

光触媒を利用した残留農薬軽減の可能性の検討

神奈川県農業総合研究所 草野一敬、植草秀敏
先端インキュベーションシステムズ 中島 章
神奈川科学技術アカデミー 渡部俊也、橋本和仁

1. はじめに

都市住民との共存を目指す本県の農業では農薬の使用量の削減が強く求められている。最近環境浄化への応用技術として研究されている光触媒に注目し、農薬分解速度を検討したところ、二酸化チタンを施用することにより農薬の分解速度が促進される知見が得られた。そこで、栽培作物を用いて野外試験を行い、実際の栽培環境において二酸化チタンを有効に使う方法を検討する。

また、二酸化チタンは紫外線が照射されることにより酸化還元反応を示す光触媒であることから、紫外線では分解されにくい農薬への二酸化チタンの施用はさらに有効であると考えられるため、今後紫外線では分解されにくい農薬を選択し、分解モデルを作成する。

2. 本研究の目標

植物の病気・害虫の防除に農薬を用いた後、不必要となった農薬が植物体上に残る。この残留農薬を二酸化チタンの光触媒作用を利用して人為的に残留量を軽減することを目標とする。

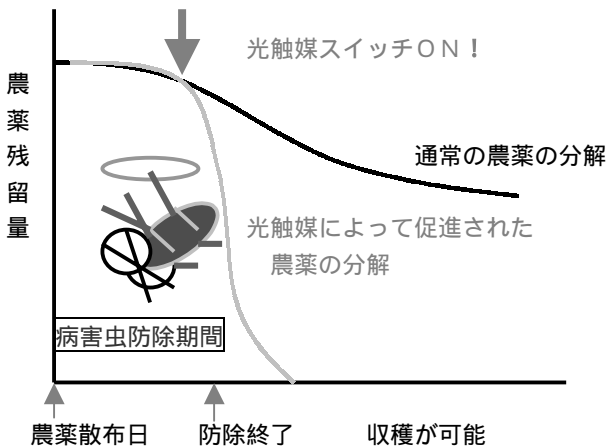


図1. 光触媒利用による農薬分解速度

図1は、二酸化チタンを用いた時の農薬分解速度を模式的に示した図である。通常農薬の自然分解は紫外線や微生物に因るところが大きい。図の点線で示すように、本来時間をかけて分解していく残留農薬が二酸化チタンを用いることで、図の実線で示すように分解を促進することが可能となれば、農薬の残留を気にすることなく病害虫の発生に機敏に対応できるようになるとともに、環境への負荷・

人体への影響をなくすことにつながると考えられる。

3. 供試材料

二酸化チタンはSTS01(石原産業株式会社)を供試した。農薬はTPN剤を選択した。

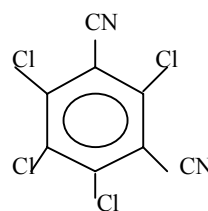
4. TPN剤における二酸化チタンの有効性の検討

4.1 TPN剤の選択理由

TPN剤は現在よく使われている農薬の中で光に比較的安定とされており、散布してから収穫までに必要な日数(基準値以下まで分解されるための日数)が長い農薬の代表である。

二酸化チタンは紫外線が照射されることにより酸化還元反応を示す光触媒であることから、紫外線では分解されにくい農薬への二酸化チタンの施用はさらに有効であると考えられるため、紫外線では分解されにくい農薬を新たに選択し分解モデルを作成する。二酸化チタンを用いた農薬分解のデータを集めることを目的とする。

構造式



種類名	TPN
一般名	Chlorothalonil
分子式	C ₈ Cl ₄ N ₂
分子量	265.92
安定性	酸、アルカリ、熱、紫外線に安定

農薬名:ダコニール1000(有効成分:TPN40%)
→ 農薬を散布してから収穫までに必要な日数:45日(土壌中半減期:30日)

4.2 TPN製剤有効成分の分解速度の検討

二酸化チタンとTPN製剤をスライドガラス1枚あたり100ppm載るようになるように調整し、噴霧器を用いて散布する。試験区として二酸化チタンを用いた区、二酸化チタン:TPN=1:1に調整した区、二酸化チタン:TPN=10:1に調整した区を設定した。散布直後から継続的に農薬の残留量をクロマトグラフで定量し、二酸化チタンを添加することによる農薬分解の有効性を検討した。

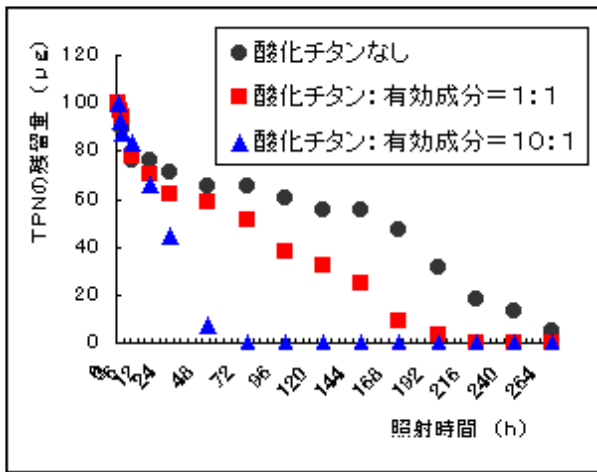


図2. TPN 製剤の分解モデル(スライドガラス)

4.3 結果

食用作物に使う農薬の場合、人体の安全のため残留量に基準値(図の点線)が設けられており、本剤はスライドガラス1枚あたり8 μgと計算される。その基準値以下にまで分解するのに、「チタンなし」区では264時間を要したのに対し、「10:1」区では48時間、農薬の残留が認められなくなるまでに72時間にまで短縮された。「1:1」区では基準値以下まで分解するのに192時間、残留が認められなくなるまでに216時間であった(図2)。

4.4 TPN製剤 TOCの分解速度の検討

二酸化チタンを用いることで農薬の分解が促進されることがわかってきたが、農薬を分解する際の副生成物が有毒な化学物質である懸念がある。そのため、炭素骨格が二酸化炭素にまで分解されていることを確認するため、経過時間毎の全有機炭素量(TOC)を測定した。

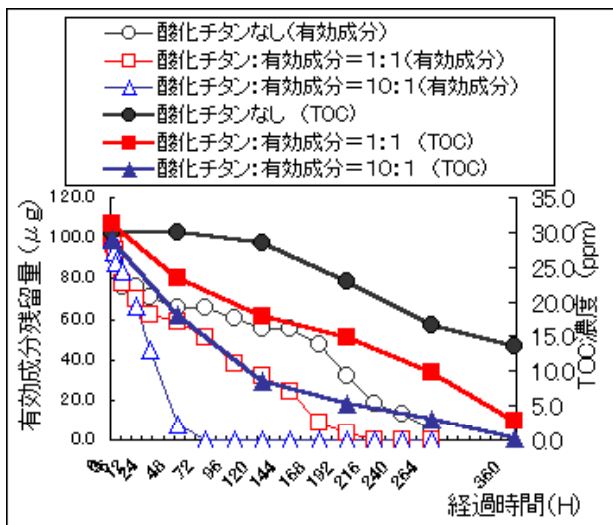


図3. TPN 製剤の有効成分と TOC 濃度の経時変化

4.5 結果

先の試験において、「チタンなし」区は264時間で農薬

の基準値以下に分解したが、この時点で TOC は 17ppm 検出された。360 時間を経過しても 14ppm の残留が認められた。これに対し「10:1」区では72時間で農薬の残留が認められなくなり、この時点で TOC は 18ppm 検出された。TOC は 360 時間でほぼ検出されなくなり、相当分解速度が促進されていると考えられた。「1:1」区では360時間後も TOC が 10ppm 検出された(図3)。

5. 酸化チタン混用による薬効と分解速度の検討

TPN 剤に STS01 を混用して露地における分解速度を調査したところ、TPN の自然分解速度と比較して STS01 混用した区の分解速度が促進される結果がすでに得られている。そこで、TPN 剤に ST01 混用した区と PV10 混用した区で農薬分解速度と農薬による薬効効果を比較して、PV10 区と ST01 区で分解速度が変わるのか、酸化チタンを混用して薬効に影響を与えるのかを調査する。

5.1 供試材料

コマツナ(播種日:10月10日)

酸化チタン PV10(ポリビニルアルコールで表面積の10%を修飾した酸化チタン) ST01

TPN 市販農薬

5.2 露地栽培作物における農薬分解速度比較試験

10月10日に供試コマツナを露地播種し、食用作物として適正な大きさまで生育した(12月12日)栽培作物を用意した。試験区として、TPN 剤単独区(自然分解区)、TPN + PV10 区、TPN + ST01 区、無散布区(対照)の4区用意し、それぞれの区において農薬の残留を定量分析を行い、分解速度を継時的に調査する。

散布当日(12月12日)、1日後(12月13日)、4日後(12月16日)、7日後(12月19日)に、各区の作物を回収した。

定量分析は現在実施中である。

5.3 農薬効果比較試験

同様に試験区として、TPN 剤単独区(自然分解区)、TPN + PV10 区、TPN + ST01 区、無散布区(対照)の4区用意し、散布後の農薬効果を調査する。12月12日に各区農薬を1回散布し、散布1週間後の12月19日に1区当たり30株の発病度、発病葉率および防除価の調査を行った。

対象発生病害虫:白さび病

発生程度:少発生

供試農薬:TPN 剤(上記の3種)

処理量:200L/10a

5.3.1 結果

TPN 剤単独区(自然分解区)

発病葉率 1.1%、発病度 0.3、防除価 96

TPN + PV10 区

発病葉率 1.1%、発病度 0.3、防除価 96

TPN + ST01 区

発病葉率 4.4%、発病度 1.1、防除価 87

無散布区 (対照)

発病葉率 32.2%、発病度 8.5

以上の結果より、どの区においても実用性があると考えられる。薬害は無かった。

6. 石原産業株式会社の農薬の検討

6.1 アタブロン乳剤の選択

アタブロン乳剤は現在日本で使用されている農薬で、浸透移行性がほとんど無く、I G Rと呼ばれる昆虫のキチンの生合成を阻害する殺虫剤である。米国の棉栽培のマーケットに登録したい目的があるが、熱や光に安定性が高く、土壌表層での残留期間が長いことが問題となっている。そのため土壌に存在する微生物を利用して、生分解性ポリマーを用いた光触媒使用農薬を開発することで残留農薬を軽減する。

6.2 アタブロン乳剤の土壌上における分解の実験

6.2.1 供試材料

土壌:

栽培圃土壌 (前作トマト、前々作コマツナの栽培土壌)

滅菌土壌 (上記の土壌を98℃の熱水で殺菌した土壌)

酸化チタン: PV10 (ポリビニルアルコールで表面積の10%を修飾した酸化チタン)、ST01

6.2.2 試験方法

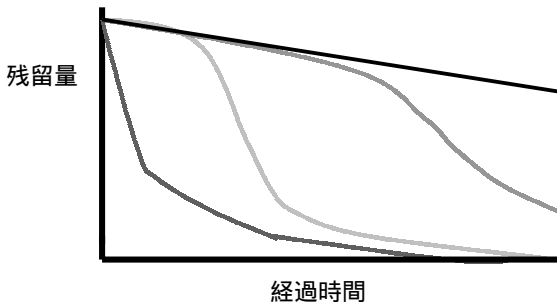


図4. PV10、ST01使用時の分解曲線予測
滅菌土壌に PV10 と農薬混合散布区
栽培圃土壌に PV10 と農薬混合散布区
ST01 と農薬混合散布区
酸化チタンを用いない区
(半減期: 30~45日)

24cm × 32cm × 5cm の平たい容器に土壌を詰める。慣行通り 200L / 10a 農薬を散布するとして、そのうちの約 20% が地表面に落ちると仮定し、容器の上から有効成分濃度 25ppm の農薬 40ml を散布器で散布した。(図5)

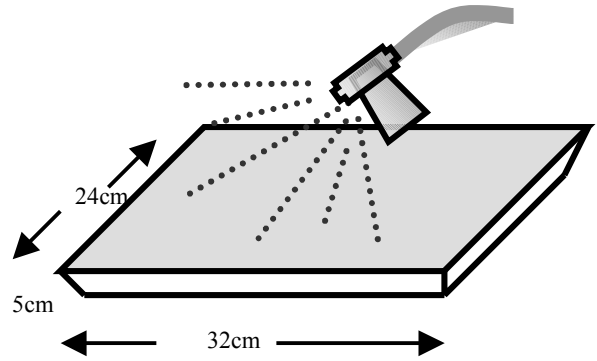


図5. 試験土壌と薬散模式図

各土を詰めた容器をブラッライトボックスの中に入れ、1回につき、3cm × 10cm × 5cm の大きさで土壌を 20g 採取し、土壌に残っている農薬の濃度を測定した。

6.2.3 結果

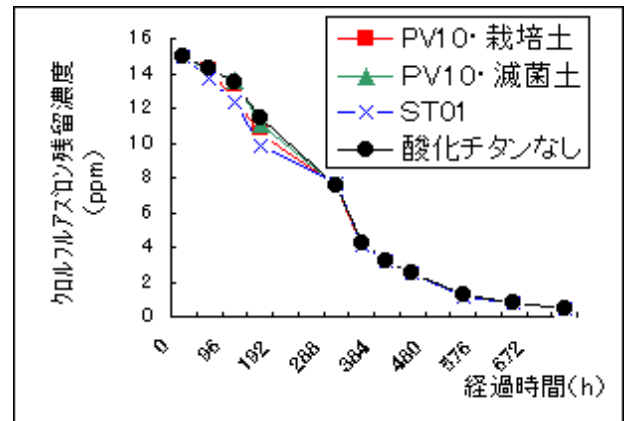


図6. クロルピリフスの分解モデル (土壌中)

ST01を用いた区、次いでPV10を栽培土壌で用いた区が、144時間後まで酸化チタンを用いない区と比較して若干分解速度が早い傾向が見られた。しかし、288時間以降、どの区も残留量がほぼ一緒であった。(図6)

7. 考察及び今後の展望

以上の結果から、分解の遅い農薬である TPN 製剤に関して二酸化チタンを用いることで、農薬の分解速度が促進されることが証明された。また、農薬は基準値以下にまで分解しても、その副生成物は相当量残留していること。二酸化チタンを用いることで分解の対象である農薬の有効成分だけでなく、有効成分を分解したことで生産される副生成物までも分解していることがわかった。

また、土壌上における農薬分解の試験をしたところ、酸化チタンと接触している農薬アタブロン乳剤は 228 時間までにすでに分解してしまい、288 時間以降は農薬の自然分解のみが行われていると考えられる。これは、土壌上での農薬と酸化チタンの接触率が低いためではないかと考えられる。今後の展望としては、農薬と酸化チタンの接触率を効率よく上げる方法の検討が必要と思われる。