

## 南九州地域における施設土壌の臭素濃度 —臭化メチル全廃直前（2011 年）における調査事例—

赤木 功<sup>†</sup>・松平美咲・森田久美・樗木直也

植物栄養・肥料学学研究室

平成 28 年 10 月 16 日 受理

### 要 約

南九州地域の農家圃場から採取した施設土壌の臭素濃度を明らかにするとともに、隣接する非耕地土壌のそれとを比較した。土壌中の全臭素濃度は非耕地土壌が  $2.40\sim 285\text{ mg kg}^{-1}$ 、施設土壌が  $4.22\sim 212\text{ mg kg}^{-1}$  の範囲にあった。砂丘未熟土および灰色低地土からなる施設土壌は、非耕地土壌よりも全臭素濃度が高い傾向にあり、臭化メチル起源の臭素の土壌残留が生じていることが示された。一方、土壌中の水溶性臭素濃度は非耕地土壌が  $0.548\sim 4.84\text{ mg kg}^{-1}$ 、施設土壌が  $1.61\sim 18.8\text{ mg kg}^{-1}$  の範囲にあった。2 地点を除くすべての施設土壌において、非耕地土壌よりも水溶性臭素濃度が高かった。このような施設土壌における水溶性臭素濃度の上昇は、農作物による臭素の吸収リスクを高めているかもしれない。

キーワード：土壌中臭素濃度，施設土壌，臭素の土壌残留，臭化メチル

### 緒 言

含臭素農薬の一つである臭化メチルは比較的低価格で、かつ広範囲の土壌病原菌や土壌有害線虫などに対し安定的な殺菌・殺虫効果を有することから、土壌くん蒸剤として我が国の作物生産現場で長年にわたって広く用いられてきた。しかしその一方で、含臭素農薬に由来する臭素の過剰摂取が人の健康に及ぼす悪影響について懸念が示されてきた。臭素の慢性的な暴露は人体に悪影響を及ぼすことが認められており、例えば、医療目的による臭素化合物（臭化カリウム、ブロムワレリル尿素など）の慢性的暴露は抑うつなどの精神症状、種々の皮膚症状、胃腸障害、目や呼吸器の粘膜障害などを伴う慢性ブロム中毒を引き起こすことが知られている[3]。このような背景の中、FAO/WHO の合同専門委員会は臭素の一日摂取許容量(体重 1 kg につき 1 mg)

<sup>†</sup>: 連絡責任者：赤木 功（食料生命科学科植物栄養・肥料学研究室）

Tel : 099-285-8663, E-mail : akagi046@chem.agri.kagoshima-u.ac.jp

を勧告し [2] , 世界各国で臭素の農産物中の残留基準が設けられるに至った。現在、我が国では食品衛生法においてすべての農産物に対して臭素の残留基準が設けられている。

結田らは [11, 13, 14] , 臭化メチルによる土壌くん蒸を実施した圃場は、土壌中の臭素濃度が高まり、栽培終了時においてもなお臭化メチル起源の臭素がかなり残存していることを宮崎県内における調査において見だし、臭化メチルの連続使用の回避を勧告している。しかしながら、これらの研究報告がなされて以降約 30 年の間、国内における臭化メチルの使用による臭素の土壌残留の実態について報告がなされていない。その原因の一つとして、土壌中臭素の濃度を容易に測定することが困難であったことが挙げられる。すなわち、従来用いられてきたヨウ素滴定法、吸光光度法、微量拡散法は感度が劣るとともに、煩雑な化学分離操作が必要であった [9] 。一方、これらに対し、放射化分析法は高感度で操作は比較的簡便であるが [10] , 原子炉や加速器といった特殊な施設・設備が必要であった。ところが、最近、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置を用いることで、土壌や植物体等に含まれる微量のハロゲン元素を比較的容易に測定できる分析法が考案・確立されてきた [5, 6] 。

臭化メチルは、1992 年に開催されたモントリオール議定書第 4 回締約国会議においてオゾン層破壊物質として指定され、我が国では不可欠用途として一部使用が認められてきたものを含め、2012 年末をもって全廃された。しかしながら、キュウリ、メロン、ピーマンなどの施設野菜栽培においては、全廃されるまで数十年の長期にわたって使用されており、これらの農耕地における臭素の土壌残留が危惧される。そこで本研究では、臭化メチル全廃 (2012 年末) 直前の施設野菜栽培における臭素の土壌残留の実態を把握することを目的として、先述の ICP-MS 分析法により、鹿児島県および宮崎県各地の農家圃場から採取した土壌の臭素濃度の測定を行った。

## 材料および方法

### 1. 土壌試料

供試土壌として施設土壌 23 点および非耕地土壌 10 点をそれぞれ採取した。施設土壌は鹿児島県および宮崎県内の 10 地域の施設野菜 (促成ピーマン) 生産農家の圃場から採取した。試料採取は 2011 年 6 月から 7 月のピーマン栽培終了前に実施した。この 2011 年は不可欠用途使用の臭化メチルが全廃 (2012 年末) される直前にあたる。これらの圃場の多くは、土壌病害虫に対する防除資材として臭化メチルが使用されてきたことが予想されるが、その使用履歴、使用頻度などの詳細については把握できなかった。一方、非耕地土壌は、施設土壌採取地の近隣に位置する、耕地として利用されていない場所 (ススキ、ヨシなどの草本類が群生する荒地、十分な管理がなされていない雑木林、人の進入が少ない緑地など) から採取した。農耕地土壌分類 (第 3 次改定版) [4] に従えば、S1, S2 および S3 地域から採取したものは砂丘未熟土、G1, G2 および G3 地域から採取したものは灰色低地土、A1, A2, A3 および A4 地域から採取した

ものは黒ボク土の土壌型に分類されるものであった。

土壌はステンレス製の移植ごてを用いて、表層より 15 cm の深さまでを採取し、ポリエチレン袋に詰めて運搬した。採取した土壌は室温下で風乾させ、2 mm のふるいを通したものを分析試料とした。

## 2. 分析方法

土壌中の全臭素濃度および水溶性臭素濃度について定量した。全臭素は風乾細土に 5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 溶液を添加し、70°C で 4 時間加熱することで抽出した。また、水溶性臭素は風乾細土に超純水 50 倍量を添加し、室温で 1 時間往復振とうさせることで抽出した。インジウム溶液を最終濃度  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  となるように添加した後、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置 (パーキンエルマー社製, Elan DRC-e) を用いて、質量数 79 (臭素) および 115 (インジウム) の強度をそれぞれ測定し、インジウムを内部標準とする内部標準法により臭素濃度を求めた。

## 結果および考察

### 1. 土壌中の全臭素濃度

非耕地土壌の全臭素濃度は  $2.40\sim 285 \text{ mg kg}^{-1}$  の範囲にあったが、その濃度は土壌型によって違いが認められた (図 1)。すなわち、砂丘未熟土 (S1, S2 および S3 地域)、灰色低地土 (G1, G2 および G3 地域) および黒ボク土 (A1, A2, A3 および A4 地域) の全臭素濃度は、それぞれ  $2.40\sim 2.81$  (中央値:  $2.65$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ 、 $4.75\sim 12.6$  ( $9.35$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  および  $133\sim 285$  ( $161$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  の範囲にあった。特に、黒ボク土の全臭素濃度は非常に高い傾向にあり、砂丘未熟土および灰色低地土の 10 倍を上回る値を示した。このように、土壌型によって全臭素濃度が異なり、特に黒ボク土で全臭素濃度が高い傾向にあることは、矢内ら [8] によっても報告されている。

一方、施設土壌の全臭素濃度は  $4.22\sim 212 \text{ mg kg}^{-1}$  の範囲にあった (図 1)。非耕地土壌と同様に土壌型によって違いが認められ、砂丘未熟土:  $4.22\sim 18.6$  (中央値:  $10.7$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ 、灰色低地土:  $9.10\sim 28.4$  ( $16.5$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ 、黒ボク土:  $55.2\sim 212$  ( $92.9$ )  $\text{mg kg}^{-1}$  の範囲にあった。

砂丘未熟土および灰色低地土からなる施設土壌は、すべての地点で同一地域内の近接する非耕地土壌よりも全臭素濃度が高い値を示し、例えば、施設土壌 S1-1 の全臭素濃度はそれと近接する非耕地土壌 S1-0 と比較して 1.6 倍、施設土壌 S3-2 は非耕地土壌 S3-0 と比較して 7.8 倍に相当する値を示した。このように施設土壌が非耕地土壌よりも全臭素濃度が高いことは、臭化メチル起源の臭素が残留していることを示しているものと推定される。施設土壌と近接する非耕地土壌との差は、砂丘未熟土:  $1.57\sim 16.2 \text{ mg kg}^{-1}$ 、灰色低地土:  $1.75\sim 15.8 \text{ mg kg}^{-1}$  であり、両者に大きな違いは認められない。これらの値から圃場 10 a あたりの臭素残留量を算出すると (作土 15 cm, 土壌容積重  $1.0 \text{ g mL}^{-1}$  とした場合)、砂丘未熟土:  $0.236\sim 2.43 \text{ kg}$ 、灰色低地土:  $0.263\sim 2.37 \text{ kg}$  と見積もられる。臭化メチルを 10 a あたり 30 kg 処理した場合は 28.3 kg

の臭素が負荷されることになるが、この負荷量は上述の土壌中臭素残留量を満たすには十分な臭素量であり、臭化メチルがこれらの施設土壌の臭素濃度上昇に関与している可能性を支持するものである。

臭化メチルの土壌くん蒸利用による臭素の土壌残留の実態については、1970 年後半から 1980 年前半にかけて宮崎県下の土壌および作物体中臭素濃度を調査した結田ら [13] によって既に指摘されている。それによれば、臭化メチルくん蒸処理を行った施設土壌（灰色低地土）の全臭素濃度は、 $35\sim 39\text{ mg kg}^{-1}$ （ピーマン）、 $23\sim 59\text{ mg kg}^{-1}$ （キュウリ）、 $7.6\sim 43\text{ mg kg}^{-1}$ （カボチャ）の範囲にあり、くん蒸処理を行っていない施設土壌の 2.5 倍（ピーマン、キュウリ）、1.5 倍（カボチャ）程度高かったことが示されている。しかしながら、この研究報告がなされて以降、国内における臭化メチルの使用による臭素の土壌残留の実態について報告がなされていない。本研究は、上述の結田らの報告より 30 年ほど経過しているが、臭化メチルの不可欠用途としての使用が全廃となる直前の 2011 年時点においても、かつてと同様に、臭化メチルによる臭素の土壌残留が生じていたことを示す結果が得られた。

ただし、黒ボク土は上述の砂丘未熟土および灰色低地土とは逆に、A2-3 を除くすべての地点で施設土壌の方が非耕地土壌よりも全臭素濃度が低い値を示した。他の地域よりもこれらの地域で臭化メチルの使用頻度が低かったとは考えにくい。よって、このことは黒ボク土施設土壌では臭化メチルによる臭素の負荷を大きく上回る臭素の損失が起こっていることを示唆しているものと思われる。先述のように、黒ボク土は他の土壌型と比較して全臭素濃度が 1 桁以上も

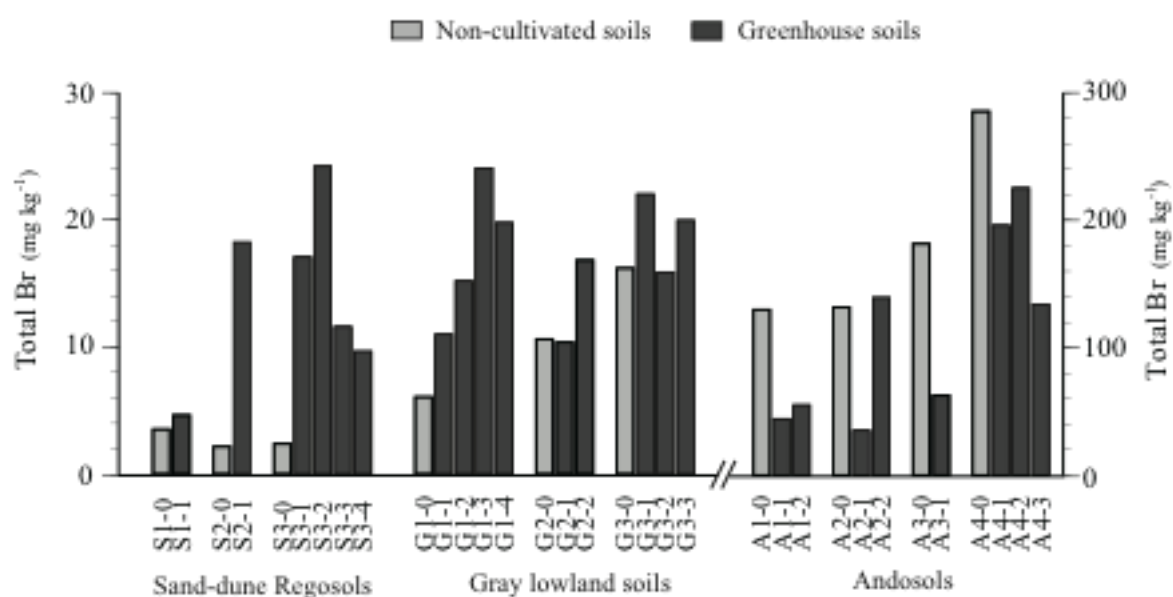


図 1. 施設土壌および非耕地土壌の全臭素濃度

Fig.1 Total bromine concentrations in greenhouse soils and non-cultivated soils

高い傾向にあったが、この臭素の大部分は、黒ボク土に豊富に含まれる腐植、特に重縮合の進んだ高分子の腐植酸に取り込まれた有機態の形態で存在しているものと推測されている[7,12]。黒ボク土に含まれるこの腐植結合態の臭素は植物によって吸収されにくいものの、土壌を湛水状態などの還元条件下におくことで可溶化することが示されている[7,12]。当調査地域では施設栽培終了後に土壌病害虫防除および除塩を目的とした湛水が行われることが多いが、このような湛水処理による土壌の還元化が黒ボク土に特徴的に含まれる腐植結合態の臭素の可溶化を促進させ、その下層への流亡、作物による吸収などによって土壌から失われていったのかもしれない。このことについては、今後、詳細な調査・研究が必要である。

## 2. 土壌中の水溶性臭素濃度

非耕地土壌の水溶性臭素濃度は、 $0.548\sim 4.84\text{ mg kg}^{-1}$ の範囲にあった(図2)。全臭素濃度と同様に、土壌型によって違いが認められ、砂丘未熟土： $0.584\sim 0.678\text{ mg kg}^{-1}$ 、灰色低地土： $0.908\sim 1.80\text{ mg kg}^{-1}$ 、黒ボク土： $3.21\sim 4.84\text{ mg kg}^{-1}$ の範囲にあった。土壌中の全臭素濃度に占める水溶性臭素濃度の比率は0.5%未満であり、特に黒ボク土は0.014~0.036%と他の土壌型(砂丘未熟土：0.21~0.28%、灰色低地土：0.11~0.19%)と比較してもかなり低い傾向にあった。

施設土壌の水溶性臭素濃度は、 $1.61\sim 18.8\text{ mg kg}^{-1}$ の範囲にあった。土壌型別に見ると、砂丘未熟土： $1.61\sim 6.08$ (中央値： $3.58$ ) $\text{ mg kg}^{-1}$ 、灰色低地土： $1.74\sim 5.19$ ( $2.70$ ) $\text{ mg kg}^{-1}$ 、黒ボク土： $4.09\sim 18.8$ ( $5.20$ ) $\text{ mg kg}^{-1}$ の範囲にあった(図2)。施設土壌は、G2-1(灰色低地土)およびA1-1(黒ボク土)の2地点を除けば、いずれの地点も同一地域内の近接する非耕地土壌よりも水溶性臭素濃度が高く、例えば、施設土壌S1-1の全臭素濃度はそれと近接する非耕地土壌S1-0と比較して2.6倍ほど、施設土壌S3-2は非耕地土壌S3-0と比較して9.0倍に相当する値を示した。全臭素では非耕地より濃度が低かった黒ボク土施設土壌も、水溶性臭素は以上のように施設土壌の方が高い傾向にあった。

臭素は含臭素農薬による過剰摂取が人体に及ぼす悪影響への懸念から、食品衛生法によって残留基準が定められている。結田ら[13]は、臭化メチルによる土壌くん蒸を実施した施設土壌で栽培されたキュウリ、ピーマンなどの果菜類は、臭化メチルを使用していない施設土壌で栽培されたものよりも、葉身、可食部ともに10倍以上も臭素濃度が高まることを明らかにしている。本調査では、調査地点(圃場)で栽培された農作物中の臭素濃度は測定していないため十分に議論することはできないが、このような施設土壌における水溶性臭素濃度の上昇は、農作物による臭素の吸収リスクを高めているかもしれない。

一方、臭化メチルの土壌くん蒸利用は農産物への臭素の残留だけでなく、地下水の臭素富化に関与していることが明らかにされている。結田ら[11]は、長期にわたって臭化メチルが利用されてきた地域では、地下水の臭素濃度が極めて高いレベルに達しており、しかもそれは浅層地下水の帯水層の広範囲にまで及んでいることを報告している。飲用水中の安全性に関する

基準に臭素は設定されていないが，このような臭素濃度の高い地下水の飲用は臭素の過剰摂取の一要因となる可能性があり，決して望ましいものではない。一方，水道水質基準（水道法第4条「水質基準に関する省令」で規定する水質基準）においては発がん性が指摘されている臭素酸に対して基準が定められているが，この臭素酸はオゾン処理などの工程で水中の臭素から生成されることが知られている [1]。したがって，地下水の臭素濃度の上昇は，飲用水の臭素酸汚染のリスクを高める可能性が考えられる。本調査で示された土壤中の水溶性臭素濃度の高まりは，このような人の健康・安全性に関連する地下水の臭素富化を引き起こしているかもしれない。

ただし，臭化メチルは2012年末をもって作物生産の現場から姿を消した。すなわち，臭化メチルは1992年に開催されたモントリオール議定書第4回締約国会議においてオゾン層破壊物質として指定され，我が国では不可欠用途として一部使用が認められてきたものを含め，2012年末をもって全廃された。したがって，現在は臭化メチルに由来する農耕地土壌への臭素負荷は発生しておらず，農耕地土壌への臭素残留の問題は解消されていくものと予想される。今後，これら施設土壌の臭素濃度がどのように推移していくのか注目したい。

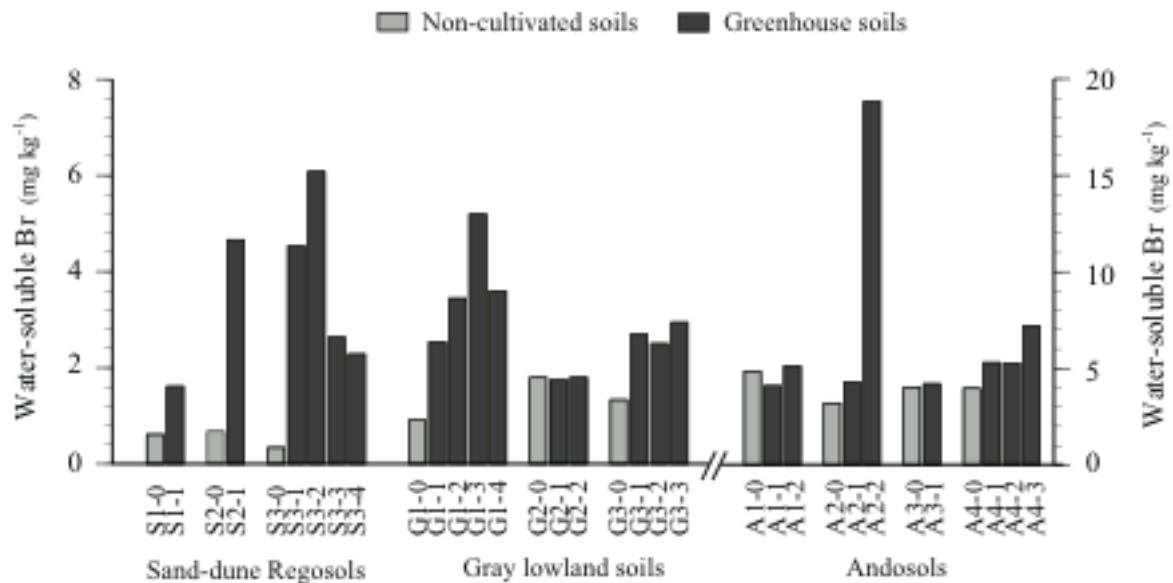


図2 施設土壌および非耕地土壌の水溶性臭素濃度

Fig.2 Water-soluble bromine concentrations in greenhouse soils and non-cultivated soils

## 文 献

- [1] 浅見真理・相沢貴子：水中の臭素酸-毒性，生成及び制御．J. Health Sci., 45, 344-355 (1999) .
- [2] FAO: Evaluation of some pesticide residues in food.  
(<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v069pr03.htm> : 2016年8月閲覧)
- [3] 後藤 稠 他編：産業中毒便覧，p.33-34，医歯薬出版，東京（1977）．
- [4] 農耕地土壌分類委員会：農耕地土壌分類第3次改定版．農環研資料，17，1-79（1983）．
- [5] Tagami, K., Uchida, S., Hirai, I., Tsukada, H. and Takeda, H. : Determination of chlorine, bromine and iodine in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry after leaching with tetramethyl ammonium hydroxide under a mild temperature condition. Analytica Chimica Acta, 570, 88-92 (2006).
- [6] Yamada, H., Kiriya, T. and Yonebayashi, K. : Determination of total iodine in soils by inductively coupled plasma mass spectrometry. Soil Sci. Plant Nutr., 42 859-866 (1996).
- [7] Yamada, Y.: Occurrence of bromine in plants and soil. Talanta, 15, 1135-1141 (1968)
- [8] 矢内純太・青木真理・尾崎麻衣・田中佑弥・下斗米亜美・山田秀和：日本の農耕地土壌のヨウ素および臭素濃度と土壌型・地域との関係．土肥誌，84，85-89（2013）．
- [9] 結田康一：土壌・植物系におけるハロゲン元素の動態研究へのラジオアイソトープ利用 - 放射化分析-. Radioisotopes, 26, 53-62 (1977) .
- [10] 結田康一：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 (1983) .
- [11] 結田康一・駒村美佐子：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．農環研報，3，1-21（1986）．
- [12] 結田康一・渋谷政夫：Br（臭素）の Soil Geochemistry (1) . 土肥誌，44，69-80（1973）．
- [13] 結田康一・渋谷政夫・福川利玄・鈴木喜代志：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．土肥誌，51，43-47（1980）．
- [14] 結田康一・渋谷政夫・福川利玄・鈴木喜代志：臭化メチルくん蒸ハウス跡の水稻および土壌の臭素残留．土肥誌，52，392-364（1981）．

## Bromine Concentrations in Greenhouse Soils in Southern Kyushu, Japan

Isao AKAGI<sup>†</sup>, Misaki MATSUDAIRA, Kumi MORITA and Naoya CHISHAKI

*(Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizers)*

### Summary

The soils sampled from a greenhouse in a farm in Southern Kyushu area were identified to clarify the concentration of bromine and compared with the soils in adjacent uncultivated land. The total bromine concentrations in the samples in the greenhouse and uncultivated soils ranged from 4.22 to 212 mg kg<sup>-1</sup>, and 2.40 to 285 mg kg<sup>-1</sup> respectively. The soils collected from the greenhouse, formed of sand dune regosol land and gray lowland soils, showed higher total bromine concentrations than the uncultivated soil from the adjacent land, indicating that the presence of the bromine residue derived from methyl bromide. Water soluble bromine concentrations ranged from 0.548 to 4.84 mg kg<sup>-1</sup> in uncultivated land, and 1.61 to 18.8 mg kg<sup>-1</sup> in the greenhouse. The water soluble bromine concentrations in the greenhouse (except two collection spots) were higher than the concentrations in adjacent uncultivated land. The increase of water soluble bromine concentration may have increased the risk of bromine uptake in crops.

**Key words:** bromine concentration in soils, greenhouse soils, residue of bromine in soils, methyl bromide

<sup>†</sup> : Correspondence to: Isao Akagi (Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizers)

Tel: 099-285-8663, E-mail: akagi046@chem.agri.kagoshima-u.ac.jp