

クロルピクリン剤の適正な取扱い

平成22年__月__日

クロルピクリン工業会

南海化学株式会社

日本化薬株式会社

三井化学アグロ株式会社

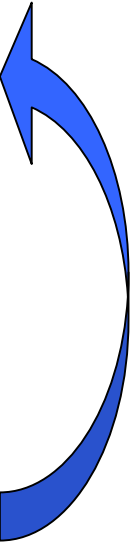
- **はじめに**
- **種類**
- **特性**
- **毒性**
- **被覆と大気中への揮散**
- **安全に使用するために**
- **事故の事例**
- **土壌病原菌に対する作用他**

有用性と危険性

○60年以上にわたって使い続けられており、
土壌病害虫・雑草防除には不可欠の資材

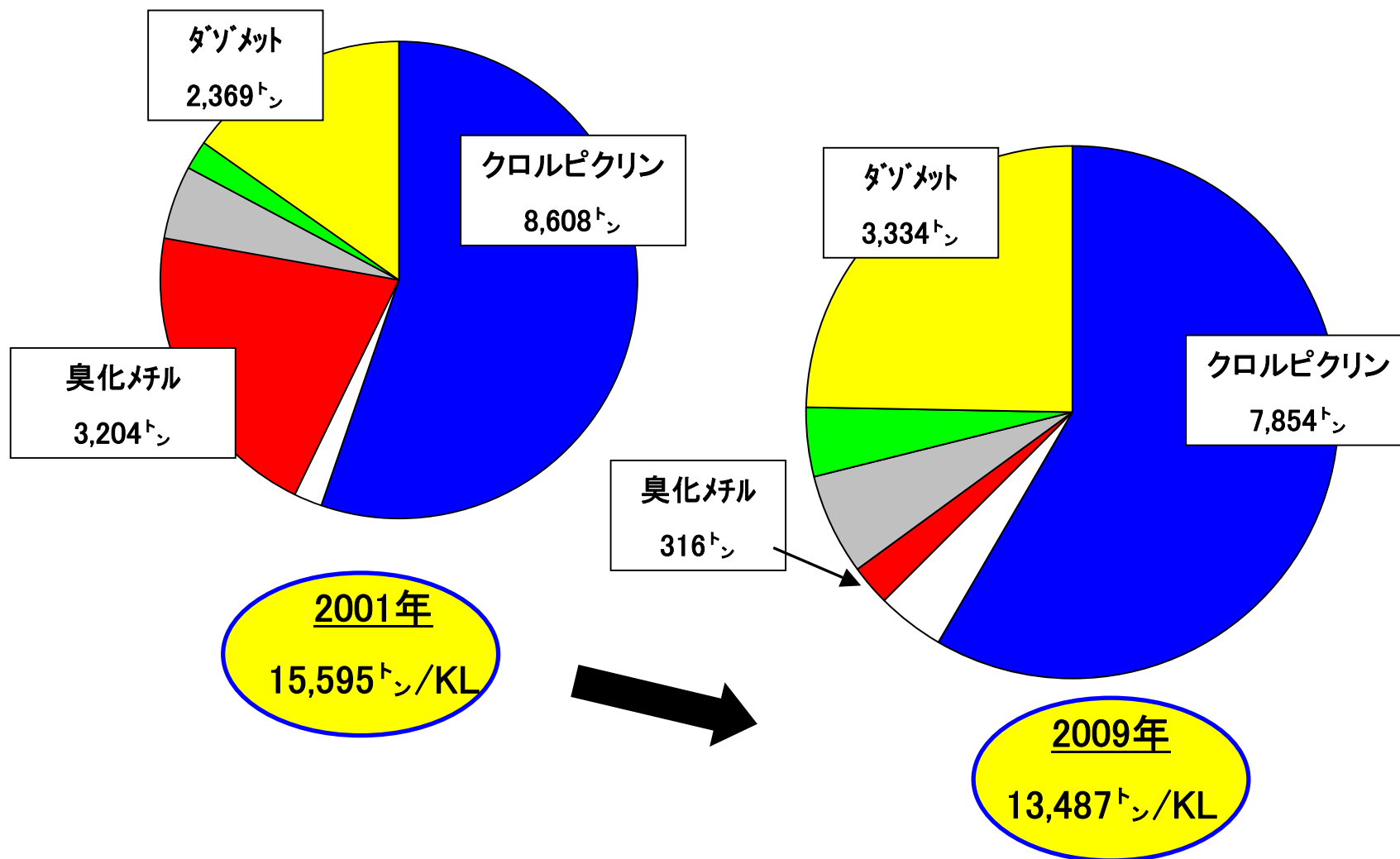
●劇物。正しい取扱をしないと、安全上の
問題を引き起こす

- 連作障害を防ぎ、作物の品質向上と増収をもたらす
- 比較的消毒期間が短い
- 土壌中でガス化し、隅々まで拡散・浸透する
- 適用作物と適用病害虫・雑草の幅が広い
- 作物に残留しない



土壌消毒剤に占めるクロルピクリンの位置

<国内の出荷量>



荷姿



高濃度クロルピクリン(99.5%)

16.5kg(10L)缶入り

1kg(600mL)ポリビン入り

左から

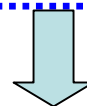
南海化学、日本化薬、三井化学アグロ品

低濃度クロルピクリン(80%)

20L缶入り

左から

南海化学、日本化薬、三井化学アグロ品



物理的・化学的性質ークロルピクリンー

➤外観および臭い	無色～淡黄色澄明液体 容易にガス化し、強い催涙性、粘膜刺激性を有す
➤比 重	液体 1.657(20℃)、ガス 5.7(空気=1)
➤沸 点	112.1℃(1013hPa)
➤蒸気圧	3.72kPa(25℃)
➤溶解性	水に微溶(20℃の水1ℓに1.974g溶解する) ヘキサン、アセトン、メタノール等の有機溶剤に溶解する
➤安定性	きわめて安定で、長期間保存しても変質しない
➤金属腐蝕性	常温で気化し、金属類を腐蝕するが、亜鉛は腐蝕しない
➤引火爆発性	なし
➤土壌中における分解性	易分解性(半減期: ≒1日～4日)

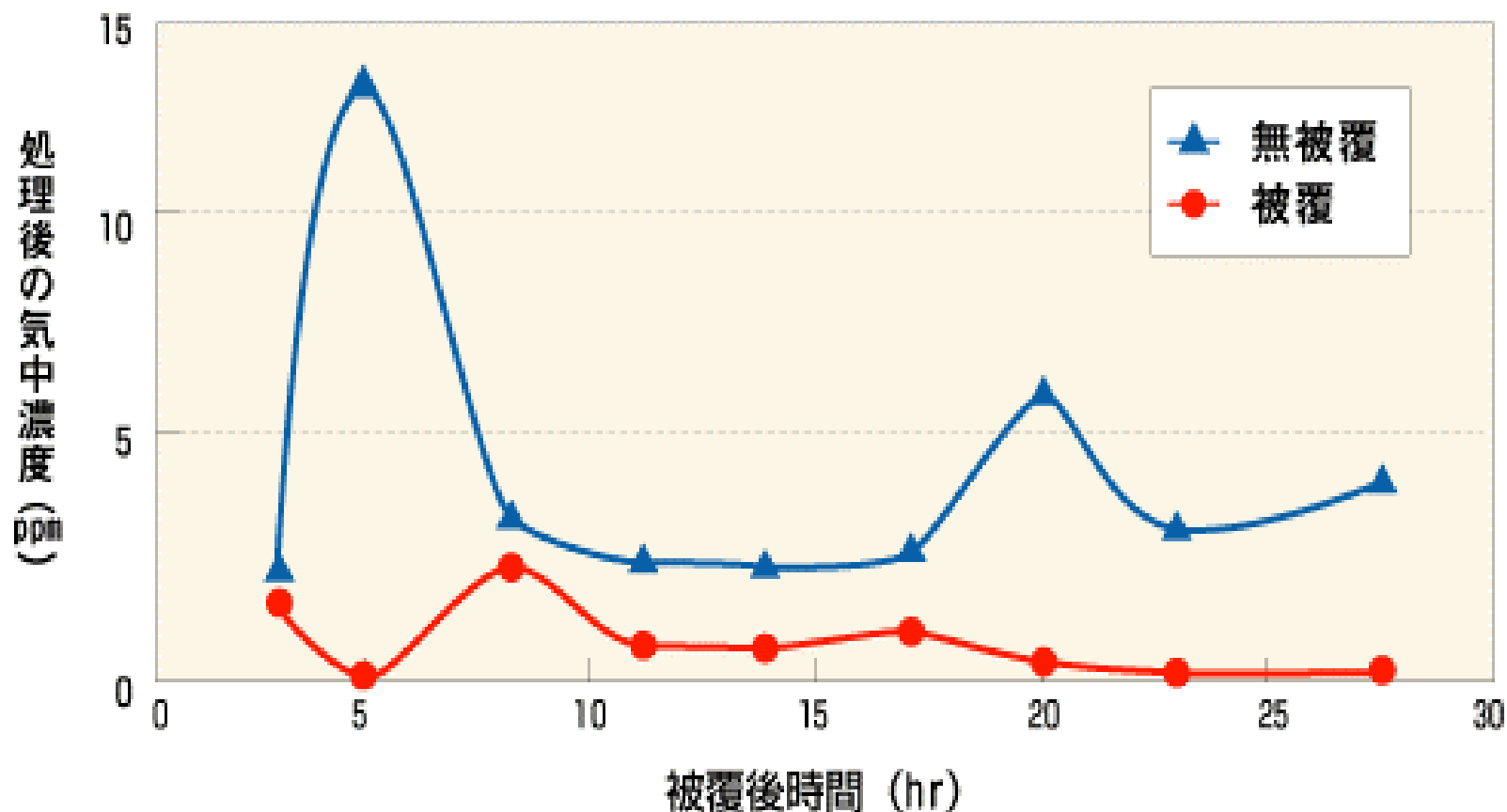
空气中濃度		暴露時間	影響
2,000mg/m ³	297.6ppm	10分	致死
800mg/m ³	119.0ppm	30分	致死
100mg/m ³	15.0ppm	1分	不耐
50mg/m ³	7.5ppm	10分	不耐
9mg/m ³	1.3ppm		最低刺激
7.3mg/m ³	1.1ppm		感知可能
2-25mg/m ³	0.3-3.7ppm	3-30秒	催涙により目を開けていられない

<許容濃度: 0.67mg/m³(0.1ppm) 日本産業衛生学会、ACGIH>

- ・ 眼、呼吸器系、皮膚に対する強い刺激性
- ・ 結膜の炎症、視力障害
- ・ 麻酔作用と激しい嘔吐
- ・ 多量に吸入した場合、胃腸炎、肺炎、血尿、悪心、呼吸困難、肺水腫
- ・ 重度の場合は死にいたる

被覆の有無と大気中への拡散

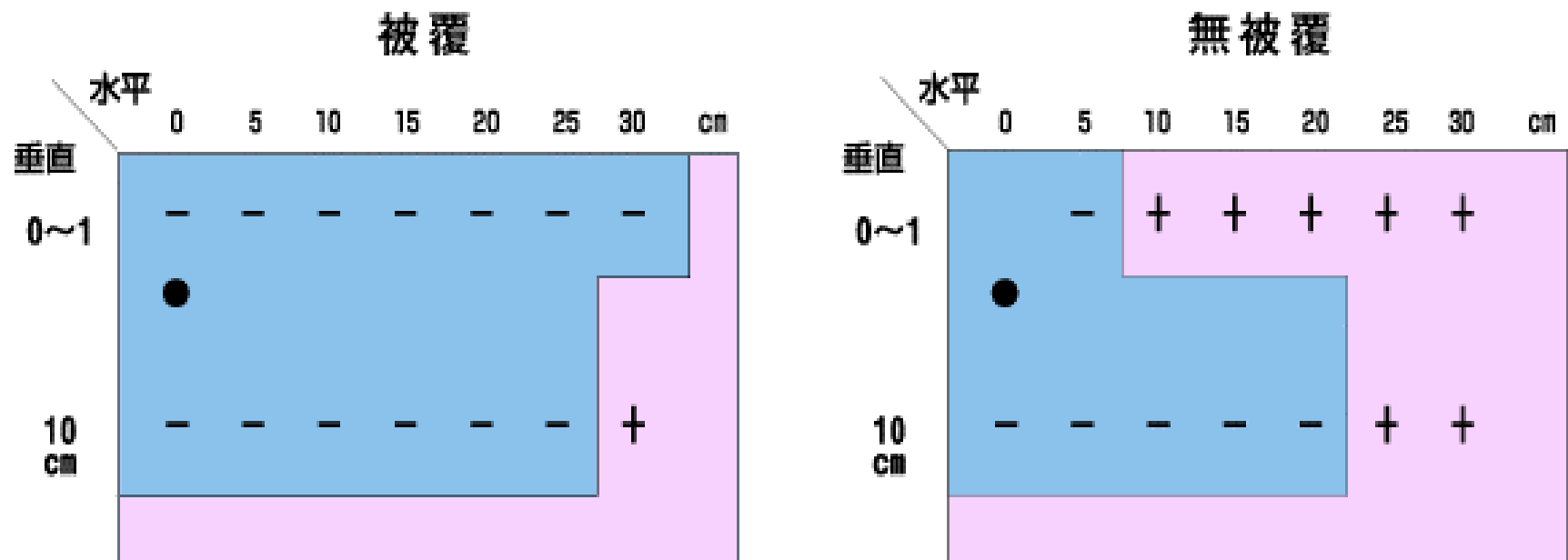
処理後に土壌をポリエチレンなどで被覆することにより、気中のクロルピクリン濃度を低く抑えられる。



被覆によりガス有効拡散範囲が拡大

ポリエチレン被覆によって土壤中のガス濃度を高く保ち、効果を高くすることができる。

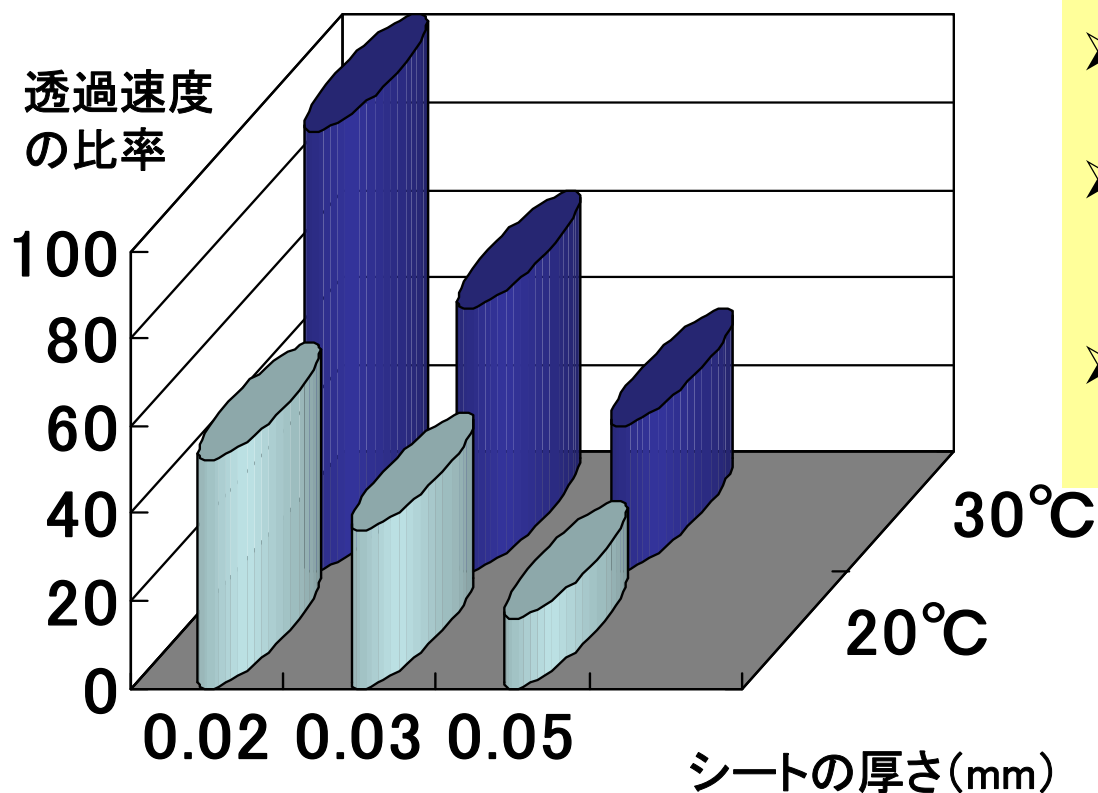
無被覆の場合、表層部のガスが揮散し、効果不足を起こす。



- : 病原菌が死滅 + : 病原菌が生存

注入量2mℓ、注入深5cm、地温32.2℃、● 注入点

被覆シートの厚さ、温度と クロルピクリンガスの透過速度



- 厚さが倍になると透過速度は約半分になる
- 温度が10°C下がると透過速度は約半分になる
- 人家、畜舎、鶏舎の近くでは**0.03mm以上**のシートを使用する
- なるべく**地温、気温の低い時期**に処理する

安全に使用するために

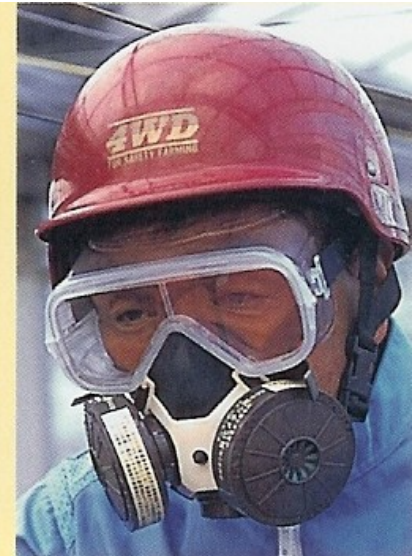
チラシ
参照

1. 保護具の準備

- 防護保護眼鏡:ゴーグル型
- マスク:吸収缶付きのもの
- フルフェイス型
- 不浸透性手袋、ゴム長靴等



+



2. 注入機、薬剤、被覆資材の準備

➤ 灌注機の点検

- ・流量目盛の作動確認
- ・注入口の目詰まり点検
- ・液漏れ、液だれがない

➤ 薬剤

- ・日陰の涼しいところに置いたもの

➤ 被覆資材の用意

- ・厚さ0.03mm以上のもの



3. 圃場の準備

- 前作の残渣を取り除く
- 深く耕し、細かく碎き、整地する
- 適度な土壌水分
最大容水量の60%
(握って放すと割れ目ができる程度)



* 消石灰等石灰肥料を施した場合は10日以

上おいてから⇒ 薬害の恐れあり

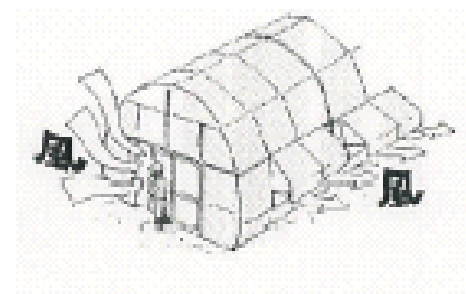
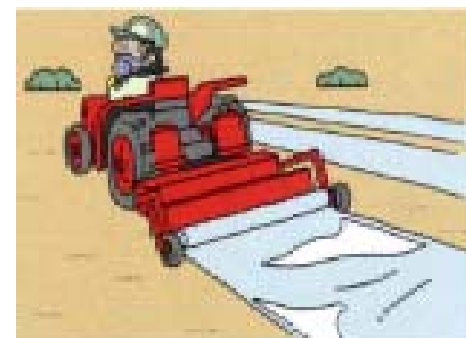
* 元肥の窒素成分は2割程度減肥
⇒ 窒素過多の恐れあり

- 揮散ガスによる危害を防止するため、
朝夕の気温の低い時間帯に行うこと
- 処理後は直ちにポリエチシート等による被



覆を行うこと

- ビニールハウス等の施設内で使用する場
合、出入口、天窓、側窓を開け、通気をよく
して作業を行うこと
- 作業後は直ちに密閉して、臭気が残ってい
る間はハウスへ入らないこと



○住宅、畜舎、鶏舎周辺での使用にあ
たっては、以下の事項に留意し、ガスに
よる危被害防止に十分配慮すること

- ・高温期の処理を避け、気温の低い季

節に処理するのが望ましい

- ・住宅、畜舎、鶏舎が風下になる場合、

処理を控えること

- ・被覆資材は厚めのもの(0.03mm以

上)を使用すること

- ・風の強さや向きが変り、危被害を及

ぼす恐れがある場合は、ガス抜き作
業を中断すること



4. 空缶の処理

- 消毒機の薬液タンクに移した薬剤は、製品缶に戻さず使い切ること
(缶の腐食の恐れがある)
- 使用済みの空缶は畑の隅等周囲に影響を及ぼさない場所で逆さにして液、臭気が無くなったことを確認して適切に廃棄すること
- 空缶は他の用途に使用しない



クロルピクリンによる事故／苦情例

(クロルピクリン工業会まとめ)

	無被覆処理 不適切なシート使用	誤使用	不法投棄 不適切な 廃棄	保管中の 事故	輸送中の 事故	故意の悪 用	その他
2000年	5	1	3	3	1	1	0
2001年	4	1	1	3	1	0	2
2002年	6	1	1	2	0	0	0
2003年	2	1	2	1	2	0	0
2004年	4	1	5	0	2	0	0
2005年	5	1	7	2	0	0	1
2006年	2	0	2	2	0	0	1
2007年	3	0	5	3	1	0	2
2008年	2	1	8	5	0	0	4
2009年	1	0	2	3	2	0	1
計	34	7	36	24	9	1	11

その他： 盗難・紛失、自殺、天災

薬剤処理した圃場から 薬剤が揮散

—平成6年12月—鹿児島県内

南日本新聞

(2001年12月12日付 鹿児島県内)

農業で児童ら目に病み

加世田・万世小

近くの畑で
農薬を散布
92人が治療、検査



・畑でクロルピクリン処理をした後、被覆をしなかったため、地温の上昇に伴い、地中からクロルピクリンガスが大気中に漂った

配送途中に荷崩れ

－平成19年11月－高知県内

缶をロープ等で固定せず運んだため、荷崩れを起こし、クロルピクリンが流出した

荷崩れ、農薬流出



農薬を運んでいたトラックを調べる捜査員ら
(21日午前9時30分、高知市〇〇で)

21日午前10時25分ごろ、高知市〇〇の県道交差点で、高知市〇〇の農薬資材卸・販売会社〇〇の3トントラック＝同社社員〇〇＝の荷台から、劇物に指定されている農薬「クロルピクリン」が入った金属製の缶3個が道路上に落下した。うち2個が破損し、農薬約40リットルが流出した。車で通りがかった高知市内の女性(64)と男性(33)が「目が痛い」と訴えて治療を受けたが、いずれ

も軽症。

高知署の調べでは、缶はロープなどで固定されておらず、同署は運搬方法に問題があったとみている。東村さんは同市の御田地から同市弘化台の倉庫に、計48個の缶を運搬中だったという。

クロルピクリンは土中の害虫駆除などに使われ、揮発性が高く、気化すると強い刺激臭を発する。現場周辺にはしばらく臭いが立ちこめ、約2時間、片側通行にし、消防隊員が吸着マットなどで農薬を回収した。消防隊員は近くの店舗に「窓を開けないでください」などと呼びかけ、近くのレストラン従業員は「警察官が防護マスクをしているのを見て不安だった」と話していた。

(2007年11月22日 読売新聞)

一平成17年4月一群馬県内

農薬200トリットル盗まれる

昭和

べたとごころ、劇劇物佐で「ピクリン」の二十坪入り劇物に相定されている土の坪十個（計十五坪）相定酒器用の濃葉「クロロ」がなくなっていた。

男性が自分のコンニャク畑に使うため、八日に購入した。日曜から約五ヶ離れた畑にある倉庫の軒下で同日午後五時、男に置いたが、翌九日午後四時ごろに暴風雨の際になくなってしまったという。

呼吸困難などを起こし、重症の場合は死亡することもあるという。

クロロピクリンが盛まれた現場は村道から離れた畑の一角。畑脇には軽自動車が進める程度のあぜ道があるが、畑の出入り以外に人通りはない。同警は農薬管理の徹底を呼び掛けている。

- ・購入したクロロピクリンをこんにやく畑にある倉庫軒下に置いたが、翌日にはなくなっていた
- ・鍵のかかる倉庫内に保管することを怠ったことが原因

農家の納屋で保管中の缶から液漏れ

平成12年8月

長野県

缶にリング状のさびが発生し、
クロルピクリンが漏れた



- ・ポリタンクへ移した薬液を製品缶にもどした
- ・納屋に長期間放置した



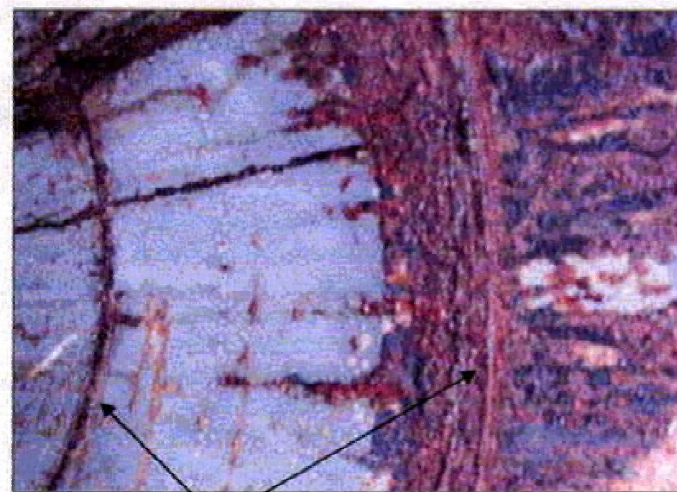
製品缶の腐食



- 処理中に水分を吸収する
- ポリタンクには光が入る
- 水分を含み、光にあたると急速に金属腐食性が高まる
- 処理を終えたクロルピクリン製品缶に戻さない



内部確認結果、胴部分に2本の腐食された線が、はっきり付いていることから小分けし使用されたと思われます。
また、その小分けした際に水分が混入し缶を腐食させ洩れが発生したと想定されます。



この部分より洩れ発生。

漏洩時の対応

不特定又は多数の人に危害が生ずる恐れがあると

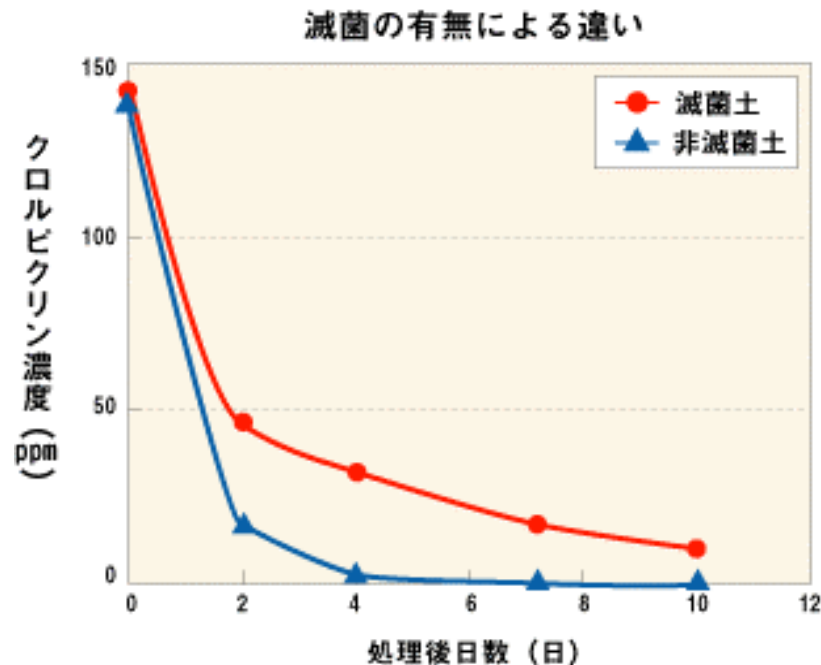
- 保健所、警察署又は消防機関に連絡する
- メーカーに連絡する

具体的には

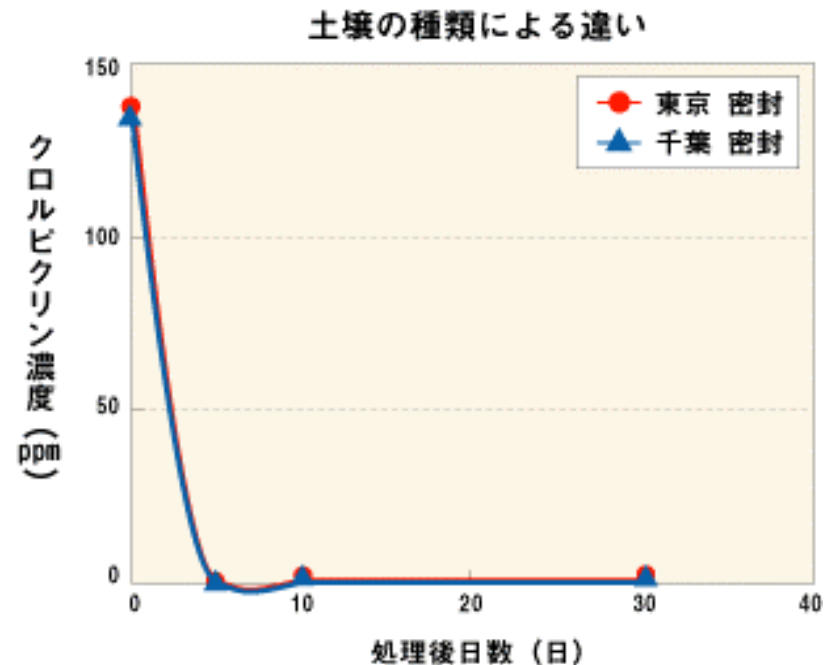
- ✓ 防護マスク等保護具を着用
- ✓ 漏洩箇所にみだりに近づかないようにする
- ✓ 大量の消石灰、亜硫酸ソーダ、なければ土砂、珪藻土で臭気を感じなくなるまで漏洩箇所を覆う
- ✓ 散布した分解剤、吸収剤をポリエチ、ビニールシートで覆う
- ✓ 臭気漏れがなく、また不特定の人近づくと恐れがなく、放置すること可能であればそのまま放置する
- ✓ 数日経過して、臭気なくなったところで吸収剤等を処置する
- ✓ 直ぐに原状を回復する必要があるときは、散布した吸収剤等をポリ袋に回収して密封する
- ✓ 水で洗い流してはいけない

クロルピクリンの土壌中における分解

(玉川、1985)



クロルピクリンの分解は土壌中に生息する微生物(カビ、細菌等)によっても起こります。(左上図)



クロルピクリンは土壌に処理されると、速やかに分解され、土壌の種類によっては、処理5日後で処理量の99%以上が分解されます。(右上図)

各種病原菌に対するクロルピクリンの殺菌力

(F.L.Stark 1948)

	致死濃度 ppm	供試菌		
I 群	≒1.3	Pythium sp. 各種立枯病菌	Phytophthora sp. 疫病菌	Rhizopus nigricans サツマイモ軟腐病菌
II 群	≒4.3	Botrytis cinerea 灰色かび病菌	Rhizoctonia solani 各種苗立枯病菌	Sclerotinia sclerotiorum 菌核病菌
III 群	≒13	Fusarium oxysporum f.sp. conglutinans キャベツ萎黄病菌	Fusarium bulbigenum f.niveum すいかつる割病菌	Verticillium albo-atrum 半身萎凋病菌
IV 群	≒39	Aspergillus oryzae	灰色かび病菌の菌核 (B.cinerea)	苗立枯病菌の菌核 (R.solani)
V 群	≒117	Aspergillus sp.	Mucor mucedo	Penicillium ezpansum
VI 群	≒352	Aspergillus niger	菌核病菌の菌核 (S.sclerotiorum)	

クロルピクリン水溶液に供試菌を24時間浸漬

ヘチマつる割病菌に対するクロルピクリンの殺菌力

(河合・鈴木、1956)

気中濃度 (ppm)	曝露時間(時間)					
	3	6	9	12	18	24
1,700	—	—	—	—	—	—
850	+	—	—	—	—	—
425	+	+	—	—	—	—
165	+	+	+	±	±	—

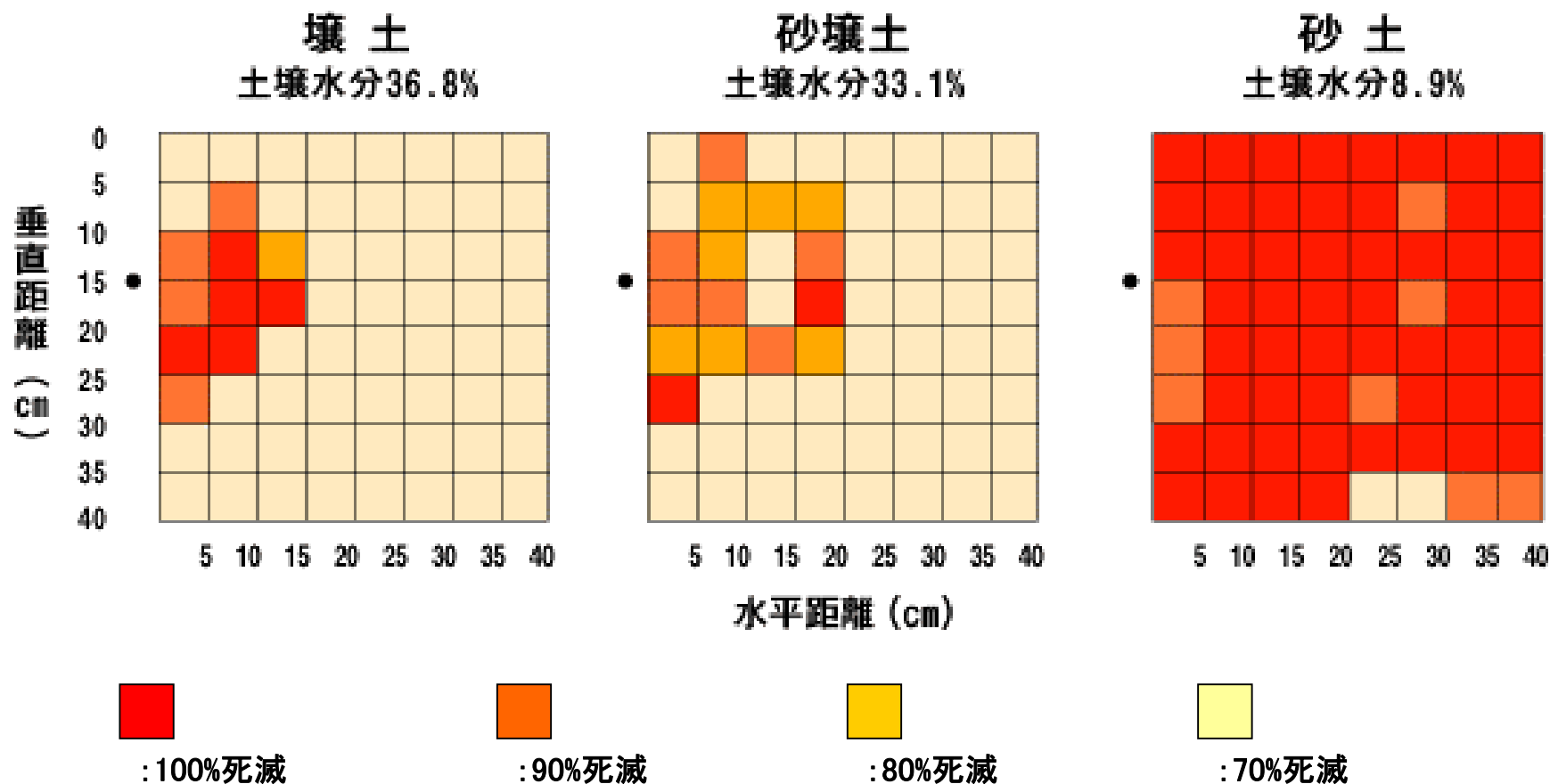
ヘチマつる割病菌 (*Fusarium oxysporum* f.sp. *luffae*)

処理温度: 15°C

<消毒効果に及ぼす土壌水分の影響>

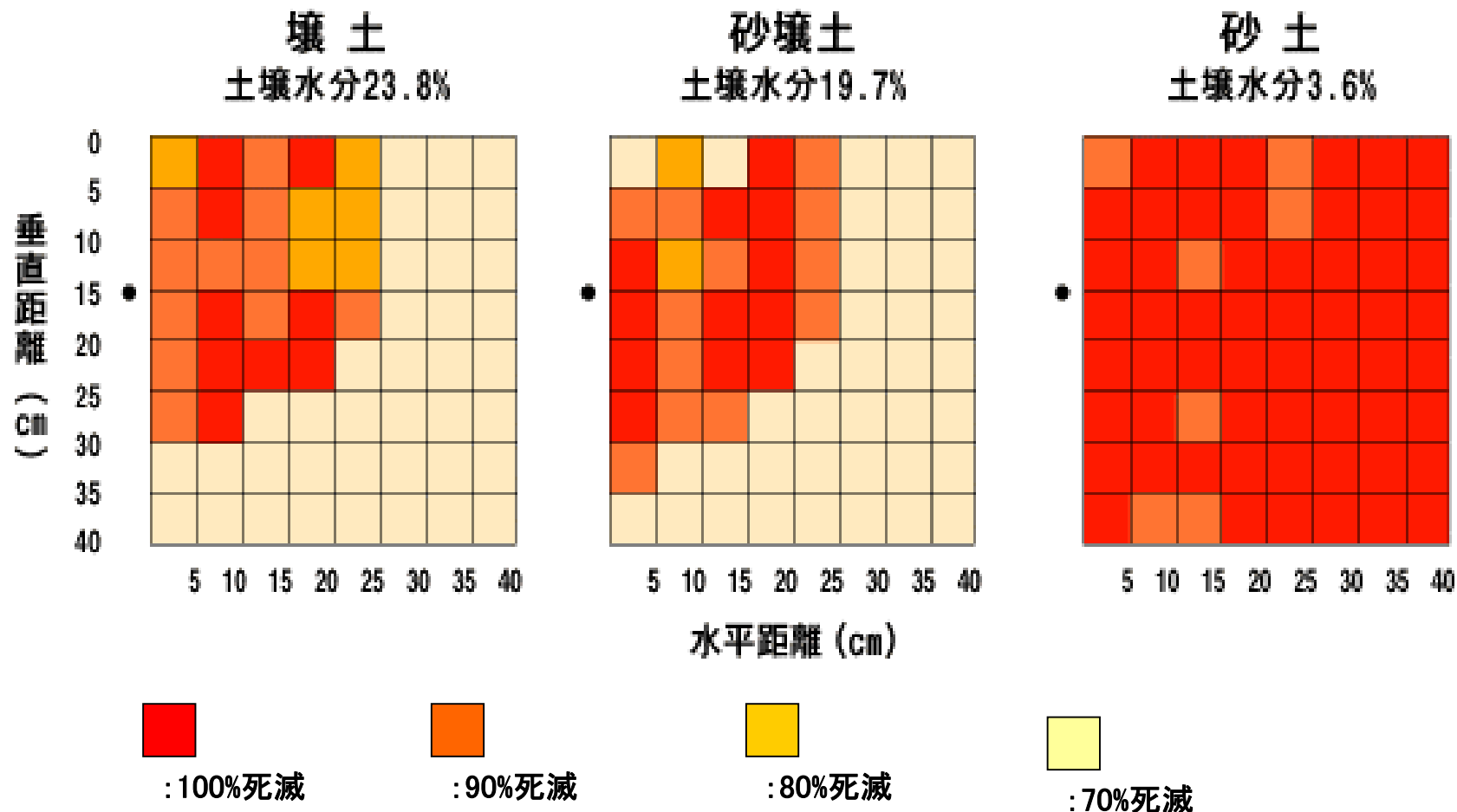
(静岡農試、1986)

1. 多湿条件



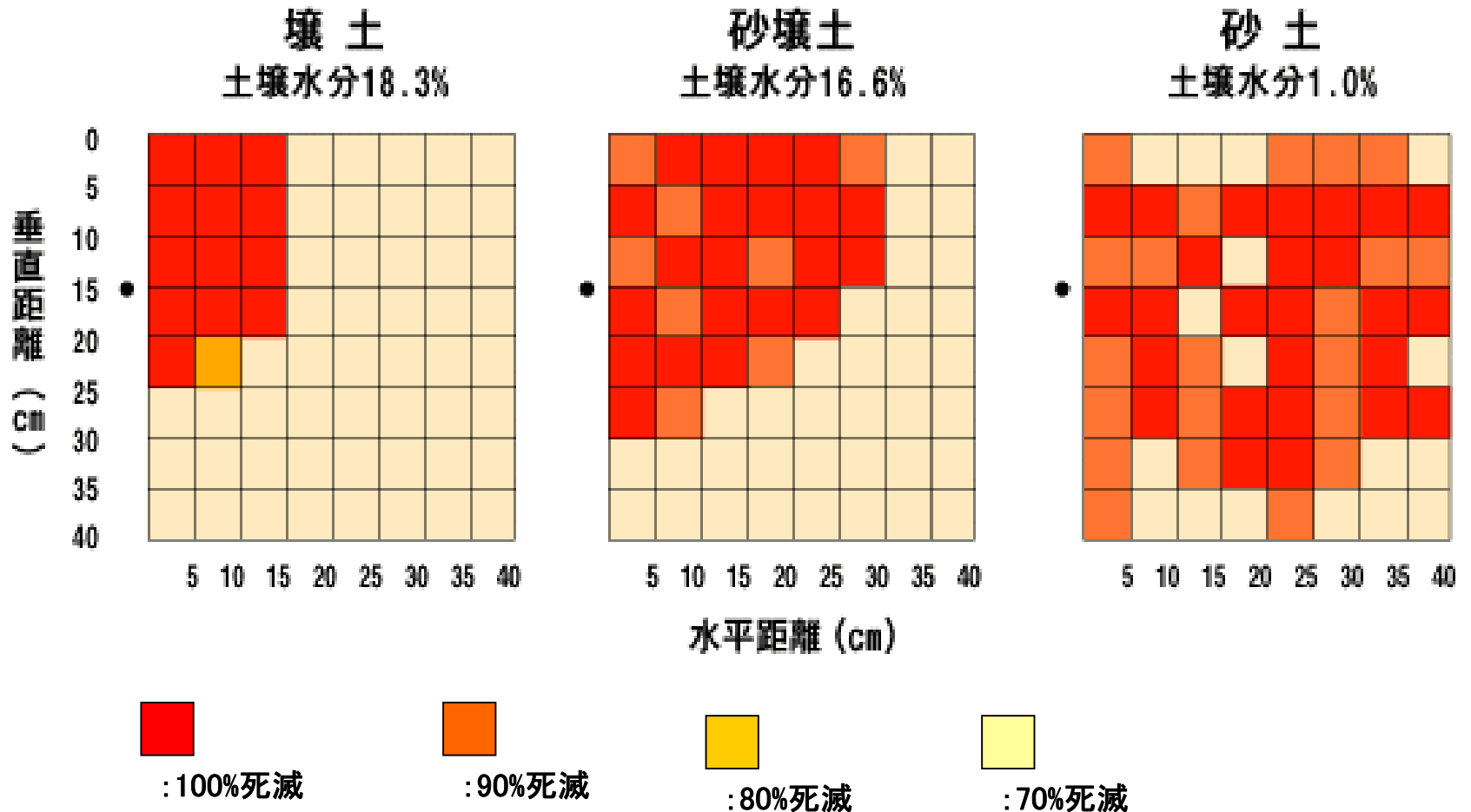
<消毒効果に及ぼす土壌水分の影響>

2. 適湿条件



＜消毒効果に及ぼす土壌水分の影響＞

3. 乾燥条件



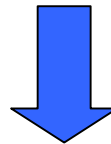
クロルピクリン処理土壌の病原菌による再汚染

(茨城農試 1975)

土壌消毒	キュウリつる割病発生率		収量 (ト/10a)
	枯死	軽症	
クロルピクリン 処理	58%	42%	4.0
無処理	43%	57%	5.6

クロルピクリン処理した土壌が、つる割病菌で再汚染されると、無消毒の土壌よりも病害が激しく発生する場合がある

→土壌の微生物相が単純化され、土壌の静菌作用(カビの胞子発芽や菌糸伸長を抑制する作用)が低下することによる



消毒済みの畑に種苗、堆厩肥、農機具などで病原菌を持ち込まない

<窒素肥料効果の増加>

(日高、1963)

土壌中のアンモニア化成菌はクロルピクリンに比較的耐性であり、クロルピクリン処理ではアンモニア化成菌は減少せず、アンモニアの生成が続き、蓄積される。

一方土壌中のアンモニア態窒素は、クロルピクリンや蒸気消毒によって硝酸化成菌が死滅しているため、硝酸態に変化せず、蓄積される。(図1.)

アンモニア態窒素は粘土粒子に吸着され、雨水による土壌からの流亡は少なくなる。

消毒した土壌から、降水により流出したアンモニア態及び硝酸態窒素を分析すると、無消毒の土壌ではアンモニア態窒素から生成した硝酸態窒素が多く含まれる。(図2.)

クロルピクリン消毒により窒素肥料効果が増加するのはこのような現象によると考えられる。

図1. 土壌中のアンモニア態窒素生成に対するクロルピクリンの影響

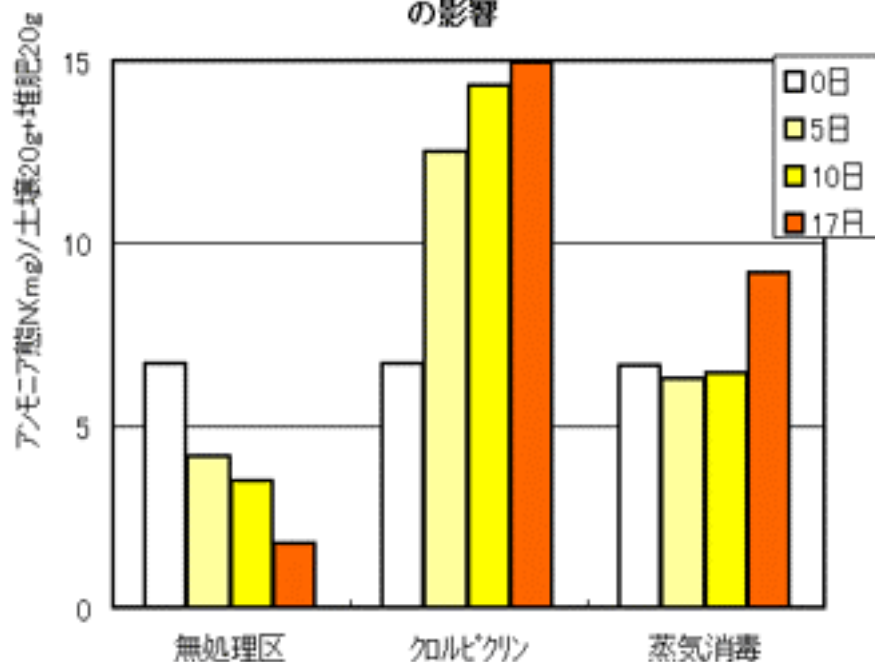
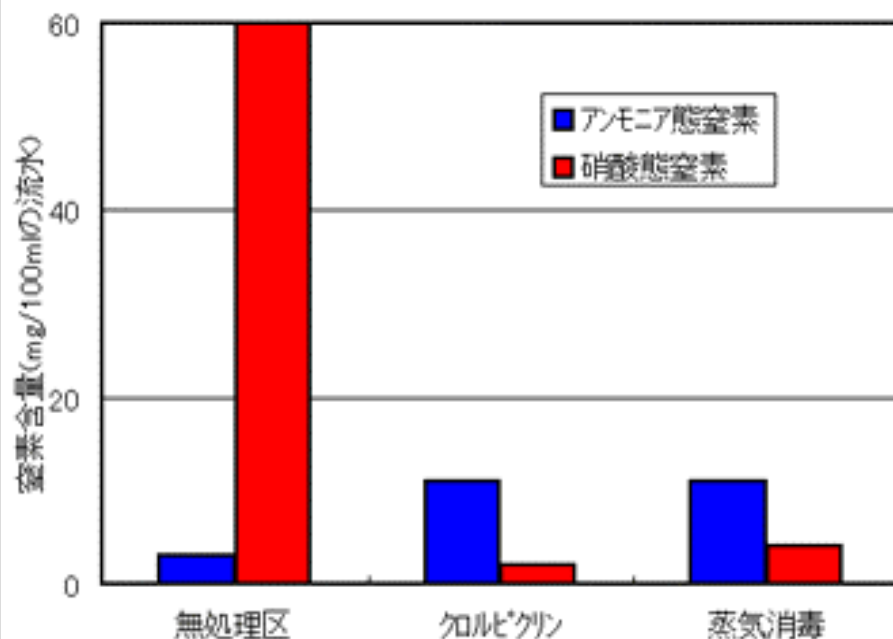


図2. 降水により流出した窒素成分



クロルピクリン工業会：

- クロルピクリン製造3社が設立した事業者団体
 - 南海化学(株)
 - 日本化薬(株)
 - 三井化学アグロ(株)
- 目的
 - ・クロルピクリンの農薬登録に関する技術資料の蒐集整備
 - ・適正使用、安全使用技術の普及
- 事務局オフィス
 - 東京都中央区八丁堀4-14-7
 - Tel:03-3553-7050
 - E-Mail:jcma@chloropicrin.jp
 - URL:<http://www.chloropicrin.jp>

ご清聴ありがとうございました