

北九州市立大学・石けん系消火剤に関する研修 (2019. 09. 27)

「消火剤と環境毒性」



Public Private Action for Partnership!!
SDGsを通じて、豊かで活力ある未来を創る

河野智謙

北九州市立大学・国際環境工学部

- 国際光合成産業化研究センター
- 災害対策技術研究センター

Kitakyushu was selected as one of four Model Cities for Green Growth by OECD in June 2011.

In 2011, the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) selected the City of Kitakyushu as a Green Growth Model City that has a balance between the environment and economy. Three other cities (Paris, Chicago, Stockholm) were also chosen as model cities for this program. The City of Kitakyushu is the first Asian city selected for this honor.



Chicago

Paris

Stockholm

Kitakyushu

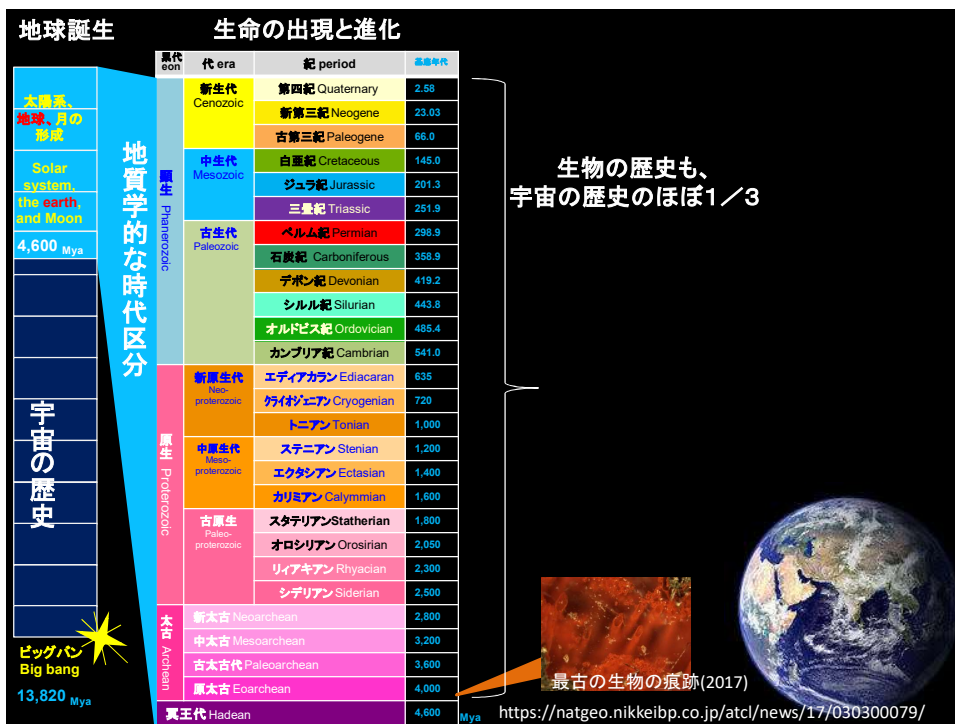
- フィレンツェ大学国際ニューロバイオロジー研究所 (北九州研究センター)
- パリ第7大「明日のエネルギー学際研究所」

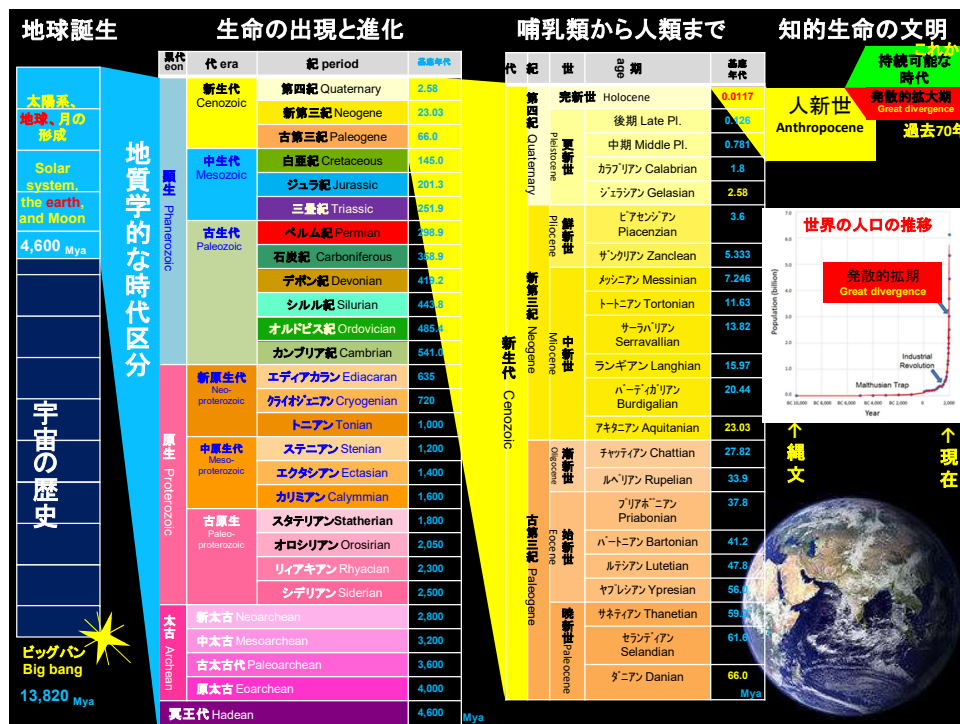
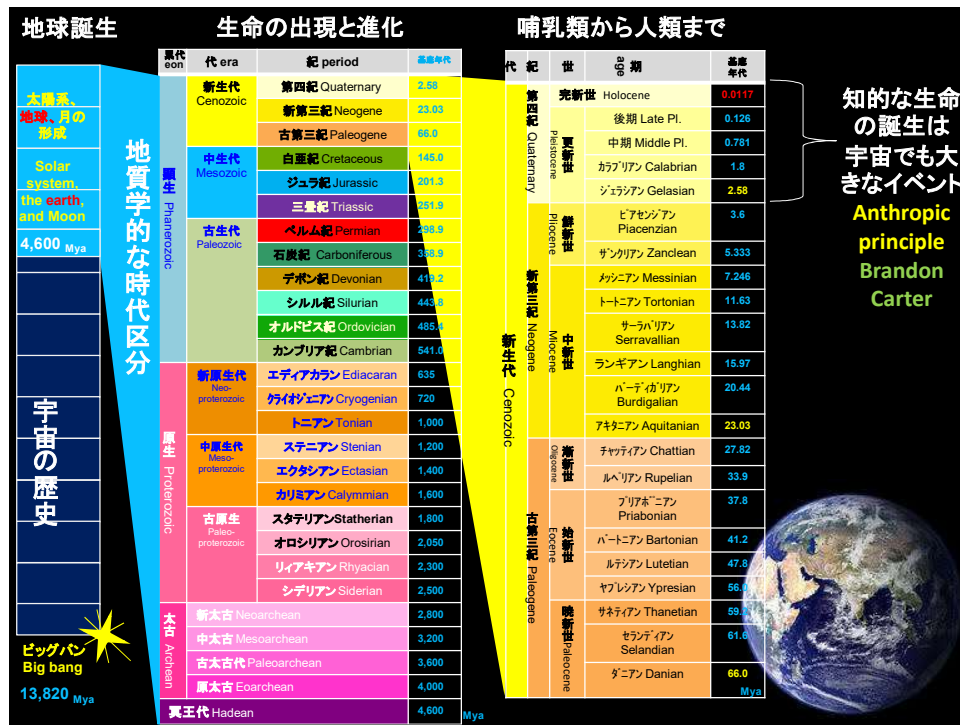
北九州市立大学・石けん系消火剤に関する研修 (2019. 09. 27)

「消火剤と環境毒性」

今日のトピックス／キーワード

- ① 生物の歴史からみた環境キーワード「人新世」
- ② 生態系と消火活動
- ③ 環境に配慮した消火剤開発の背景





人口増大や人類の活動の劇的な増加に着目すると、我々は、これまでとは違う新しい時代にいるのでは？

最も大きな影響を受けているのは、地球環境

完新世ではなく 人新世

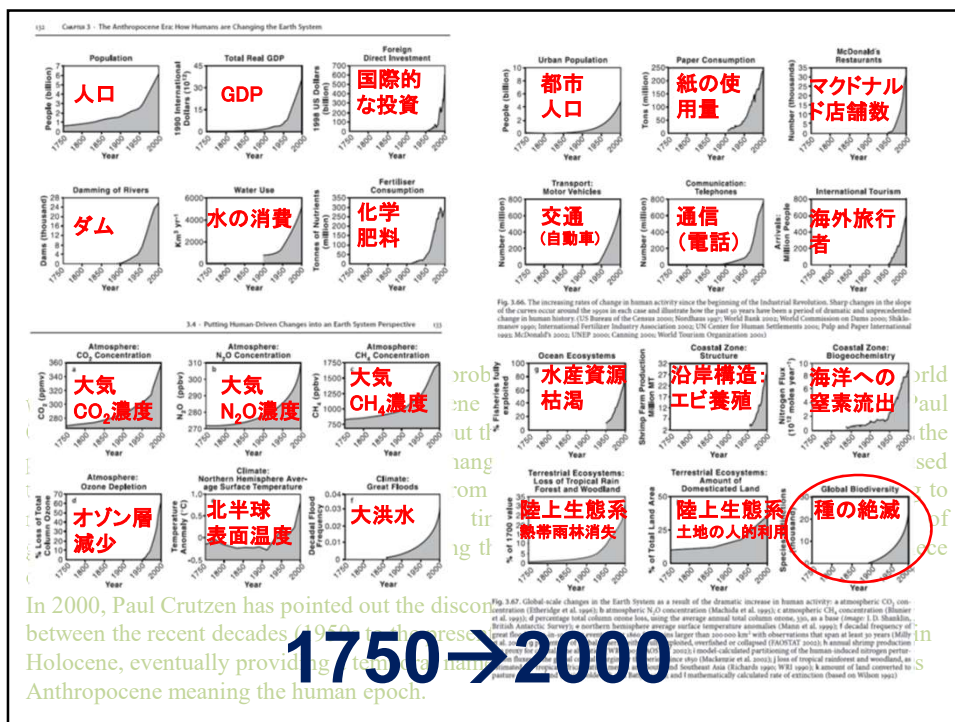
完新世ではなく 人新世

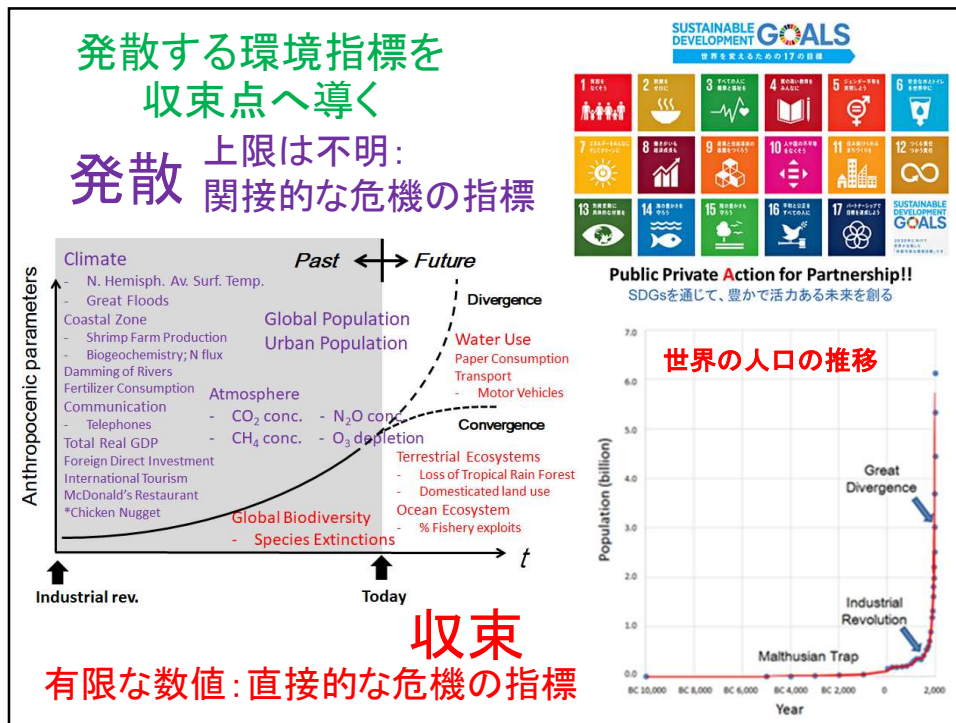
Today, we are again facing the realistic problems possibly determining the fate of the world with geochronological time scale as Eugene Stoermer in 1980s (Revkin, 2011) and Paul Crutzen (Steffen et al., 2011) have pointed out the **生物学者** difference between the Holocene and the present time under anthropogenic climate change. Holocene is the geochronological term used to be applied to describe the period from the end of the last glacial period (about 11,700 years ago, based on radio-carbon dating) up to the present time (Walker et al., 2009), since most of geochronological scholars have been viewing the human history consists of a continued piece of the process of the Holocene.

我々は、これまでとは違う新しい時代にいるのでは？

1750→2000

In 2000, Paul Crutzen has pointed out the discontinuity in the environmental parameters between the recent decades (1950) to the present time and that of the earlier period within Holocene, eventually providing term 'Anthropocene' which following Holocene as Anthropocene meaning the human epoch.






北九州市立大学・石けん系消火剤に関する研修 (2019. 09. 27)

「消火剤と環境毒性」

今日のトピックス／キーワード

- ① 生物の歴史からみた環境キーワード
「人新世」
- ② 生態系と消火活動
- ③ 環境に配慮した消火剤開発の背景



**生物の生育環境を
反映した泡消火剤の
生態毒性評価**

**河野研究室
研究成果を中心に**



背景

泡消火剤とは

水 + 空気 → 泡

石けん系泡消火剤の効果

- 冷却効果の増大
- 酸素供給遮断
- 可燃物中の化学反応抑制

背景




林野火災

- 世界的に頻発
- CO₂発生源となっている
- 泡消火剤による消火法が注目



森林と水圏環境は隣接しているため、水生生物への生態毒性が懸念される




陸上の環境では…

- 焼失後の森林生態系の再生過程を阻害する危惧あり

環境に配慮した消火剤が求められている



森林と水圏環境は隣接しているため、水生生物への生態毒性が懸念される

背景 環境保全と消火活動のジレンマ

既存の消火剤の場合

1998年 米国
イエローストーン国立公園

環境に配慮した消火剤の場合

環境への配慮とは何か？ ⇒ 環境保全？
⇒ 生物への影響？

環境にやさしい消火剤の開発 生態毒性評価手法の開発

シャボン玉石けん、髷モリタ、他


北九州市立大学 産 北九州市消防局

学 官

産学官連携により
環境に配慮した国産初の
石けん系消火剤を開発

環境にやさしい消火剤の開発

生態毒性評価手法の開発



北九州市立大学
The University of Kitakyushu

学

産学
環境に
石けん

石けん系消火剤の主要成分

石けん成分

- オレイン酸ナトリウム (Os)
- ラウリン酸ナトリウム (L)
- パルミチン酸ナトリウム (P)

キレート成分

- グルダ (GLDA)
- *N,N*-Bis (carboxymethyl) glutamate tetrasodium salt (GLDA)

希釈剤

- プロピレングリコール (PG)
- ヘキシレングリコール (HG)



Os

L

P


GLDA





環境にやさしい消火剤の開発

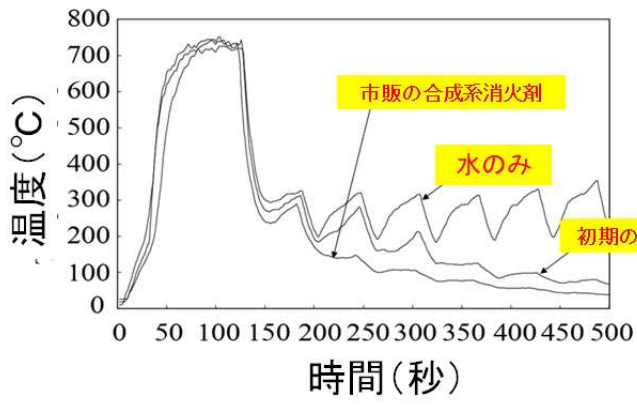
生態毒性評価手法の開発



北九州市立大学
The University of Kitakyushu

学

消火性能の定量的評価




温度(°C)

時間(秒)

市販の合成系消火剤

水のみ

初期の石けん系消火剤



消火試験(クリーブ上部の温度変化)

環境毒性の低い消火剤 開発の戦略

- 生物由来の物質を主成分に
- 生態毒性評価による材料の選抜
- 製品の環境性能を検証

どうい生物 モデル??

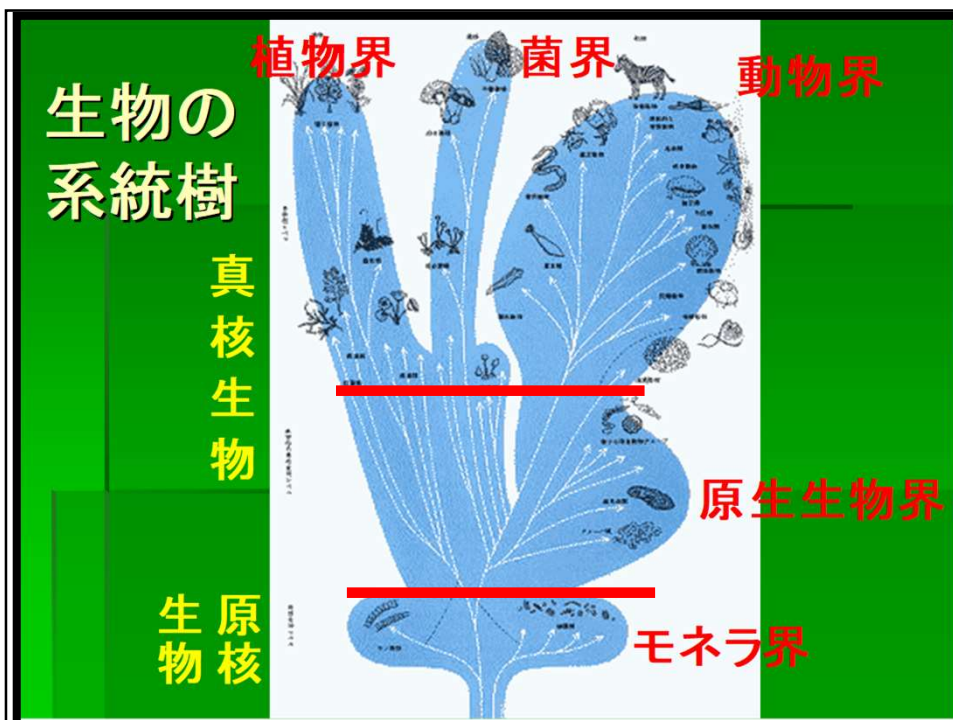
環境に配慮した消火剤の場合

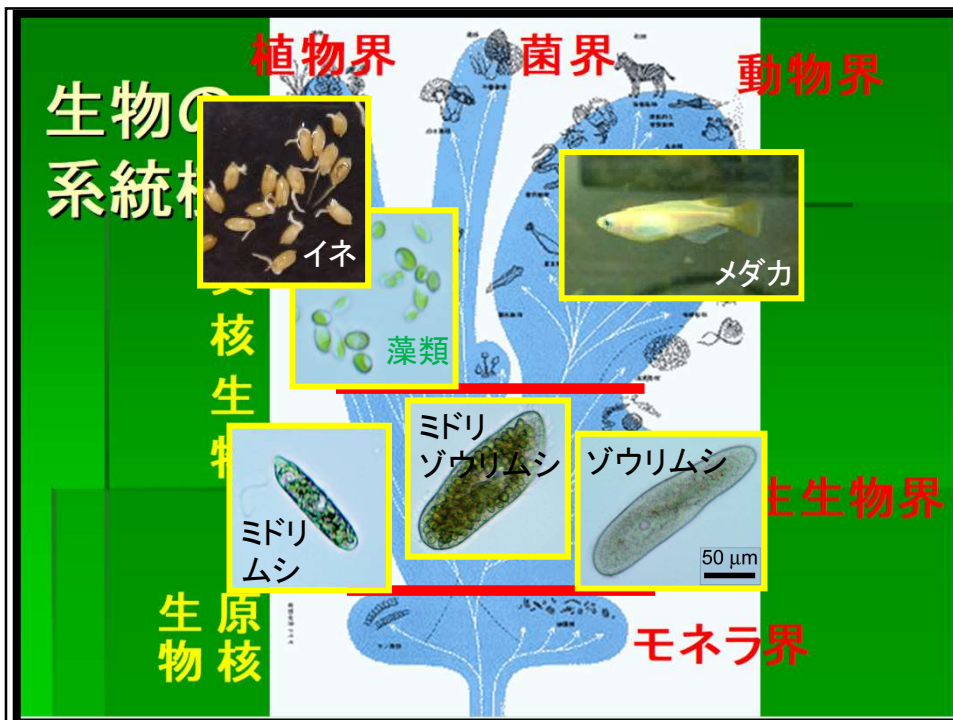
天然系消火剤

個々の生物に対する
毒性評価

↓

「環境毒性評価」





植物界 菌界 動物界

生物の系統

Impacts of FFFs in wild-fire fighting

Germination of rice (grass) seed is sensitive to detergents

Typical rice paddy field in Japan

Detergent concentration

Oryzias latipes

Protozoa

① *Euglena gracilis*

② *Paramecium caudatum*

③ Green paramecia (*Paramecium bursaria*)

50 μm

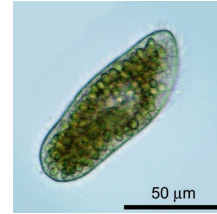
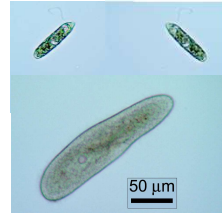
50 μm

50 μm

原生動物界

モネラ界

モデル水生生物

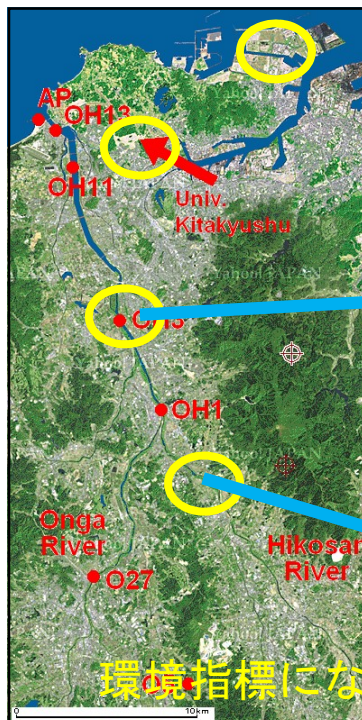


魚毒性試験

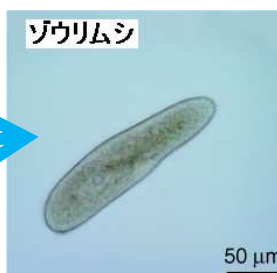
- ヒメダカあるいはゼブラフィッシュなど小型の魚類を用いた**生存率比較 (LD₅₀)**による**魚毒性**の解析
- ※本試験は、主として製品および試作品に対してのみ行い、成分選定には利用しない
- ※消火剤の毒性評価に際して水の硬度の影響も考慮する
- ※河川や湖への流入を想定し、毒性の評価を行う

原生生物を用いた生態毒性試験

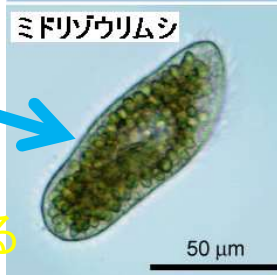
- ミドリゾウリムシやゾウリムシなどの原生生物を用いた**生存率比較 (LD₅₀)**による**急性毒性**の解析
- 原生生物を用いた**増殖率比較 (IC₅₀)**による**慢性 (長期的) 毒性**の解析 (必要が生じた場合のみ)
- ※消火剤の毒性評価に際して水の硬度の影響も考慮する
- ※河川や湖への流入を想定し、毒性の評価を行う



身近な環境に生息するゾウリムシの仲間



遠賀川下流域から採集
SIO-2



遠賀川中流域から採集
INA-1

環境指標になりうる

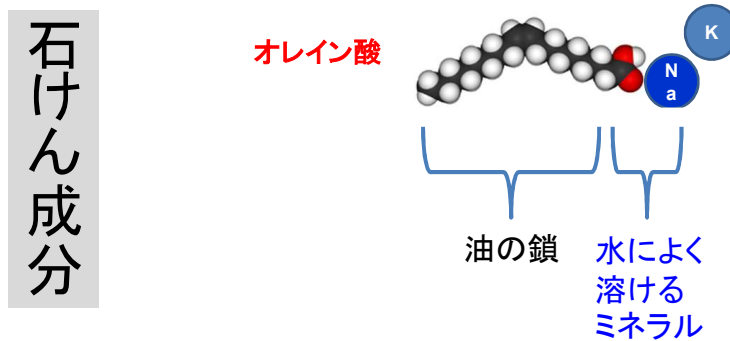
ミドリゾウリムシを用いた毒性評価



一般建物火災用消火剤開発当時の報道より(FBS放送)
(平成17年7月12日午後放送、9分30秒間)

ミドリゾウリムシを用いた毒性評価

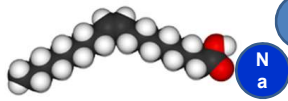
自然界の水と実験用水の影響の違い

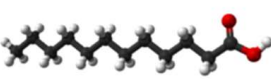


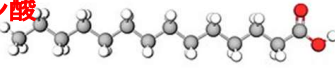
Kadono *et al.* (2006) *Z. Naturforsch.*

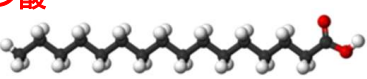
ミドリゾウリムシを用いた毒性評価
 自然界の水と実験用水の影響の違い

石けん成分

オレイン酸 

ラウリン酸 

ミリスチン酸 

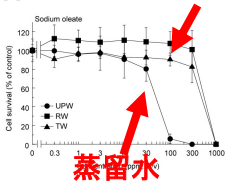
パルミチン酸 

Kadono et al. (2006) Z. Naturforsch.

ミドリゾウリムシを用いた毒性評価
 自然界の水と実験用水の影響の違い


オレイン酸Na

A 河川・水道水

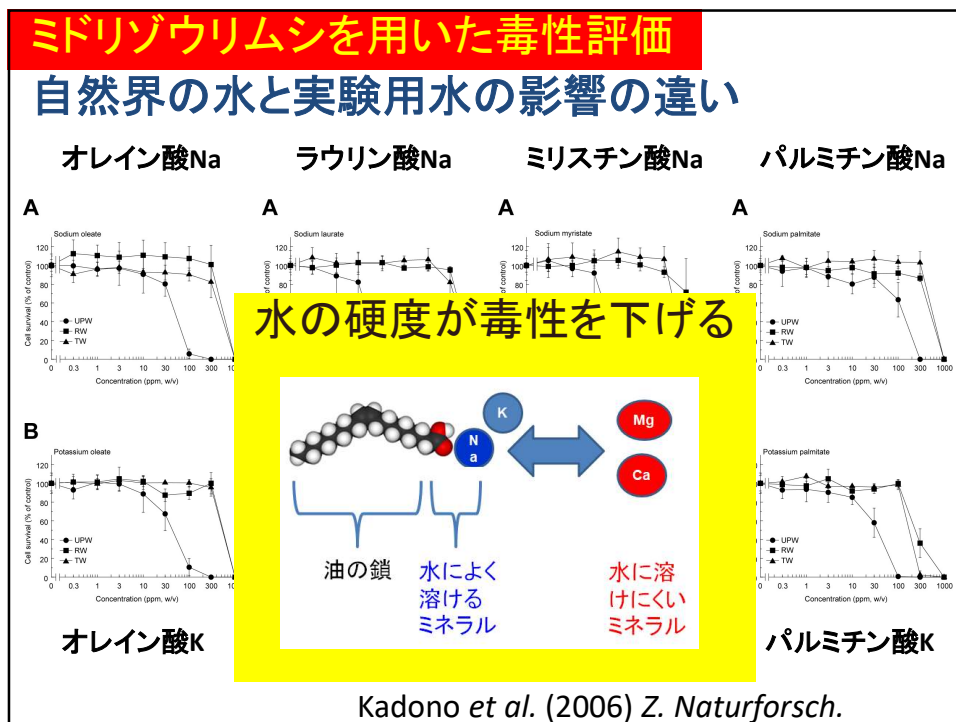
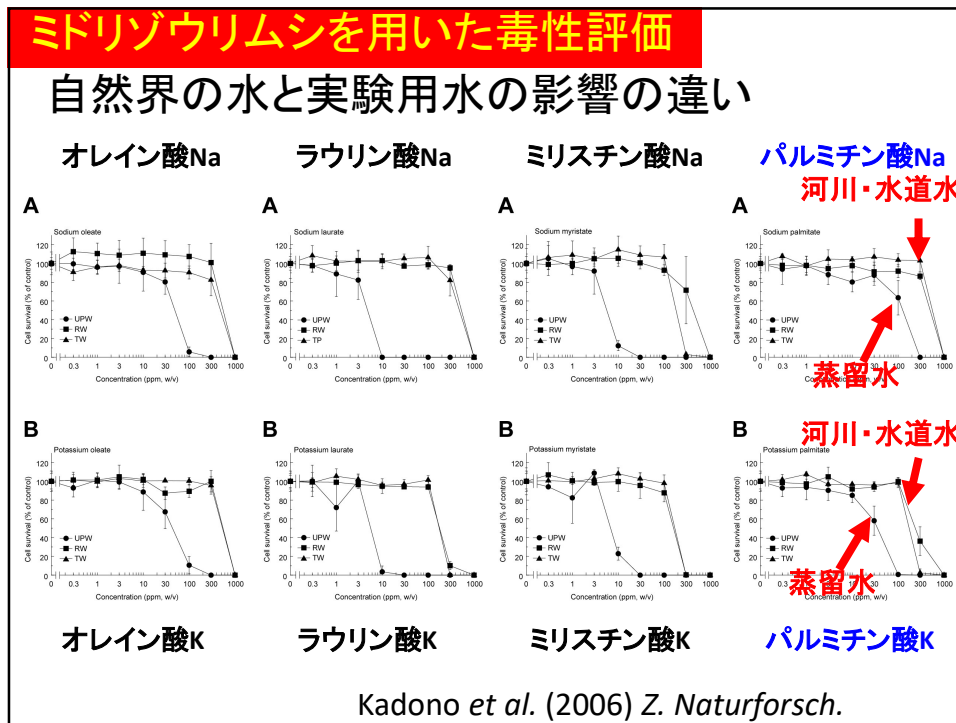


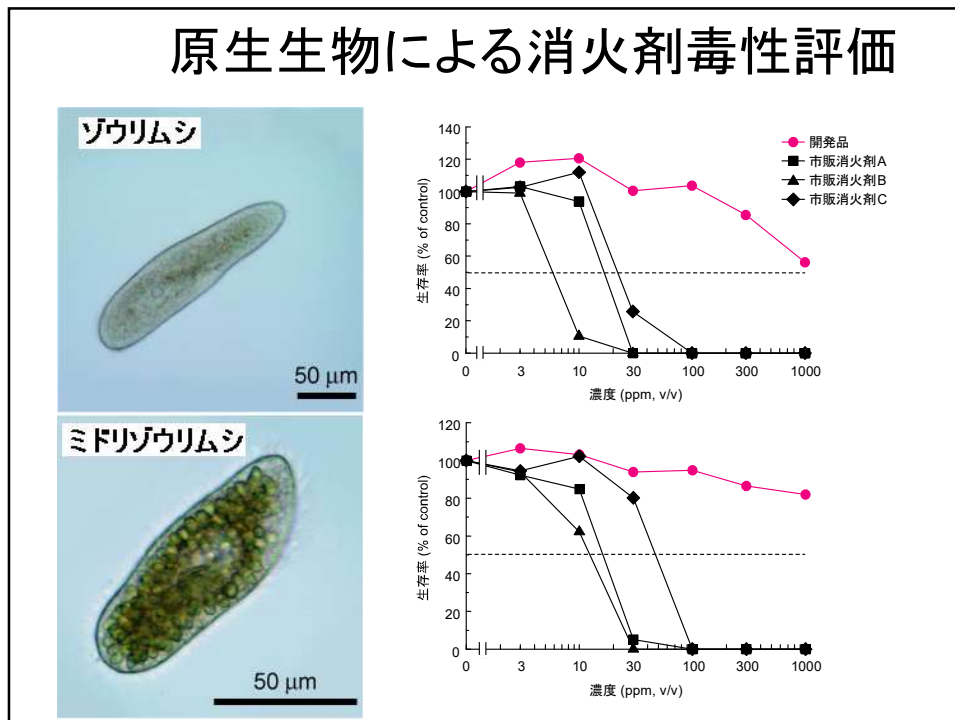
蒸留水

ミドリゾウリムシ







Kadono et al. (2006) Z. Naturforsch.

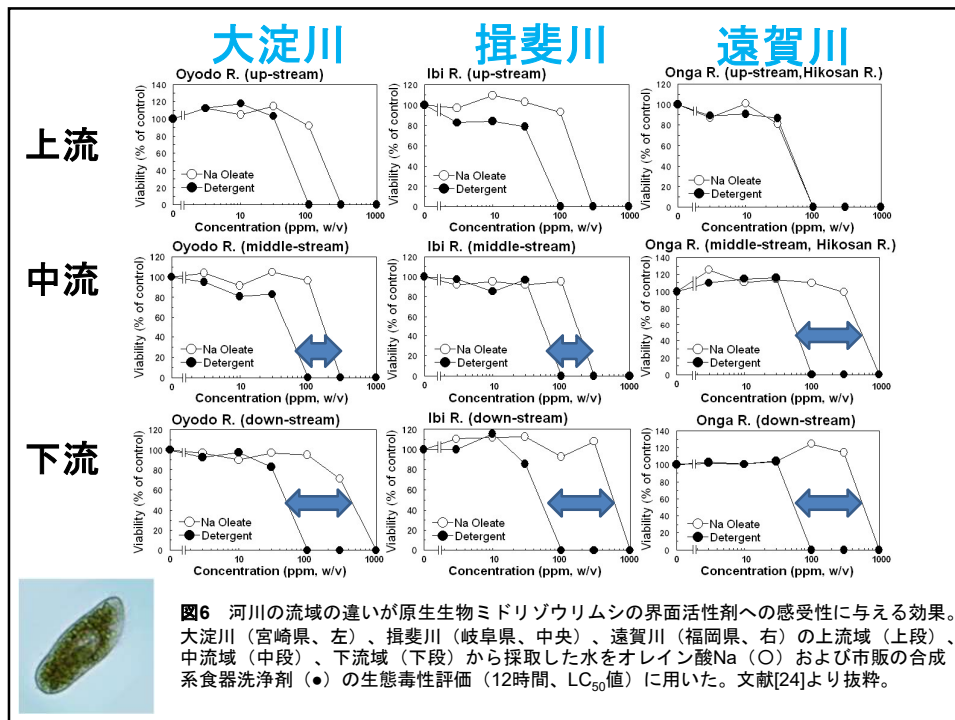




原生生物による評価 (半数致死濃度 LC_{50})

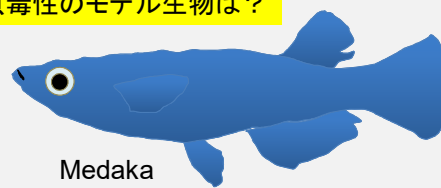
異なる水条件におけるゾウリムシおよびミドリゾウリムシに対する消火剤の LD_{50} 値

超純水					
開発品		23 ppm		41~53 ppm	
市販消火剤A		20 ppm		33 ppm	
市販消火剤B		11 ppm		18 ppm	
市販消火剤C		53 ppm		63 ppm	
市販消火剤D		40 ppm		180 ppm	
市販消火剤E		48 ppm		92 ppm	
水道水 (煮沸)					
開発品		980~1200 ppm		1500~1800 ppm	
市販消火剤A		17 ppm		17 ppm	
市販消火剤B		5.8 ppm		13 ppm	
市販消火剤C		23 ppm		28 ppm	
市販消火剤D		55 ppm		56 ppm	
市販消火剤E		50 ppm		51 ppm	



淡水域から海水域まで適応可能なモデル生物の意義

魚毒性のモデル生物は？

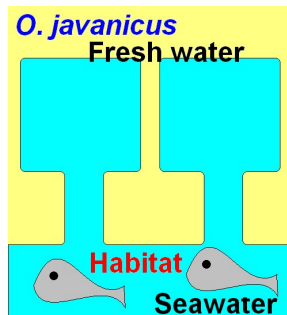
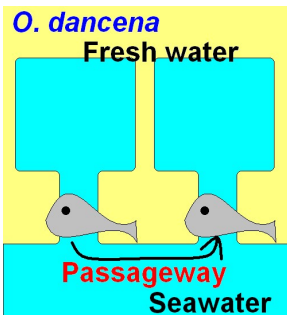
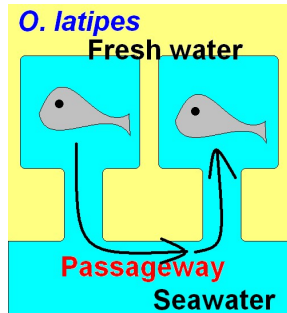
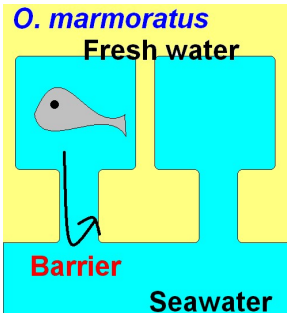


Medaka
(*Oryzias latipes*)

Inoue, K. & Takei, Y.
(2002) *Zool. Sci.* 19:
727-734.

- メダカ属は、メダカ(*Oryzias latipes*)を含む14以上の魚種からなり、ゼブラフィッシュ(*Danio rerio*)のようにモデル生物として利用。
- メダカ属のそれぞれの種は、特徴的な地理的分布を示す。
- ある種はインドネシアの淡水湖にのみ生息、多くの種はアジアの淡水域、汽水域、海水域に広く分布。
- メダカ属の各魚種が示す多様な環境条件に対する適応能力は、特に塩分濃度に対して大きな違いを見せる。

淡水域から海水域まで適応可能なモデル生物の意義



●ヒメダカは、メダカ (*O. latipes*) の中でも特に高塩濃度に対する耐性が高い。

●しかし、汽水 (50% 海水) には適応可能であるが、海水に投入後5分で死滅するとの報告あり。

Inoue, K. & Takei, Y. (2002) *Zool. Sci.* 19: 727-734.

●12~24時間にわたる段階的な塩濃度変化 (step-wise法) により、海水や超純水にも適応可能



海水中でも長時間生存可能

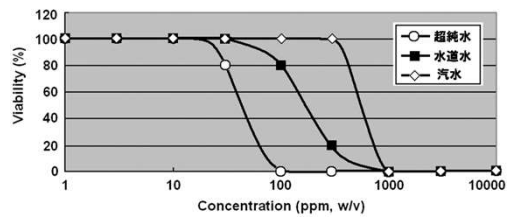
(Lin et al., 2006; Kawano et al. 2007)


ヒメダカを用いた生態毒性評価

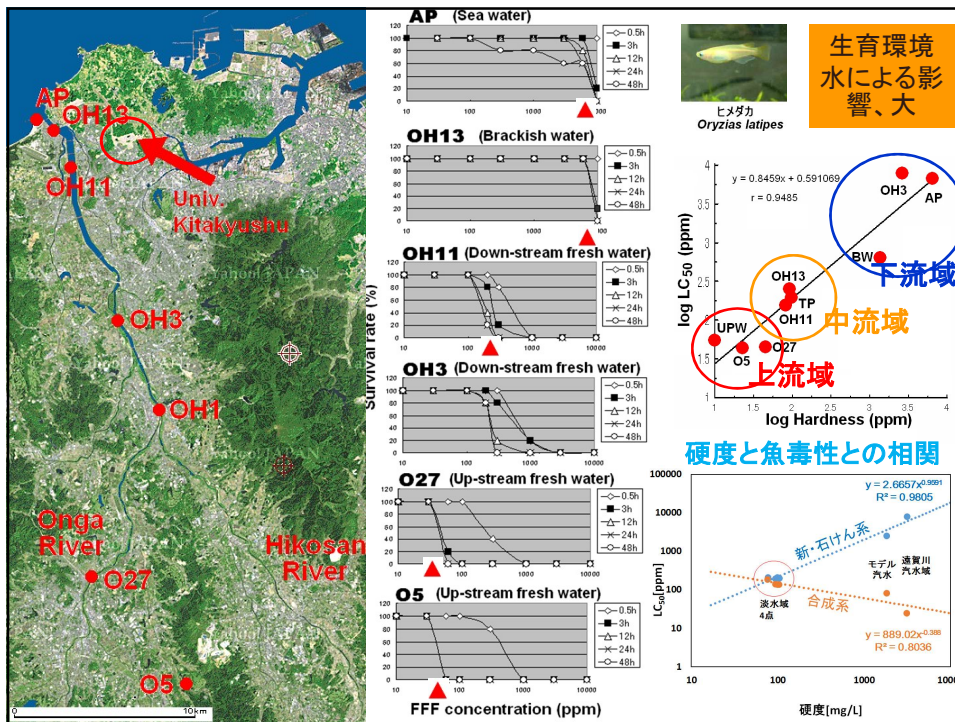
硬度の影響大 (自然条件では、低毒性！！)



ヒメダカ
Oryzias latipes



 <p>ヒメダカ <i>Oryzias latipes</i></p>	超純水	TLm12	TLm24	TLm48
	開発品	65 ppm	55 ppm	55 ppm
	市販消火剤A	150 ppm	137 ppm	85 ppm
	市販消火剤B	2 ppm	2 ppm	2 ppm
	市販消火剤C	200 ppm	185 ppm	65 ppm
	水道水	TLm12	TLm24	TLm48
	開発品	400 ppm	200 ppm	200 ppm
	市販消火剤A	25 ppm	25 ppm	25 ppm
	市販消火剤B	20 ppm	20 ppm	18.5 ppm
	市販消火剤C	65 ppm	65 ppm	65 ppm
汽水 (25% 海水)	TLm12	TLm24	TLm48	
開発品	4000 ppm	1330 ppm	650 ppm	
市販消火剤A	15 ppm	7.5 ppm	7.5 ppm	
市販消火剤B	65 ppm	55 ppm	20 ppm	
市販消火剤C	65 ppm	20 ppm	20 ppm	



航空消火時の陸上・淡水環境への影響評価


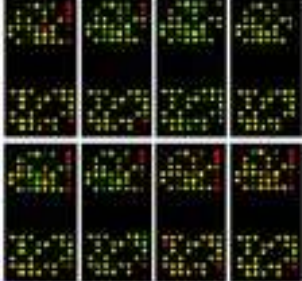


航空消火時の陸上・淡水環境への影響評価





遺伝子発現解析による 低濃度領域での影響評価

EGマイクロアレイメダカ 750 Ecogenomics, Inc.


Medaka 833 EG Microarray Target Gene List (2006 Ecogenomics, Inc.)

Category	Gene ID#	Accession	Gene Name
cell cycle	274	AB095908	AAC11 (an apoptosis inhibitor)
cell cycle	33	AB032609	caspase 3A
cell cycle	234	AB032608	caspase 3B
cell cycle	35	AB040436	Cdc2
cell cycle	103	AF122412	DNA topoisomerase II (beta) in
cell cycle	104	AF122413	DNA topoisomerase II (alpha) in
cell cycle	105	AF122414	DNA topoisomerase II (beta) in
cell cycle	106	AF122415	DNA topoisomerase II (alpha) in
cell cycle	633	AU177401	cDNA similar to androgen-withdrawal apoptosis protein RVP1, prostatic (rat), isoform of AV670846? (different sequence)

833遺伝子

様々な硬度の水条件で、致死効果を示さない濃度領域での石けん系消火剤主成分の影響は無し

DNAマイクロアレイ解析による低濃度領域での消火剤の毒性評価



コントロール K08-10ppm*24h 合成画像

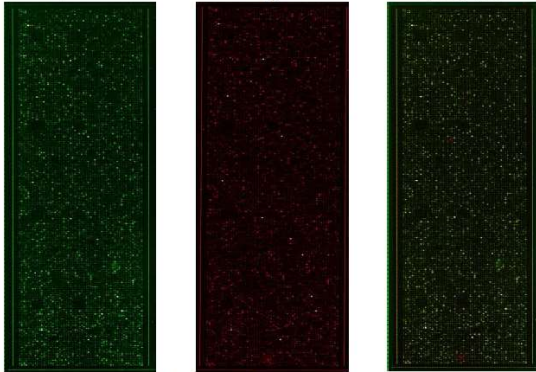
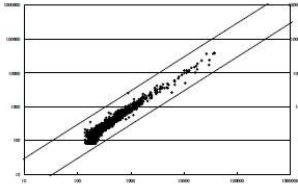
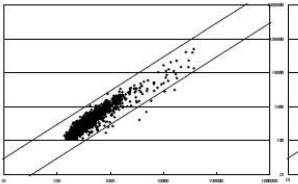
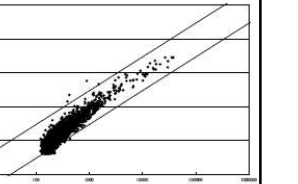


図 2-1 曝露試験
左からコントロール、MK08-10ppm*24h、MK08-10ppm*48h、MK08-100ppm*24h、MK08-100ppm*48h、MF-10ppm*24h、MF-100ppm*24h、PC-10ppm*24h。2Lの水槽に10匹ずつオス・メダカを投入して曝露した。

環境に優しい消火剤の開発を魚類の応答で確認できた。

図 3-2 DNA マイクロアレイ画像

林野火災用(開発品)
一般火災用(開発品)
海外メーカー製

魚毒性のリアルタイム評価方法(短時間)

ユニチカ株式会社との共同研究
(魚を用いた水質連続監視装置の試験)



<http://www.unichika.co.jp/upec/article/unirelief.html>

ユニレリーフの原理

魚が口をバクバクさせたり、エラ蓋を動かしたり、あるいは泳いだりした時に、水中に電位が発生します。本装置では、水槽内に取り付けたセンサーにより、魚の活動時に起こる電位(活動電位)を検出し、活動量を測定します。この活動量が前もって決めた正常時の上限値を超えた時、魚が毒物により狂乱しているものと判断して通報する予報(プリアラーム)と、活動量がゼロになった時、魚が致死したと判断してアラームを発信する水質連続監視装置です。

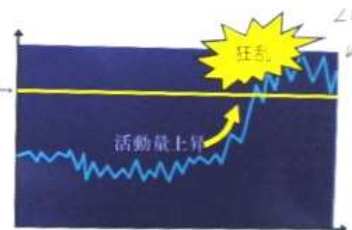
また、予報、警報発生時には水槽内の水をそれぞれのタイミングで自動的に採取することができます。

魚毒性のリアルタイム評価方法(短時間)

ユニチカ株式会社との共同研究(魚を用いた水質連続監視装置試験)



ユニレリーフ
L型



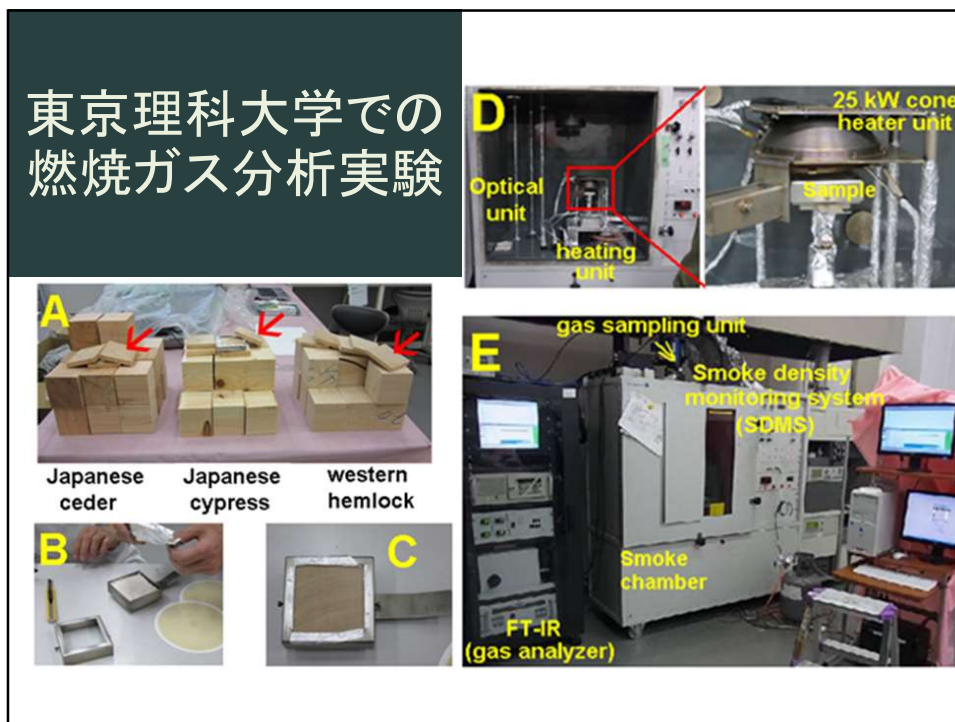
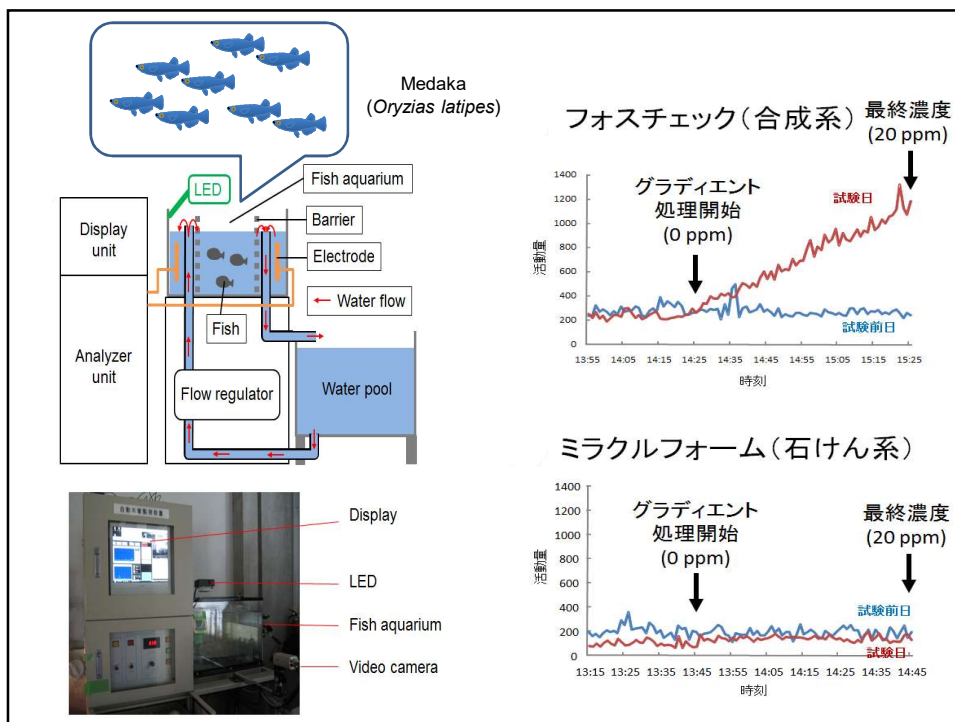
活動電位イメージ



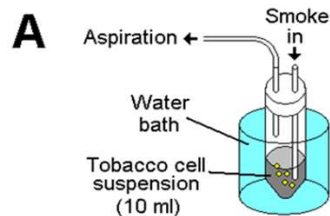
監視水槽(アネキン投入時)



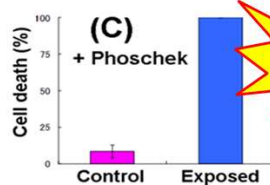
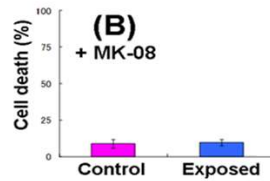
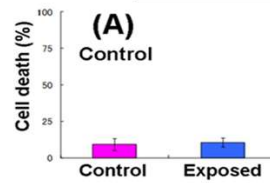
ユニレリーフL型試験の全体



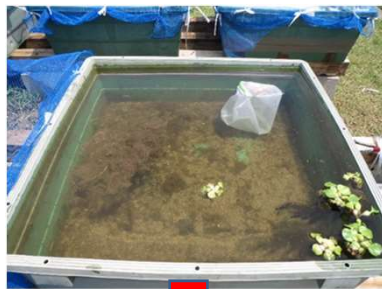
東京理科大学での燃焼ガス分析実験



Combustion with flame
Western hemlock (*Tsuga heterophylla*)



ビオトープ試験



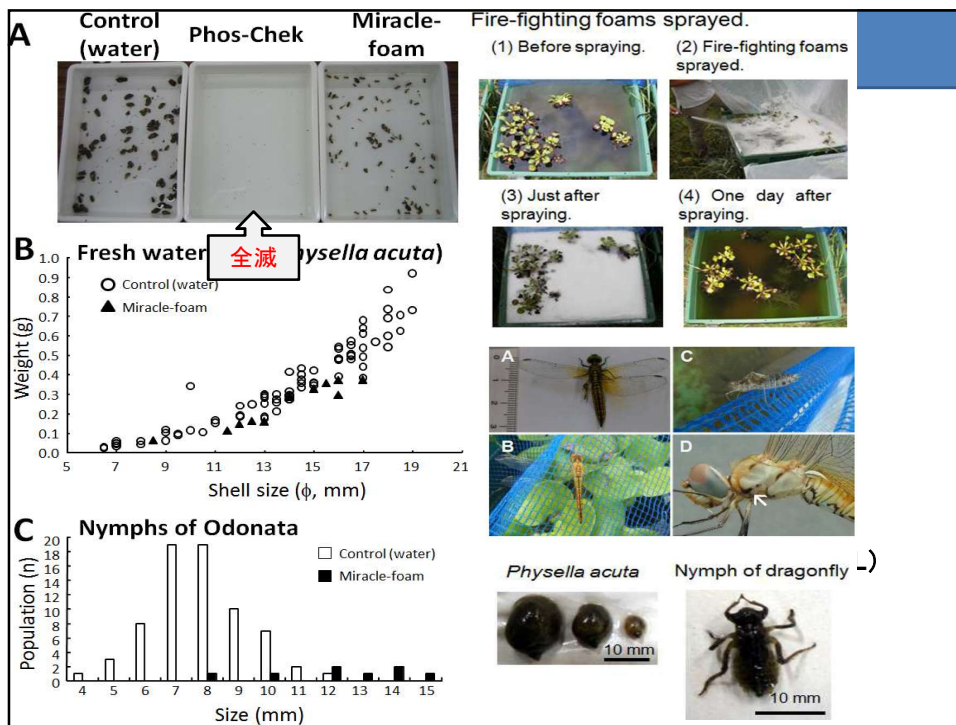
(1) ビオトープ作成

- ・ 飼育水
 - ・ 川砂
 - ・ メダカ
 - ・ ホテイアオイ
- } 一週間定着

(2) 消火剤散布

- 石けん系消火剤 (Soap)
- ミラクルフォームα+ (Mfa)
- フォレックスパンS (FPS)
- メガフォーム (MGF)

- ・ 1% (w/v) 泡消火剤 (3L)



ビオトープ試験

環境DNA法によるモデルビオトープでの泡消火剤の生態毒性評価

石けん系泡消火剤に求められる効果

- 冷却効果の増大
- 酸素供給遮断
- 可燃物中の化学反応抑制
- **低い生態毒性**

※ 魚毒性試験、微生物試験、ビオトープ試験でも低毒性を示した ■ (Otsuka et al, 2014)

林野火災用消火剤

直接生態系に、大量の薬剤を投入することを想定！

ビオトープ試験

従来及び新規生態毒性評価手法

●室内によるビーカー試験評価方法



(1)目視による (2)動的変化

●環境DNAを用いた生息分布



Medaka
(*Oryzias latipes*)



(1)目視によらない (2)静的な生息分布

実際の生態系で実施したい！！

↓

環境DNAに着目






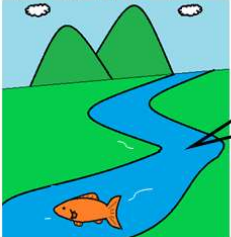
水の採取のみで生存個体数の推定が可能な新規手法

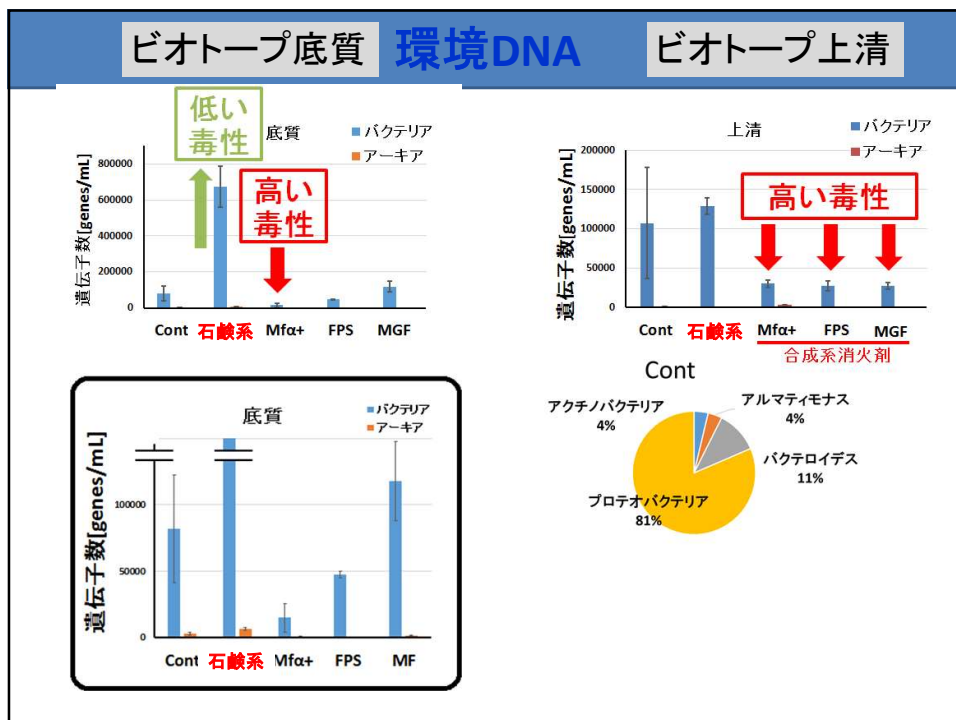
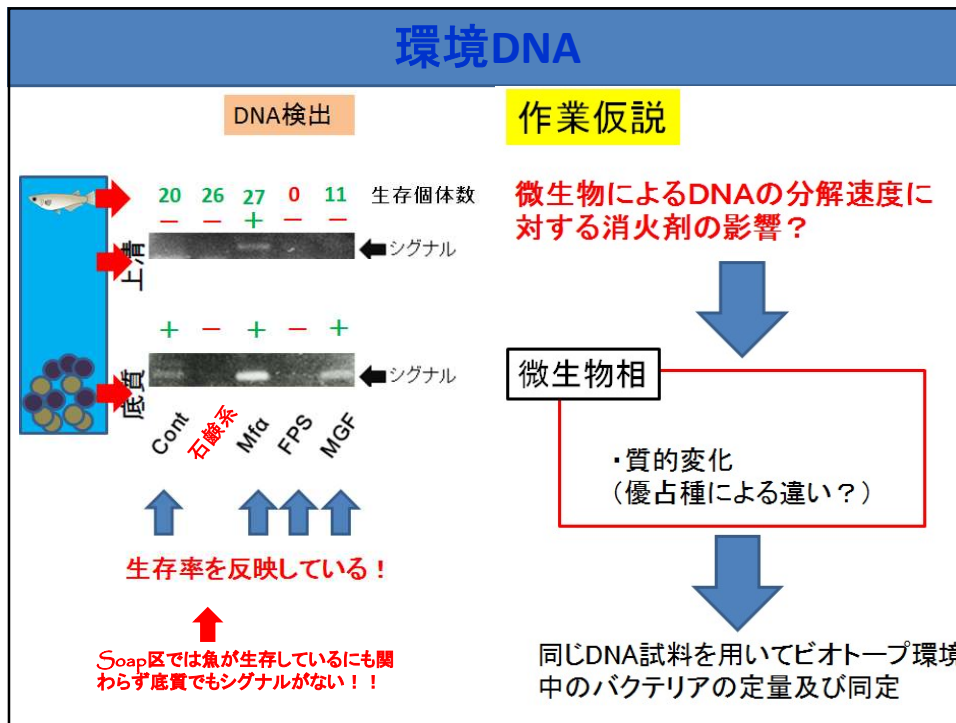
ビオトープ試験の実施

目視観察による生態毒性評価 } 比較

環境DNA法による生態毒性評価 }

目視によらない動的な解析

環境DNA	ビオトープ試験
<p style="color: orange;">将来的に、林野火災発生後の生態系の再生を評価する指標も必要。</p> <p style="background-color: yellow; padding: 5px;">個体の目視観察によらない影響評価の手法の検討が必要</p>	<p style="text-align: center;">消火剤散布 117日後</p> <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%; text-align: center;">  <p>Cont</p> </div> <div style="width: 50%; text-align: center;">  <p>Soap</p> </div> <div style="width: 50%; text-align: center;">  <p>Mfa</p> </div> <div style="width: 50%; text-align: center;">  <p>FPS</p> </div> <div style="width: 50%; text-align: center;">  <p>MGF</p> </div> </div>
<p style="background-color: yellow; text-align: center; padding: 5px;">環境DNAとは</p> <p>川や海など水中には、魚などの水辺の生物から派生した微量のDNAが存在する。このような自然環境中に存在するDNAを、環境DNA(environmental DNA, eDNA)と言う。</p> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <p style="font-size: 2em; color: blue;">XXXXX</p> <p>環境DNA</p> <p>河川水に含まれる環境DNA情報から生物の生息分布確認が可能</p> </div> </div>	



まとめ

まとめ

- ・石けん系消火剤は魚及び微生物に対する毒性が低い
- ・魚毒性は低いが微生物に対し毒性が高い製品がある(Mfα+)
- ・環境DNA法は、微生物によるDNA分解活性に影響を受けやすい
- ・環境DNA法を利用した生態毒性評価には環境中に生息する魚以外にバクテリアによるDNAターンオーバーを考慮する必要がある

今後の展開

- ・微生物の同定実験を反復を実施中。
- ・バクテリア遺伝子コピー数から予測される魚由来DNAの分解速度のシミュレーションを行う改良型の環境DNA法により、DNAのみから魚群の生存個体数密度の予測を可能にする。

謝辞

北九州消防局

共同研究企業(シャボン玉石けん(株)、古河テクノマテリアル(株)、(株)ユニチカ、(株)環境フォトニクス、モリタホールディングス(株)、他)

研究機関等(東京理科大学・火災科学研究所、理化学研究所、フィレンツェ大学、パリ第7大学、宮崎南部森林管理署、他)

ご清聴ありがとうございました。