮定した場合の海水からの臭素の浸入はどの程度なのか推定してみる。臭素は塩素と化学的性質が近似しており、自然界でも塩素と似た挙動をするとみられ、海水が浸入した地下水の塩素/臭素比は、海水の295と大差ないと考えられる。ここでは海水中の295を用いて海水浸入による臭素濃度を計算すると0.061ppmとなり、実際の地下水の平均2.3ppmの2.7%程度にすぎず海水浸入の影響はごくわずかと考えられる。

足柄平野の場合は、臭素を大量に使うフィルム製造工場(富士フィルム、小西写真工業)のほか、各種工場、民家が高密度で分布しており、臭素の汚染源は少なくないのに対し、宮崎平野の場合は農薬以外には大きな臭素汚染源は見当たらない。従って、含臭素農薬起源の臭素の流入の影響が疑われる。その因果関係をさらにはっきりさせるには、くん蒸ハウス土壌表層から浅層地下水面までの層別別土壌水の臭素濃度の経時変化の追跡などを行う必要がある。

宮崎平野の井水の採水地点間の臭素濃度差は小さく(最高/最低 $\approx$ 2.5)、含臭素農薬未使用ハウスが2.0ppmと平均的値を示す一方、農家の飲料水用井水(1ヵ所のみで残り4ヵ所はハウス栽培の給水用)が4.26ppmと最高濃度を示している。さらに、臭素濃度の周年変化がすべての井戸で少なく、含臭素農薬使用時期との関係も認め

表5 宮崎平野の地下水中の臭素と塩素濃度

(ppm)

地点 番号	採水地	採水月日*	井深 (m)	臭 素	塩 素	(塩素／臭素)	備 考
1	宮 崎 市 村角 砂丘ハウス 隣接	① 5.2	4～8	1.46	17.1	(11.7)	1980.2に臭化メチ ルくん蒸 キュウリ・スイカ 栽培
		② 6.5		1.09			
		③ 9.6		2.04	11.4	(5.59)	
		④ 11.15		1.74	10.8	(6.21)	
		⑤ 1.17		1.67	10.3	(6.17)	
		⑥ 4.18		2.06	15.4	(7.48)	
		平 均	1.68		13.0	(7.43)	
2	佐 土 原 町 A 砂丘ハウス 隣接	① 5.2	4～8	0.85	12.0	(14.1)	二臭化エチレン消毒 キュウリ・スイカ 栽培
		② 6.5		5.87			
		③ 9.6		0.57	8.77	(15.4)	
		④ 11.15		2.01			
		⑤ 1.17		1.99	20.7	(10.2)	
		⑥ 4.18		1.55			
		平 均	2.14		13.8	(13.3)	
3	佐 土 原 町 B 砂丘ハウス 隣接	① 5.2	4～8	3.43	31.7	(9.24)	含臭素 農薬未使用
		② 6.5		1.99			
		③ 9.6		1.60	27.9	(17.4)	
		④ 11.15		1.44	23.3	(16.2)	
		⑤ 1.17		0.85	15.2	(17.9)	
		⑥ 4.18		2.71	24.3	(8.97)	
		平 均	2.00		24.5	(13.9)	
4	佐 土 原 町 C 砂丘ハウス 隣接	① 5.4	4～8	1.88	22.3	(11.9)	臭化メチルくん蒸
		② 6.5		2.24			
		③ 9.6		1.51			
		④ 11.15		0.75			
		⑤ 1.17		1.43	20.7	(14.5)	
		⑥ 4.18		2.38	23.0	(9.66)	
		平 均	1.70		22.0	(12.0)	
5	佐 土 原 町 D C農家 自宅	① 5.4	4～8	4.53			農家 飲料水
		② 9.6		4.72			
		③ 11.15		3.61	15.1	(4.18)	
		④ 1.17		4.50	16.3	(3.62)	
		⑤ 4.18		3.93			
		平 均		4.26		15.7	
		総 平 均 (最小～最大)				2.29 (0.57 5.87)	

* ①~④はすべて1979年

⑤・⑥はすべて1980年

表6 足柄平野の地下水中の臭素と塩素濃度

(ppm)

	地点番号	採水地	採水月日*	井深(m)	臭素	塩素	(塩素/臭素)	備考
浅層 井地下水 戸	3	大井町	7・1	4	0.030	9.7	(323)	民家井水
	5	開成町吉田島	〃	18	0.0023	2.5	(1,087)	〃
	7	〃河原A	11・1	11	0.0088	3.9	(443)	〃
	8	〃〃B	〃	15	0.0078	2.6	(333)	〃
	9	〃〃C	〃	28	0.0071	2.5	(352)	〃
	10	〃榎本A	〃	22	0.0065	3.8	(585)	〃
	11	〃下島	〃	22	0.0043	5.7	(1,326)	〃
	12	〃牛島	〃	20	0.0044	5.4	(1,227)	〃
	13	〃竹松	〃	22	0.021	7.9	(376)	〃
	14	〃坂下	〃	11	0.0045	5.2	(1,156)	〃
	15	〃千津島	11・2	30	0.0032	2.9	(906)	〃
	16	〃円通寺	〃	30	0.0057	3.5	(614)	〃
	17	〃榎本B	〃	30	0.0064	5.1	(797)	ガソリンスタンド用水
	5	〃吉田島	〃	18	0.0073	3.7	(507)	民家井水(5と同じ)
	18	南足柄市岩原	〃	30	0.014	4.5	(321)	民家井水
	20	開成町曾比A	〃	30	0.0071	3.8	(535)	飲食店用水
	平均				0.0088	4.5	(680)	
深層 井地下水 戸	1	小田原市第1水源	6・30	80	0.0087	4.8	(552)	水道用水
	2	〃富士ボトリング	〃	60	0.0083	4.8	(578)	工業用水
	4	開成町第1(高台)水源	7・1	80	0.0050	5.9	(1,180)	水道用水
	6	〃第3水源	11・1	80	0.010	4.8	(480)	水道用水
	19	小田原市鈴広	11・2	60	0.023	9.6	(417)	工業(食品)用水
	21	開成町曾比B	〃	自噴井	0.0070	3.0	(429)	民家井水
	平均				0.0103	5.5	(606)	
総平均 (最小～最大)					0.0092 0.0023 0.030	4.8 2.5 9.7	(660) 321 1,326	

*採水年はいずれも1983年である。

られない。これらの結果は、長期間にわたるMB剤等含臭素農薬の使用によって、すでに地下水中の臭素濃度がきわめて高いレベルに達し、しかも浅層地下水の帯水層の広範囲に及んでいることを示唆している。今後、経年変化を追跡すればさらに臭素汚染の動向がはっきりするものと思われる。

一方、足柄平野の採水地点間の臭素濃度差は、地点数が多いこともありかなり大きい(最高/最低=13)。しかし、最高濃度でも0.03ppmと宮崎平野の最低濃度の1/20にすぎない。

わが国の地下水中の臭素の分析研究例は、著者の知る限りではKusakaら(1980)と寺尾ら(1984)の2つにすぎない。寺尾ら(1984)による濃尾平野西部地域の被圧地下水20地点の臭素濃度は0.014(0.008～0.029)ppm、塩素濃度は3.4(3.1～4.8)ppmで、いずれも足柄平野と同レベルで低い。しかし、木曾川河口部3地点の地下水中の平均臭素濃度は0.21ppm、塩素濃度は51ppmと被圧地下水20地点の平均よりいずれも約15倍ほど高くなっている。塩素/臭素比は243と海水の295に近く、臭素、塩素とも海水の浸入によって高くなったと推定される。しかし、宮崎平野と比べると塩素濃度は3倍ほど高いにもかかわらず

らず、臭素濃度は1/10以下と低くなっている。

kusakaら(1980)による神戸および西宮市の浅層地下水(井深10m以下)17点の臭素濃度は平均0.062ppm(1978)および0.076ppm(1979)で、足柄平野や濃尾平野(木曾川河口部の3点は除く)の平均値より5~8倍ほど高くなっているが、宮崎平野に比べると1/30~1/40程度にすぎない。塩素濃度は平均22.7ppm(1978)および28.5ppm(1979)で足柄平野はもちろん宮崎平野よりも4~6倍高くなっている。Kusakaらは塩素濃度が高い理由として海水の直接の浸入または潮風・波浪に起因する海水起源降下物の滲透の影響によるものと推定しているが、臭素については特に言及していない。しかし、神戸および西宮市の地下水の塩素/臭素比は369と376でむしろ海水の295よりやや高い程度で、特に臭素だけが高いわけではなくやはり海水中の臭素が塩素と共に若干流入したためと推定される。なお、足柄平野地下水の平均塩素/臭素比は660ときわめて高いのに対し、宮崎平野の同比は10.6と極端に低く、これからも臭素の人為的な大きな供給源があることが示唆される。

寺尾らは(1984)はさらにEDB剤による地下水の臭素汚染を指摘する研究を行っている。すなわち濃尾平野北東端の各務原台地の地下水(井深5~50mの不圧地下水)38点の臭素を分析しているが、得られた臭素の値は0.02~0.63ppmの広範囲にわたっている。その中の畑作地帯では0.5ppmを越える高い値も得られている。一方、塩素濃度は20ppm以上のものは認められず、3.3~18.3ppmと比較的変動幅は小さかったが塩素/臭素比は286~28.2という大きな変動を示し、臭素濃度が高いほど同比は小さくなる傾向を示した。台地内の雨水・河川水および生活排水の塩素/臭素比からは地下水の同比を著しく低下させる原因はみあたらず、台地東部の畑作地帯で多量に使用されているEDBの一部が地下水に混入し同比を低下せたと推定している。宮崎平野の場合、同比は平均10.6とさらに小さく、かつ臭素濃度もはるかに高くなっている。

また、関西の近郊農業地帯で住宅地の間にMBくん蒸ハウスが散在する地域(宮崎平野を臭素農薬使用量が大の地域とすると、ここは使用量が中といえる)のハウス井戸5ヵ所(いずれも浅層地下水で井深は5~20mで、4ヵ所はくん蒸ハウス、1ヵ所は1年間くん蒸しなかったハウス)の井水中の臭素と塩素の濃度を分析したが、臭素濃度の平均は0.32(0.050~1.0)ppm、塩素は19.1(15.3~24.9)ppm、塩素/臭素比は155(15.3~356)であった(結田, 1984)。臭素の濃度幅は大きく、最も低濃度であ

ったのは1年間くん蒸しなかったハウスの井水である。塩素濃度は5ヵ所ともほぼ同レベルであり、そのため臭素濃度が高いほど塩素/臭素比が小さくなる傾向を示した。ただ1ヵ所臭素1.0ppmの高い濃度を示した井水の同比は15.3と最低で、濃度、同比とも宮崎平野に匹敵する値を示した。しかし、他の井水は同地域のMBくん蒸ハウスの分布密度が低く、単位面積当りの臭素投入量も小さいことを反映してか、臭素濃度は宮崎平野よりも低かった。しかも濃度分布幅がかなり広く、宮崎平野のように面的に大きな広がりを持ち、しかもほぼ均質で高い臭素濃度を示す地下水層を形成するまでには至っていないことがうかがわれた。

IV 塩化カリ肥料等化学肥料が作物の臭素吸収に及ぼす影響

わが国の農地での単位面積当りの施肥量は世界的にも非常に多く、塩化カリ肥料をはじめとする臭素を含有している肥料からの作物による臭素の大量吸収も考えられる。そこで塩化カリ肥料等の化学肥料の施用が作物の臭素吸収にどの程度の影響を及ぼすか検討した。

1. 化学肥料および試薬中の臭素および塩素濃度

(1) 方法

1) 供試試料

塩化カリ肥料の他、表7に示す肥料とそれに対応する肥料成分の試薬特級、さらに2節のポット試験での添加物であるクローバーを供試した。

2) 化学肥料等の供試試料中の臭素および塩素の分析

臭素の場合はいずれの試料も100mgずつ秤取して土壌と同じく属分離法(結田, 1983)で、塩素は化学肥料および試薬の塩化カリは植物の場合に準じて非破壊法(結田, 1983)で、他は臭素の場合と同じく属分離法で分析した。

(2) 結果および考察

分析結果を表7に示す。塩化カリ肥料中には950ppm、硫酸カリ肥料中にも51ppmの臭素が含まれており、特に塩化カリ肥料の施用に伴う作物の臭素吸収が注目される。その他の肥料中の臭素濃度は数ppm以下であり問題にならない。

一方、対応する試薬中の臭素濃度は精製されているため塩化カリで110ppm、硫酸カリは0.28ppmと相当低くなっている。

なお、塩素濃度は塩化カリ肥料では470,000ppm、硫酸カリ肥料では18,000ppm、塩素/臭素比はそれぞれ495, 353で海水の295よりやや高い値を示した。塩化カリ特級

表7 化学肥料等添加物中臭素および塩素濃度

化学肥料等添加物	臭素ppm	塩素ppm	塩素/臭素
塩化カリ肥料	950	470,000	495
塩化カリ(特級試薬)	110	480,000	4,364
硫酸カリ肥料	51	18,000	353
硫酸カリ(特級試薬)	0.28	340	1,214
硫酸アンモニウム肥料	0.36	200	556
過リン酸石灰肥料	0.95	530	558
消石灰	3.2	780	244
硝酸カリ(特級試薬)	0.31	150	484
クローバ(野生)	3.1	7,400	2,387

試薬、硫酸カリ特級試薬およびクローバは、4,364, 1,214, 2,387と著しく高く、この内、前2者は精製効果により同比が高まったといえよう。その他の化学肥料の同比は両カリ肥料と大差なかった。

2. 塩化カリ肥料等の施用が作物の臭素吸収に及ぼす影響

(1) 方法

供試作物：ハツカダイコン(赤丸)およびコマツナ(丸葉)

供試土壌：黒ボク土(西ヶ原表層土、臭素6.1ppm、塩素22ppm/乾土)

添加物：特に臭素含量の高い塩化カリ肥料のほか、表8に示す添加物を供試した。なお、クローバ(野生)は茎葉部を採取後60℃で乾燥した後粉碎したものである。

試験区および添加物量：内訳を表8に示す。

連数：1連(1部2連)

給水：再蒸留水を作物の生育や土壌の乾湿状態を考

表8 試験区および添加物量

区名	添加物(g)	共通添加物	
		硫安(g)	過石(g)
塩化カリ肥料	塩化カリ肥料 ¹⁾ (0.158)	0.5	0.5
塩化カリ試薬	塩化カリ特級試薬 ¹⁾ (〃)	〃	〃
硫酸カリ肥料	硫酸カリ肥料 ¹⁾ (0.186)	〃	〃
硫酸カリ試薬	硫酸カリ特級試薬 ¹⁾ (〃)	〃	〃
硝酸カリ試薬	硝酸カリ特級試薬 ¹⁾ (0.215)	〃	〃
クローバ	野生クローバ乾燥物(10)	—	—
無カリ	—	0.5	0.5
無肥料	—	—	—

1) Kとして0.1g

慮しながらほぼ毎日給水した。

栽培法：ノイパウエルポットに黒ボク土(生土<2mm)を300gずつ詰め、外円周上にハツカダイコン(赤丸)18粒、内円周上にコマツナ(丸葉)8粒をそれぞれ点播した。これを人工気象室[昼(6:00~18:00)24℃, 6000lx, 夜(18:00~6:00)20℃, 照明なし]内で約1ヶ月間栽培した。なお、生育に応じて間引きし、コマツナ4株、ハツカダイコン9株とした。

収穫および試料調製：両作物共、根を含めて収穫した後水洗し、ハツカダイコン(赤丸)は葉、茎および根、コマツナ(丸葉)は葉と茎にわけ60℃で乾燥した後粉碎、混合し分析試料とした。

作物体各部位の臭素および塩素の分析：すべて非破壊放射化分析法(結田, 1983)によった。

(2) 結果および考察

表9に各区の乾物収量、表10, 11に作物の臭素および塩素濃度および吸収量を、表12に添加物含有臭素および

表9 作物乾物重

(mg/ポット)

区名	作物部位	コマツナ			ハツカダイコン				全ポット
		葉	茎	全体(除根)	葉	茎	根	全体	
塩化カリ肥料		310	94	404	950	554	43	1,547	1,951
塩化カリ試薬		480	96	576	930	554	51	1,535	2,111
硫酸カリ肥料		320	160	480	960	613	28	1,601	2,081
硫酸カリ試薬		480	140	620	860	648	45	1,553	2,173
硝酸カリ試薬		640	140	780	900	512	45	1,457	2,237
無カリ	平*	565	125	690	910	553	49	1,512	2,202
クローバ		375	135	510	455	423	32	910	1,420
無肥料	均	155	43	198	205	219	19	443	640

* 2連の平均

表10 作物の臭素および塩素濃度

(ppm/乾物)

区名	作物 部位	臭		素			塩		素		
		コマツナ		ハツカダイコン			コマツナ		ハツカダイコン		
		葉	茎	葉	茎	根	葉	茎	葉	茎	根
塩化カリ肥料		120	23	60	42	17	27,000	10,000	18,000	10,400	6,500
塩化カリ試薬		19	10	27	19	9.7	22,000	11,000	15,000	10,000	3,800
硫酸カリ肥料		24	16	30	24	14	1,800	710	1,200	1,440	130
硫酸カリ試薬		12	12	30	21	18	700	340	490	1,270	350
硝酸カリ試薬		16	13	28	19	20	710	500	510	660	360
無カリ	平*	12	12	29	30	14	480	450	650	660	360
クローバ		5.7	5.5	4.8	6.5	6.7	34,000	11,000	21,000	17,600	4,100
無肥料	均	27	27	22	20	14	1,800	4,800	1,200	2,180	630

* 2連の平均

表11 作物地上部による臭素および塩素吸収量

(μg/ポット)

区名	作物 部位	臭素							塩素								
		コマツナ			ハツカダイコン				ポットの 当 全作物	コマツナ			ハツカダイコン				ポットの 当 全作物
		葉	莖	全体 (除根)	葉	莖	根	全体		葉	莖	全体 (除根)	葉	莖	根	全体	
塩化カリ肥料	37	2.2	39	57	15	0.73	73	112	8,400	940	9,340	17,000	3,090	280	20,370	29,710	
塩化カリ試薬	9.1	1.0	10	25	6.5	0.50	32	42	10,600	1,000	11,600	14,000	2,970	190	17,160	28,760	
硫酸カリ肥料	7.7	2.6	10	29	8.8	0.39	38	48	576	110	686	1,200	408	36	1,640	2,330	
硫酸カリ試薬	5.8	1.7	7.5	26	8.4	0.81	35	43	336	48	384	420	533	16	970	1,400	
硝酸カリ試薬	10	1.8	12	25	5.5	0.90	31	43	454	70	524	460	162	16	640	1,200	
無カリ平*	6.8	1.4	8.2	27	11	0.70	39	47	275	53	328	590	158	18	770	1,100	
クローバ	2.1	0.8	2.8	2.2	0.9	0.20	3.3	6.1	13,000	1,400	14,400	9,200	3,675	130	13,010	27,400	
無肥料均	4.1	1.2	5.2	4.5	1.9	0.25	6.6	11.8	270	200	470	255	264	11	530	1,000	

* 2連の平均

塩素の作物吸収率を示した。

作物乾収量は、無肥料区の両作物、クローバ区のハツカダイコン（赤丸）の収量が目立って低い。残りの区は連数が少ないこともあってバラツキがかなりあるが、収量に差があるとは考えられない。

作物中臭素濃度は、塩化カリ肥料区がコマツナ葉で120 ppm、ハツカダイコン葉で60 ppmと高くハツカダイコン葉27 ppmとはきわだった差異を示している。その他の区に比べてもそれぞれ4倍、2倍以上高くなっている。これは明らかに塩化カリ肥料中に1,000 ppm近く含有されている臭素を吸収したためといえる。一方、クローバ区は表12に示すように無肥料区はもちろん塩化カリ肥料区を除くすべての区より、臭素添加量は大きいにもかかわらず臭素濃度、含有量とも最も低くなっている。これは塩化カリ肥料区、塩化カリ試薬区なみの高レベルの塩素による拮抗的な吸収抑制効果（Böszörményiら 1964）のほか、クローバ中臭素は肥料や試薬よりも吸収されがたい形態で存在するためと推定される。

土壌中にはもともと天然の臭素が表12に示すように大量に含まれているが、作物に吸収されるのはせいぜい無肥料区で10 μg程度、クローバ区と塩化カリ肥料区を除く区では40 μg程度と考えられ、これらはそれぞれ土壌中の天然賦存臭素の0.56%と2.2%にしかあたらない。一方、添加物中の臭素の作物吸収率は、表12に示すように塩化カリ肥料区のみでしか推定できなかったが45.1%の推定値を得ており、土壌中の臭素の作物吸収率の2%台かそれ以下の値に比べて相当高い。

次に、塩素の場合であるが、塩素添加量を反映し塩素添加量がほぼ等しい塩化カリ肥料区、塩化カリ試薬区、およびクローバ区の作物による塩素吸収量はほぼ同レベルとなっている。ただし濃度では、乾物収量の低いクローバ区が最も高くなっている。土壌中の天然賦存塩素の作物吸収率は表12には無肥料区の14.2%しか示していないが、臭素の場合よりはるかに高いと推定される。添加物中臭素の吸収量は、塩化カリ肥料区、塩化カリ試薬区およびクローバ区では35～40%と推定され、塩化カリ肥料

表12 ポット添加物中の臭素と塩素含有量, ならびにそれらの作物*吸収率

試験区		塩化カリ 肥料	塩化カリ 試薬	硫酸カリ 肥料	硫酸カリ 試薬	硝酸カリ 試薬	無カリ	クローバ	無肥料
臭素含有量 (μg /ポット)	土 壤	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800	1,800
	主 加 添 物	150	17.4	9.4	0.052	0.067	0	31	0
	給 水	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.2	1.8
	硫 安	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0	0
	過 石	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0.475	0	0
	添加物 合 計	153	20.4	12.4	3.0	3.0	3.0	33.2	1.8
	ポット当り 総含有量	1,953	1,820.4	1,812.4	1,803	1,803	1,803	1,833.2	1,801.8
	作物総吸収量 μg /ポット	112	42	48	43	43	47	6.1	11.8
土 壤 臭 素 の 作物吸収率 ¹⁾ (%)		—	—	—	2.2	2.2	2.4	—	0.68
添加物中臭素の 推定吸収率 ²⁾ (%)		45.1	—	—	—	—	—	—	—
塩素含有量 (μg /ポット)	土 壤	6,600	6,600	6,600	6,600	6,600	6,600	6,600	6,600
	主 加 添 物	74,300	75,800	3,350	63	32	0	74,000	0
	給 水	85	85	85	85	85	85	80	66
	硫 安	100	100	100	100	100	100	0	0
	過 石	265	265	265	265	265	265	0	0
	添加物 合 計	74,750	76,250	3,800	573	482	450	74,080	66
	ポット当り 総含有量	81,350	82,850	10,400	7,173	7,082	7,050	80,680	6,666
	作物総吸収量 μg /ポット	29,710	28,760	2,330	1,400	1,200	1,100	27,400	1,000
土壌塩素の作物 吸 収 率 ³⁾ (%)		—	—	—	—	—	—	—	14.2
添加物中塩素の 推定吸収率 ⁴⁾ (%)		38.7	36.6	31.9	—	—	—	34.8	—

*コマツナとハツカダイコンを一括したもの

- 1) 硫酸カリ試薬区, 硝酸カリ試薬区, 無カリ区それぞれの作物総臭素吸収量より, 添加物中臭素総含有量 $3.0\mu\text{g}$ を差引いた値の, 土壌中の天然臭素 $1,800\mu\text{g}$ に対する割合。
- 2) 塩化カリ肥料区の作物の臭素総吸収量 $112\mu\text{g}$ から作物の臭素総吸収量の平均 $44.3\mu\text{g}$ (主添加物中臭素濃度が著しく低く, ほとんど無視できる硫酸カリ試薬, 硝酸カリ試薬, 無カリ区の平均, 作物重が著しく小さい無肥料区は除く)を差引いた値 $67.7\mu\text{g}$ の, 塩化カリ肥料中臭素含有量 $150\mu\text{g}$ に対する割合。
- 3) 添加物中の塩素含有量が小さい無肥料区について, 作物総塩素吸収量 $1,000\mu\text{g}$ より添加物中塩素含有量 $66\mu\text{g}$ を差引いた値 $934\mu\text{g}$ の, 土壌中天然塩素含有量 $6,600\mu\text{g}$ に対する割合。
- 4) 各区の作物の塩素総吸収量から主添加物中塩素含有量が低い区の作物の塩素総吸収量の平均 $1,233\mu\text{g}$ (硫酸カリ試薬, 硝酸カリ試薬区, 無カリ区の平均, 作物重が著しく小さい無肥料区は除く)を差引いた値の, それぞれの主添加物中塩素含有量に対する割合。

中の臭素の場合と大差ない。いずれにしてもこれら添加物中の臭素と塩素は、播種後1ヵ月ですでに添加量の50%近くが作物に吸収されたと推定されるので、その後の作物の乾物量の著しい増大に反比例して両元素の作物中濃度は低下していくであろう。

3. カリ肥料中臭素の経根吸収における作物間差異

(1) 方法

供試作物：コマツナ(丸葉)、ハツカダイコン(赤丸)、ホウレンソウ、エダマメ、インゲン(つるあり尺五寸)、アルファルファ、オーチャドグラス、トウモロコシ、大麦(ムサシノムギ)、小麦(農林61号)、水稻(日本晴)の計11作物

供試土壌：褐色低地土(福井水田土壌、第3紀緑色凝灰岩、LiC、乾物当り臭素3.8ppm、塩素32ppm)

試験方法：ノイバウエルポット試験

塩化カリ肥料(塩加)および硫酸カリ肥料(硫加)の施用レベル：塩加は標準区(K_2O として0.1g)と5倍区(K_2O として0.5g)、比較のため硫加標準区(K_2O として0.1g)と5倍区(K_2O として0.5g)を設定した。

施肥：全区共、硫安0.5gと過石0.5gをポット土壌全量と播種前によく混合した。

連数：4連

給水：蒸留水を用い、水稻を含め畑水分状態に土壌水分を維持した。

栽培方法：ノイバウエルポットに褐色低地土(生土<2mm)を550gずつつめ、各ポットに予め発芽させた種子を3粒づつ3ヶ所に播種した。これを人工気象室(昼(6:

00~18:00) 6,000lx、夜(18:00~6:00) 照明なし)内で約1ヵ月間栽培した。栽培途中で間引きし、1ポット3株とした。

収穫および試料調製：全作物共地上部をポット毎に一括して粉碎、混合し分析試料とした。

作物地上部の臭素および塩素の分析：すべて非破壊放射化分析法によった。

(2) 結果および考察

表13に各区の乾物収量、表14に各作物の臭素および塩素濃度、表15に臭素および塩素の吸収量を示した。乾物収量がポット間、処理間、各個体間でかなり大きなバラツキがあったが、目立った栄養障害は認められなかった。表14では塩化5倍区での臭素濃度の高い順に作物を並べたが最高のコマツナは650ppmと、最低のオーチャドグラスの46ppmの14倍にも達している。興味のあることに塩化5倍区でみる限りすべての双子葉作物が単子葉作物より高くなっており、平均値でも5倍ほど高いことである。塩加標準区もアルファルファを除けば双子葉作物の方が単子葉作物より高くなっているが、最高と最低の臭素濃度比は6倍弱とかなり低くなっている。硫加施用では、標準区、5倍区とも作物間の臭素濃度差異は小さく標準区は最高のホウレン草で54ppmと、最低の水稻15ppmの3.6倍にすぎない。5倍区でも最高のホウレン草で125ppmと最低の二十日大根の31ppmの4倍にすぎない。また、塩加施用(標準区、5倍区)の場合と異なり双子葉作物と単子葉作物の差異は明確でない。

塩加施用と硫加施用の作物中臭素濃度を比べると、塩

表13 作物地上部重量 (乾物 mg/ポット) 4連の平均

作物	区名 肥料 施用レベル	加			
		塩	硫	塩	硫
		5倍区	標準区	5倍区	標準区
双子葉作物	コマツナ	116±15*	205±165	162±53	139±51
	ハツカダイコン	89±21	196±29	136±35	169±44
	ホウレンソウ	76±83	59±33	83±41	184±93
	インゲン	115±42	93±32	129±17	125±31
	エダマメ	125±51	165±66	157±49	166±83
	アルファルファ	92±50	160±127	231±250	403±9
単子葉作物	小麦	280±70	264±19	333±5	289±48
	大麦	243±31	196±62	234±54	213±21
	トウモロコシ	108±42	143±30	107±29	91±18
	水稻	200±91	284±39	224±35	261±98
	オーチャドグラス	72±11	105±34	106±11	119±40

*標準偏差

表14 作物地上部の臭素および塩素濃度

(ppm/乾物) 4連の平均

作物	区名 肥料 施用レベル	臭素				塩素			
		塩加		硫加		塩加		硫加	
		5倍区	標準区	5倍区	標準区	5倍区	標準区	5倍区	標準区
双子葉作物	コマツナ	650±38*	195±11	70±15	37±12	55,000 ±1,450	30,000 ±1,100	4,500 ±310	1,300 ±120
	ハツカダイコン	500±28	150±10	31±9	27±4	55,000 ±930	29,500 ±1,500	9,500 ±1,060	3,400 ±410
	ハウレンソウ	410±50	140±42	125±19	54±12	35,000 ±2,100	19,000 ±860	6,500 ±610	2,100 ±160
	インゲン	255±17	110±4	65±7	29±3	27,500 ±1,050	13,000 ±940	9,080 ±1,320	3,050 ±270
	エダマメ	215±12	100±7	48±3	30±13	14,500 ±1,010	8,000 ±270	1,700 ±120	980 ±65
	アルファルファ	100±6	36±3	42±4	26±3	9,500 ±710	3,950 ±400	1,750 ±160	1,070 ±120
	平均	355	122	64	34	32,750	17,242	5,505	1,983
単子葉作物	小麦	100±5	60±4	40±5	21±6	11,500 ±770	11,500 ±410	4,300 ±650	1,500 ±140
	大麦	85±7	75±9	60±10	18±3	22,500 ±2,050	21,500 ±1,220	7,000 ±1,100	2,700 ±200
	トウモロコシ	80±6	65±7	75±6	26±7	14,500 ±1,060	13,000 ±780	10,500 ±1,800	4,150 ±85
	水稲	50±6	49±4	47±5	15±4	15,500 ±610	17,000 ±1,060	5,750 ±190	1,350 ±56
	オーチャドグラス	46±5	35±7	59±13	18±5	14,000 ±560	14,000 ±760	5,030 ±460	1,600 ±110
	平均	72	57	56	20	15,600	15,400	6,516	2,260
総平均		226	92	60	27	24,955	16,405	5,965	2,109

* 標準偏差

加施用(標準区, 5倍区)の方が硫加施用(標準区, 5倍区)より一般的に高い。塩加施用は標準区, 5倍区とも硫加標準と比べると全作物で臭素濃度が高くなっている。しかし, その程度には作物の種類によって大きな差がみられ, 塩加施用で最も臭素濃度が高いコマツナやこれに次ぐハツカダイコンは, 塩加5倍区は硫加標準区に比べて18倍前後も臭素濃度が高いが, 最も低濃度のオーチャドグラスでは2倍にも達していない。

本試験の結果より, コマツナ, ハツカダイコン, ハウレンソウなど, 塩加肥料の多肥によって地上部の臭素濃度が1桁前後も高まるものからオーチャドグラスや水稲のように2~3倍程度にしか高くないものまであり単子葉作物に比べて双子葉作物の方が臭素濃度が高まる度合いが大きい傾向にあることがわかる。

塩素の場合, 当然ながら全作物で塩加施用は硫加施用より桁違いに高濃度である。標準区と5倍区を比べると, 硫加区では5倍区の方がいずれも高くなっている。一方, 塩加施用では双子葉ではいずれも5倍区の方が高いが, 単子葉ではほとんど差がなく, 水稲のように逆転しているものもある。これは臭素の場合と同じ傾向を示している興味がある。作物間の塩素濃度を比べると, 双子葉作物では塩加施用の標準区, 5倍区共臭素の場合と全く同じ順位であり, 臭素高濃度の作物ほど塩素濃度も高い。一方, 単子葉作物では塩加施用の標準区と5倍区の差異や作物間差異も小さく, 全体(標準区, 5倍区を含める)の最低は, 11,500ppm, 最高は22,500ppmと2倍以下の差異しかない。また, 単子葉作物と双子葉作物間の塩素濃度の差異は, 臭素濃度の場合に比べると小さく塩加5倍

表15 作物地上部の臭素および塩素吸収量 (μg/ポット) 4連の平均

区名 作物	元素 肥料 施用レベル*	臭 素				塩 素			
		塩 加		硫 加		塩 加		硫 加	
		5倍区	標準区	5倍区	標準区	5倍区	標準区	5倍区	標準区
		(Br750μg)	(Br150μg)	(Br47μg)	(Br9.4μg)	Cl 371,500μg	Cl 74,300μg	Cl 16,750μg	Cl 3,350μg
双子葉作物	コ マ ツ ナ	75.4	40.0	11.3	5.1	6,380	6,150	729	626
	ハツカダイコン	44.5	29.4	4.2	4.6	4,895	5,782	1,292	1,606
	ホウレンソウ	31.2	8.3	10.4	9.9	2,660	1,121	540	386
	インゲン	29.3	10.2	8.4	3.6	3,163	1,209	1,171	381
	エダマメ	26.9	16.5	7.5	5.0	1,813	1,320	267	162
単子葉作物	アルファルファ	9.2	5.8	9.7	10.5	874	632	404	431
	小 麦	28.0	15.8	13.3	6.1	3,220	3,036	1,432	434
	大 麦	20.7	14.7	14.0	3.8	5,468	4,214	1,638	575
	トウモロコシ	8.6	9.3	8.0	2.4	1,566	1,287	1,124	378
	水 稻	10.0	13.9	10.5	3.9	3,096	4,820	1,285	352
	オーチャドグラス	3.3	3.7	6.2	2.1	1,008	1,470	533	190

*：()内は、各カリ肥料の施用レベル毎の臭素および塩素含有量を示す。

区で平均2倍ほど双子葉作物が高くなっている他はほとんど差がない。

以上、塩加肥料の施肥量に応じて臭素濃度を高める作物が少くないことを明らかにしたが、これはノイバウエルポットによる幼植物実験の結果であり、実際の農家圃場でどの程度臭素濃度が高まるのか推定を試みた。

ノイバウエルポットで栽培した作物の臭素濃度は500～600ppm(対乾物)とかなり高いものもあったが、収穫期までには乾物収量の著しい増大により、作物体臭素濃度は希釈され、かなり低レベルになると推定される。

ハウスのキュウリ栽培において、塩加肥料が30kg/10a(通常の施肥としては最高レベルで、Kとして15.7kg)施用され、平均収量が茎葉2,000kg(260kg)、果実7,000kg(300kg)(宮崎県下の平均的収量レベルで、各10a当りの新鮮物収量、()内は乾物収量)であったと仮定する。この場合の塩加肥料中(臭素濃度950ppm)臭素含量は28.5gとなり、その全臭素がキュウリ地上部に吸収され茎葉/果実の臭素濃度比(新鮮物当り)が4.5になったと仮定する(表1のくん蒸無のキュウリ茎葉と果実中臭素の新鮮物中濃度比を用いた)と、キュウリ茎葉に23.3g、キュウリ果実に5.2gの臭素が吸収、存在することになる。これはキュウリ茎葉新鮮物当り11.6ppm(乾物当り89.6ppm)、キュウリ果実新鮮物当り0.74ppm(乾物当り17ppm)となる。実際の圃場では、土壌中の天然臭素、か

んがい水や雨水中の臭素、さらに塩化カリ肥料以外の有機・無機肥料等含有臭素も吸収され、さらに高濃度になる可能性もある。しかし、著者らは含臭素農薬の未使用地域の畑作物茎葉中の臭素濃度は野生植物に比べて4～5倍ほど高く、臭素濃度としては平均70ppm(対乾物)、最高は185ppmであることを報告している(結田ら, 1984, 結田1984a)。通常の栽培条件下では、含臭素農薬を施用しない限りこの程度までしか高くないことを示しているといえよう。

以上より、塩加肥料の作物の臭素吸収に及ぼす影響は、施肥量、作物の種類、乾物収量などによってかなり異なるが、臭素を吸収しやすい双子葉作物においても収穫期の茎葉部でせいぜい200ppm(乾物当り)程度までにしか臭素の吸収濃度の増大に寄与しないと推定される。

V むすび

含臭素濃度である臭化メチル剤および二臭化エチレン剤の使用に伴う作物と土壌への臭素残留について、これまで行ってきた研究結果について総合的に考察を行った。その結果から、地下水中の臭素濃度へ影響を及ぼすことが考えられたので、その実態について調査し、解析を行った。また、塩化カリ肥料中に含まれる臭素の作物への吸収についても解析を行った。

地下水中の臭素については、各国とも現在のところ人

の健康に対する安全性に関する基準値はつくっていない (EDBなどの有機体臭素は除く)。しかし、地下水を飲料水として用いる場合には、WHOの勧告の人体許容1日摂取量 $1\text{mgBr}^-/\text{kg}$ 体重に関係してくる。宮崎平野の農家の飲料用井水中臭素濃度は表5に示すように 4.26ppm (年平均)であったが、飲料水として $2.2\text{l}/\text{日}$ を摂取すると臭素の摂取量は 9.4mg となる。これはWHO勧告にある体重 60kg の成人の許容摂取量 60mg の16%にあたる。また、わが国の臭素残留基準値の 50ppm の米 200g を食べた場合の臭素摂取量 10mg にほぼ匹敵する量である。

II章で述べたようにハウス栽培キュウリ地上部によるMB起源臭素の吸収率は5%に満たず、作土層土壌に残留する臭素も収穫終了時では20%以下と試算される。処理後の大気中への揮散を考慮しても、土壌くん蒸MB剤起源の臭素のかんりの部分は、かんがい水に溶存して下層へ滲透し地下水層に流入すると推定される。地下水の汚染はハウス内の作物や土壌と異なり、汚染域が広大になりやすく、かつ持続性も大きいので、作物や土壌の汚染に比べて制御しがたいといえる。

塩加肥料中の臭素が施肥に伴って土壌に投与される量は、塩加肥料 $30\text{kg}(\text{K}_2\text{O}$ として $24\text{kg})/10\text{a}$ の施用量としても、臭素としては $28.5\text{g}/10\text{a}$ にすぎず少ない。これを含臭素農薬と比べるとMB剤 $40\text{kg}/10\text{a}$ くん蒸の場合には臭素として $33\text{kg}/10\text{a}$ 、EDB剤 $30\text{kg}/10\text{a}$ 消毒の場合には臭素として $8.8\text{kg}/10\text{a}$ が土壌に投与されることになり、MB剤の場合の0.083%、EDB剤の場合の0.38%にしかあたらない。現実には塩加肥料は、ハウス栽培では塩素の高濃度障害の一因となる塩素を避けるため使用されない場合が多いし、水田等での施用量は塩加として平均 $10\text{kg}/10\text{a}$ とさらに少ない。従って、地下水への影響も含臭素農薬に比べれば問題にならないといえよう。

謝 辞

本研究に行うにあたって、農業技術研究所渋谷政夫元土壌化学第3研究室長からは助言と激励をいただいた。麻生末雄東京農大教授からは激励と御協力をいただいた。

宮崎平野の地下水の採水については、宮崎農試の鈴木喜代志部長と福川利玄氏に、足柄平野の地下水の採水については、神奈川県温泉地学研究所の荻野喜作氏、横山尚秀氏、他所員の各位、農林水産省農業土木試験場の小前隆美氏に全面的にお世話いただき、実際の採水、作業、前処理においては、農業環境技術研究所業務科の各位にお世話になった。

臭素および塩素の放射化分析では、日本原子力研究所JRR-2, 3, 4号炉および立教大学原子炉を利用し、関係者にお世話になった。以上の方々に謝意を表する。

なお、本研究は主に科学技術庁の国立機関原子力試験研究費によって行ったものである。

農業環境技術研究所久保祐雄所長、浅川勝環境管理部長、堀江正樹前計測情報科長、大塚雅雄計測情報科長、小山雄生分析法研究室長には校閲の労を煩わせた。

引用文献

- 1) BÖSZÖRMENYI, Z. and CSEH, E. (1964): Studies of Ion-Uptake by Using Halide Ions Changes in the Relationships between Ions Depending on Concentration, *Physiologia Plantarum*, **17**, 81~90
- 2) Evaluation of Some Pesticide Residues in Food (The content of this document is the result of the deliberations of the Joint Meeting of the FAO Working Party and the WHO Expert Committee on Pesticide Residues, which met in Geneva, 14~21, November, 1966), : FAO, PL: CP/15. WHO/ Food Add./67, **32**, p.112~125
- 3) GUINN, Vincent P. (1971): 環境汚染(Hg, Pbおよび殺虫剤を含む)の研究のための放射化分析, *Radioisotopes*, **20**, 612~619
- 4) 石倉秀次, 富沢長次郎(1969): 国際機関における農薬残留規制対策の動向, 防虫科学, **34**, 27~55
- 5) KUSAKA, Y. et al. (1980): Multielement Neutron Activation Analysis of Underground Water Samples, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **58** (2), 171~186
- 6) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課(1984): 農薬要覧, 150~151(日本植物防疫協会)
- 7) 齊藤 正(1975): ハウスの全面くん蒸による土壌病害虫の防除, 農業技術, **30**, 166~170
- 8) STAERK, E. and A. SUESS(1974): Bromine Content of Vegetables and Its Accumulation after Soil Fumigation with Methyl Bromide Using Neutron Activation Analysis, *Symp. Nucl. Tech. Comp. Stud. Food Environ. Contam.* (ost) [IAEA-SM-175/9, 417~428]
- 9) 角田 博(1973a): 殺線虫剤の現状と使用上の問題点(1), 農及園, **48**, 837~842
- 10) 角田 博(1973b): 殺線虫剤の現状と使用上の問題点(2), 同上, **48**, 957~962

- 11) 角田 博(1974)：土壤燻蒸剤の現状と問題点－臭化メチル剤およびクロロピクリン剤を中心に－，農及園，**49**，787～792
- 12) 寺尾 宏ら(1984)：岐阜県南西部における地下水の臭化物イオン濃度およびBr/Cl比，地球化学，**18**，21～28
- 13) THOMPSON, R.H. and E. G. HILL(1969)：Pesticide Residues in Foodstuffs in Great Britain. X. Bromide Residues in Maize, Pulses and Nuts, *J. Sci. Food Agric.*, **20**, 287～292
- 14) 結田康一，渋谷政夫(1973)：Br(臭素)のSoil Geochemistry(1)(2)，土肥誌，**44**，69～80，115～120
- 15) 結田康一ら(1977)：土壌および植物体中の塩素，臭素および沃素含量について(4)－栽培植物体中の臭素および塩素含量レベルと吸収源－，土肥要旨集，第23集，P.54
- 16) 結田康一ら(1980)：ハウス栽培野菜の臭化メチル農薬に起因する臭素残留の実態，－宮崎県下の農家ハウスの事例－，土肥誌，**51**，43～47
- 17) 結田康一ら(1981a)：露地栽培畑作物および土壌の二臭化エチレン農薬による臭素残留，土肥誌，**52**，260～262
- 18) 結田康一ら(1981b)：臭化メチルくん蒸ハウス跡の水稲および土壌の臭素残留，土肥誌，**52**，362～364
- 19) 結田康一(1983)：土壌，植物，土壌溶液および雨水中ヨウ素，臭素および塩素の放射化分析法，農技研報B，**35**，73～110
- 20) 結田康一ら(1984)：三面川(新潟県)および長良川流域の土壌および植物中ヨウ素，臭素および塩素含量，土肥誌，**55**，62～70
- 21) 結田康一(1984a)：本州中央部黒ボク土壌および植物中ヨウ素，臭素および塩素含量，土肥誌，**55**，117～122
- 22) 結田康一(1984b)：土壌くん蒸・消毒剤による農作物，土壌および地下水の臭素残留汚染，生態化学，**7**，3～11
- 23) 結田康一，駒村美佐子(1985)：土壌くん蒸・消毒剤による地下水の臭素汚染，土肥要旨集，第31集，P.168

Influence of Bromine-Containing Pesticides and Fertilizers upon Bromine Residues in Crops, Soil and Ground Water

Kouichi YUITA* and Misako KOMAMURA*

Summary

Influence of methyl bromide (MB) and ethylene dibromide (EDB), which were applied as soil fumigants, on bromine contents in crops, soils and ground water were investigated. Influence of bromine contaminant in fertilizer preparations such as potassium chloride fertilizer was also studied.

1. General discussion on influence of the bromine residues in the vegetables and the soils by the applied bromine containing pesticides.

(1) The bromine contents in leaves and edible parts of fumigated greenhouse vegetables (cucumber, green pepper and pumpkin) cultivated in Miyazaki Prefecture were 40-50 times as high as that of non-fumigated greenhouse ones.

The residual rate of bromine in the plowed soil was less than 20% bromine content of the MB applied to the soil (in case of cucumber), while the absorbed rate of bromine by the upper part of the cucumber plant was less than 5% on the same basis and it was suggested that a large number of rate of bromine was percolated into the subsoil, to the last ground water.

(2) The bromine contents in the stems and leaves of the rice plant and the unpolished rice grown in the paddy fields converted from the fumigated greenhouse cultivation were as high as about 10 times as compared with ones grown in an unfumigated paddy field. This result shows that bromine derived from the MB fumigation in the preceding greenhouse cultivation was absorbed by the successively planted rice plants.

But the highest bromine content in the unpolished rice was 13.8ppm in the air-dried material, and was lower than the provisional bromine residue tolerance level (50ppm).

(3) The bromine contents in radish, carrot and edible sweet potato grown in EDB treated soil in Miyazaki prefecture were much higher than that in untreated soil. The bromine content of the vegetables in the EDB treated upland field was different among the vegetables, but generally was not lower than that of vegetables in the MB fumigated greenhouse field.

Residues of bromine from the EDB in the soil of the upland fields were also not lower than that from the MB in the greenhouse fields. The content of bromine in the successively planted sweet corn was also increased. However, after two years elapsed, bromine content in the sweet corn was reduced to the same level as unfumigated crops.

*National Institute of Agro- Environmental Sciences. Yatabe, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan

2. Influence of the bromine-containing pesticides on the bromine concentration in the ground water.

The average concentration of bromine in the ground water (shallow well) in the Miyazaki plain of Miyazaki prefecture, where a large quantity of bromine-containing pesticides were applied to soil, was 2.3ppm which is 250 times as compared with that of 0.0088ppm in the ground water (shallow well) in the Asigara plain of Kanagawa Prefecture using far less amount of bromine-containing pesticides and it was inferred that high concentration of bromine in the ground water was influenced by the bromine-containing pesticides.

3. Influence of the potassium chloride fertilizer upon bromine residues in crops.

The content of bromine in crops was increased by the application of potassium chloride fertilizer (bromine content of 950ppm was the highest among the chemical fertilizers), but the degree of increase was much lower than that in the case using bromine-containing pesticides and it was estimated that there was almost no case exceeding the bromine content of 200ppm in the dry leaves of crops.