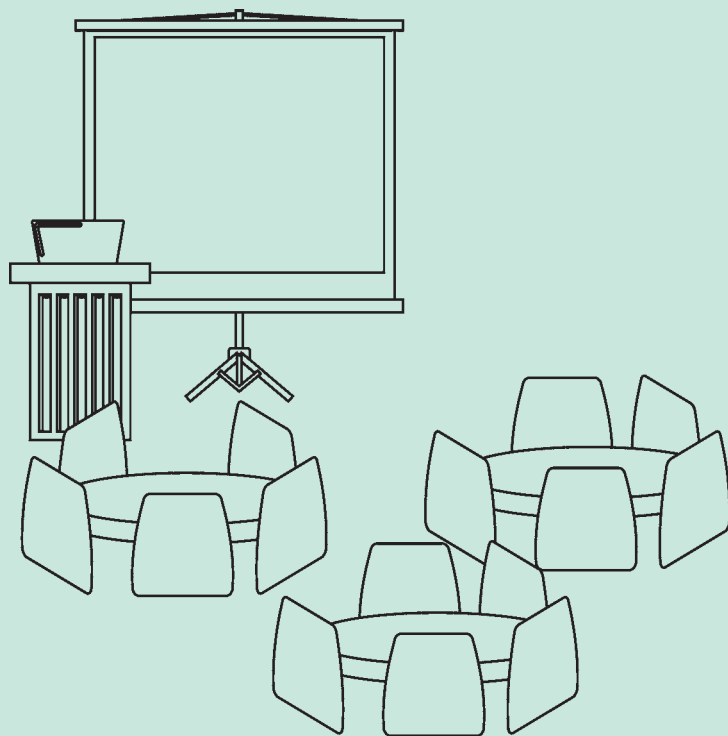


# 3 その他



## 1 国際協力

当研究所では、昭和61年度から主に(独)国際協力機構(JICA)の国際研修員を受け入れている。

研修内容は、主に環境分析と保健検査の実習である。

令和2年度については、該当する実習は実施されなかった。

への講師派遣を行っている。令和2年度は1件で、表1のとおりである。

表1 講師派遣

期日	講義内容	依頼機関	人数
2/16	食品中の化学物質	北九州市立年長者研修大学校「穴生学舎」	14名

## 2 技術研修

当研究所では、市内外の公的研究機関などを対象に職務に関連した様々な技術研修を行っている。令和2年度はインターンシップ研修を行い、大学生1名を受け入れた。

## 4 視察・施設見学

例年、当研究所では、国や他の自治体職員の視察や、学校や市民の学習会における施設見学を受け入れているが、新型コロナウイルス感染症の影響で、令和2年度は実績がなかった。

## 3 講師派遣

当研究所では、他機関における講演会や学習会等

## 5 会議・学会・研修会への参加

令和2年度は表2のとおりである。

表2 会議・学会・研修会への参加

	開催日	会議等の名称	開催地等
管理部門・総合	9/2	令和2年度全国環境研協議会第1回理事会	書 面
	7/14	令和2年度地方衛生研究所全国協議会臨時総会	W E B
	8/12	令和2年度地方衛生研究所全国協議会九州支部総会及び全国環境研協議会九州支部総会	書 面
	9/4~15	令和2年度地方衛生研究所全国協議会第1回地域ブロック会議	書 面
	9/3~4	令和2年度指定都市衛生研究所長会議	書 面
	9/18	第46回九州衛生環境技術協議会	書 面
	10/19	令和2年度第71回地方衛生研究所全国協議会総会	W E B
	11/30	令和2年度全国環境研協議会第2回理事会	W E B
	12/19	令和2年度地方衛生研究所全国協議会第2回地域ブロック会議	W E B
環境部門	2/1	第49回全国環境研協議会総会及び令和2年度地方公共団体環境試験研究機関等所長会議	W E B
	10/14~11/24	GC/MS法による農薬の分析(遠隔参加型分析演習)	W E B
	10/14~11/24	ICP/MS法による重金属の分析(遠隔参加型分析演習)	W E B
	11/27	福岡大学資源循環・環境制御システム研究所 令和元年度研究成果発表会	W E B
	12/4	令和2年度精度管理九州ブロック会議	W E B
	1/14~15	令和2年度環境科学セミナー	W E B
	3/5	国立環境研究所と地方環境研究所とのⅡ型共同研究 PM <sub>2.5</sub> 成分分析データ詳細解析グループ会合	W E B
	3/12,19	位相差顕微鏡及び電子顕微鏡操作講習	当 所
3/16	LC-ICP/MS操作講習	当 所	
衛生化学部門	7/20	令和2年度第1回分析班会議(全国油症治療研究班会議)	福岡市
	11/9	第57回全国衛生化学技術協議会年会	W E B
	11/20	令和2年度地方衛生研究所地域専門家会議(九州ブロック)	W E B
	1/13	令和2年度第2回分析班会議(全国油症治療研究班会議)	福岡市
	2/25	令和2年度地方衛生研究所九州ブロック精度管理事業結果検討会	W E B
	3/9	令和2年度検査体制の強化及び能力向上支援セミナー	W E B
微生物部門	10/16	令和2年度地域レファレンスセンター連絡会議	W E B
	12/22, 2/9~15	令和2年度希少感染症診断技術研修会	W E B
	1/29~2/28	第32回日本臨床微生物学会総会・学術集会	W E B
	3/15~	令和2年度検査機関に対する検査能力・精度管理等の向上を目的とした講習会	W E B
	3月	公衆衛生情報研究協議会総会	書 面

# 第3 講 演 発 表



PMF法によるPM2.5の発生源寄与解析において同一解を得るための検討

(地独)大阪府立環境農林水産総合研究所 ○西村理恵、奥野真弥  
 福井県衛生環境研究センター 高岡 大  
 三重県保健環境研究所 寺本佳宏  
 和歌山県環境衛生研究センター 上野智子  
 高知県衛生環境研究所 小松寛卓  
 長崎県環境保健研究センター 前田卓磨  
 大分県衛生環境研究センター 伊東矢頭  
 鹿児島県環境保健センター 田知行紘太  
 北九州市保健環境研究所 山口新一  
 名古屋市環境科学調査センター 池盛文数  
 国立研究開発法人国立環境研究所 菅田誠治

【はじめに】

Positive Matrix Factorization (PMF) 法は、PM2.5の環境濃度に対する発生源ごとの寄与を定量的に把握するための手法として活用されている。PM2.5成分測定結果から作成したデータセットを準備すれば解析結果が得られる一方で、解析者に設定が委ねられたパラメータが多く、導出した因子の解釈に主観が介入しやすい<sup>1,2)</sup>ことから、同じデータセットでも解析者により結果が異なってしまう懸念がある。そこで、複数の解析者が同じデータセットを用いてPMF解析(テストラン)を実施し、同一解を得るために検討を行ったので、その内容を報告する。

【方 法】

PMF法のソフトウェアはEPA PMF 5.0を使用し、質量濃度を含む20-22成分のデータでモデルの最適化を行い、ブートストラップ法により計算結果の堅牢性を確認した。EPA PMF 5.0 User Guideに記載されていない事項は、文献調査<sup>2)</sup>を踏まえて作成されたII型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」の手順を参考にした。データセットは、環境省公表の平成29年度PM2.5成分測定結果<sup>3)</sup>から解析参加自治体のデータを抽出して作成した。テストランは2回実施し、1回目は1049試料、2回目は831試料を用いた。

【結 果】

表1にテストランの結果を示した。1回目は8人が解析を行い、解が6通りとなった。同じ因子数の解でも、解析者が設定したパラメータが異なると、因子プロファイルに違いがあり（例えば図1）、解析者によって結果が異なった。そこで、II型共同研究会の会合で解析を進めていく上での手順を確認した。具体的には、因子数や不確実性の値を変化させて予備計算を何度も行い、ブートストラップ法の結果や因子解釈の妥当性も考慮して、最終解の候補をいくつか選択した上で本計算を行い、最適解を求めることを共有した。

表1 テストランの結果

		解		パラメータ			
		因子数	Q (Robust)	データセットから除外した		不確実性に用いる誤差割合	総合的な不確実性
				試料数	成分数		
1回目	1-a*	8	15495	0	0	15%	0%
	1-b*	7	14266	0	0	20%	0%
	1-c	7	20177	0	1	15%	0%
	1-d	7	28888	0	0	15%	0%
	1-e	5	17358	0	0	20%	0%
	1-f	5	14034	11	2	20%	3%
2回目	2-a	8	12477	0	0	5%	15%
	2-b*	6	12297	0	0	20%	5%
	2-c	6	18042	0	0	20%	0%
	2-d	6	8325	4	2	15%	15%

※1-a,1-b は2人が、2-b は6人が同一解

会合後に実施した2回目のテストランでは9人中6人が同一解(2-b)を得ることができた。図2(右)に示したように、設定したパラメータのうち総合的な不確実性のみが異なる場合(2-bと2-c)も因子寄与濃度は類似しており、ほぼ同じ結果となった。しかし、因子数あるいはデータセットの試料数・成分数、不確実性の値が異なる場合は因子寄与濃度が違っていた(図2(左))。

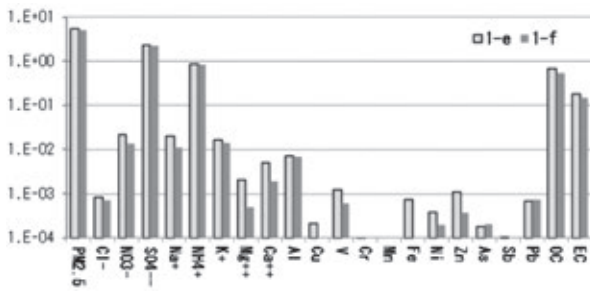


図1 因子プロファイルの比較  
(5因子のうちの一つ)

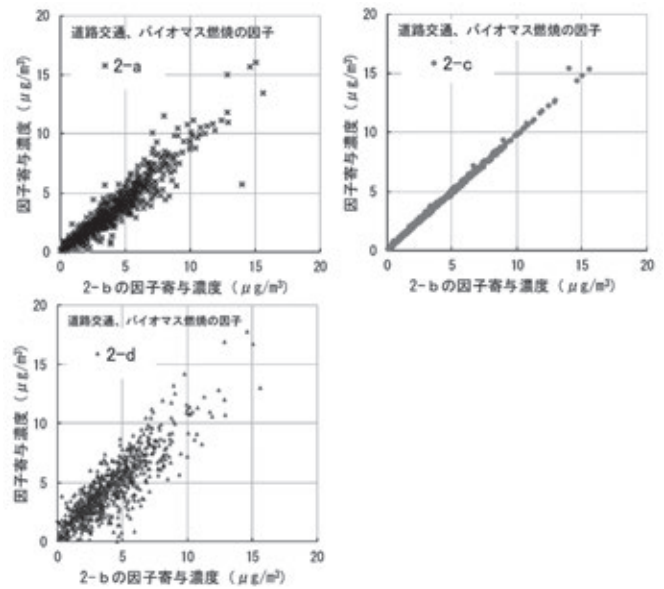


図2 因子寄与濃度の比較

**【まとめ】**

PMF解析では客観的にパラメータを変化させて繰り返し計算を行うことが重要であることが確認できた。

**【謝辞】**

本研究は国立環境研究所と地方環境研究所によるⅡ型共同研究として実施した。有益な助言を多数頂いた高崎経済大学の飯島明宏氏、日本環境衛生センターの岩本真二氏に深く謝意を表します。

**【参考文献】**

- 1) 飯島, 大気環境学会誌, 46, A53-A60, 2011.
- 2) 豊永ら, 大気環境学会誌, 54, 139-160, 2019.
- 3) 環境省; <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring.html>

酸性タール色素分析  
—辛子めんたいこにおける沈殿発生・溶解及び精製方法の検討—

北九州市保健環境研究所 藤本 啓太

[目的]

食品添加物である酸性タール色素(以下、色素とする)の検査において、辛子めんたいこは食品表示に記載されている色素が検出されない事例が比較的多い試料と報告されている<sup>1)</sup>。そして、その原因のひとつとして「前処理で抽出液を酸性にする際に発生する沈殿(以下、沈殿とする)にキサンテン系色素が吸着する」ことで当該色素が回収されにくい点が挙げられる。また、発生する沈殿は固相抽出の際にカラムを詰まらせ、作業を困難にするという問題も起こす。

今回、両性界面活性剤ラウリルスルホベタイン(以下、LSBとする)の添加により沈殿の溶解が確認できた。そこで、LSBを用いた前処理方法(図1 実験2)による色素の回収率を求め、検査への利用について検討した。また、これまで妨害でしかなかった沈殿を利用した、沈殿の回収及び溶解による前処理方法(図1 実験3)も検討した。その際に、デオキシコール酸ナトリウム(以下、SDCとする)が類似の条件で沈殿したことから、SDCを色素捕集剤として用いた。

なお、本研究では、色素検査において一般的に固相として使用されるポリアミドに変えてPSAを使用し、実験の小型化を図った。

[方法]

1. 試料

北九州市内で流通している無着色辛子めんたいこ

2. 標準品及び試薬

色素標準品12種は国立医薬品食品衛生研究所製又は(一財)医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス財団製標準品を用いた。

固相はアジレント・テクノロジー(株)Bondesil PSA、LSBは東京化成工業(株)特殊用を用い、その他の試薬は特級と同等以上のものを用いた。

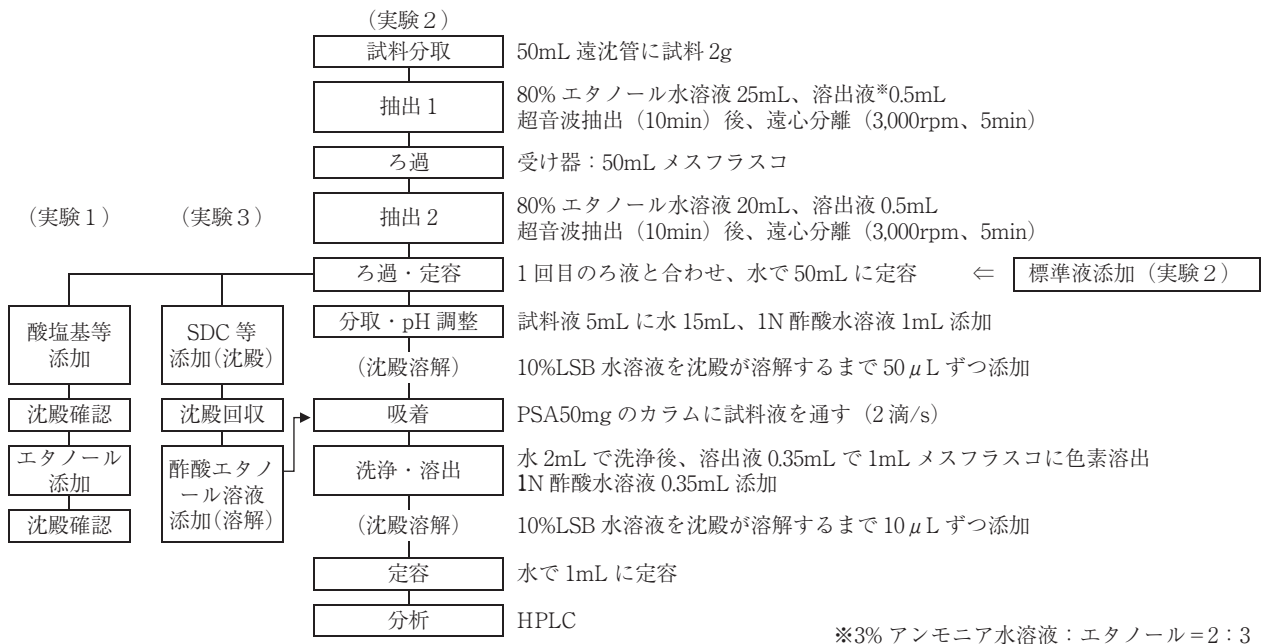


図1 前処理フロー図



### 3. 標準液調製

各色素標準品を50mgはかりとり、水で50mLに定容した(1,000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 標準原液)。各標準原液1mLを同じメスフラスコにとり、水で20mLに定容した(50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液)。50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液を水で希釈し、0.2、0.5、1、2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液を調製した(検量線用混合標準液)。

### 4. 実験1 沈殿発生条件の検討実験

図1の「ろ過・定容」までの操作を行い、4本のピーカーにこの抽出液10mLをとった。それぞれに1N酢酸水溶液、純酢酸、1Nアンモニア水溶液、水を5mL加え、変化を目視確認した。その後、エタノール5mLを加え、変化を目視確認した。

### 5. 実験2 LSBを用いた添加回収試験

図1の「定容」までの操作により、標準無添加試験液1本及び添加試験液3本の調製を行った(固相抽出段階に限定した回収率の評価をするため、試料液抽出後の「ろ過・定容」にてろ液に50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合標準液0.2mLを添加し、定容後、30分放置した)。また、比較対象として「沈殿溶解」操作を行わない試験液も同数調製し、それぞれの回収率を求めた。

### 6. 実験3 沈殿回収・精製実験(沈殿回収法)

実験2で「ろ過・定容」した余りの試料液20mLに1N酢酸水溶液2mL、10%SDC水溶液0.5mLを加え、水で50mLにした。遠心分離後、溶液を廃棄し、0.05N酢酸エタノール溶液5mLを加えて沈殿を溶解させた。本試料液を用いて図1の「吸着」以降の操作を行った(本数は3本)。ただし、洗浄は0.05N酢酸エタノール溶液4mLで行った。

## [結果及び考察]

### 1. 実験1【資料：スライド2枚目参照】

純酢酸の添加では沈殿は発生せず、その他の添加では試料液が白濁した(1N酢酸水溶液が最も白濁した)。これより、複数の文献が「酸性」を沈殿の条件としているが、「水の存在」も重要な条件であり、水又は水溶液を使用する操作(抽出中、吸着前、測定中等)のたびに微量の沈殿が発生する可能性がある。

また、沈殿はエタノールに溶解した。

### 2. 実験2【資料：スライド3枚目参照】

全色素において、検量線の $R^2$ は0.999以上であり、直線性が保たれていた。

全色素の回収率について、沈殿を溶解させない方法が4.9～90.8%であったのに対し、沈殿を溶解させる方法は92.1～100.2%であった。また、固相抽出の際に、前者は途中でカラムが沈殿で詰まり、後者は詰まることはなかった。

### 3. 実験3【資料：スライド4枚目参照】

実験の結果、本法ではキサnten系3色素(R3、R104、R105)のみ検出された。そして、本法では実験2の4倍の試料液量を使用した、その試験液濃度は実験2の「沈殿溶解」試験液の0.67～1.7倍であった。

結論、本法は沈殿成分以外の夾雑物を溶液として容易に廃棄でき、SDCもエタノール洗浄でPSAから溶出するため、精製効果が高い方法と考えられる。また、本法は3色素以外の色素(試料由来の黄色色素を含む)がPSAにほぼ吸着しないため、3色素の吸着視認及び溶出時の無色層からの分画が容易となり、3色素に特化した定性的な確認試験法として利用できる可能性がある。その場合、回収率の向上が課題であり(定量分析ではないため解決は必須ではなく、作業効率性向上が目的)、使用試薬等の検討が必要となる。

## [まとめ]

辛子めんたいこにおける抽出液の沈殿は、酸性でなくても水の存在下で発生し、エタノール又はLSB水溶液で溶解した。

LSBで沈殿を溶解させる分析法は、カラムが沈殿で詰まることもなく、良い回収率が得られた。

沈殿のみを回収し、エタノールで溶解させる前処理方法は、キサnten系3色素のみ検出され、検出されにくい当該色素の確認試験法として利用できる可能性がある。

## [参考文献]

- 1)古賀梓美, 他, 福岡市における辛子明太子の着色料検出状況と精製法の検討, 福岡市保健環境研究所報, 37, 77-80 (2012)

## ネオニコチノイド系農薬類の環境調査

環境部門 ○谷崎定二

## 1 概要

ネオニコチノイド系農薬類は、ウンカ等のカメムシ目の昆虫に対して高い防除効果を発揮する浸透性農薬で、日本では水稻の育苗・本田の散布などに広く用いられる<sup>1)</sup>。その一方、同農薬類はミツバチの突発的な大量失踪(蜂群崩壊症候群(CCD))の原因である可能性が指摘され<sup>2)</sup>、米国、EU及びアジア諸国では使用が制限又は禁止されている。日本では、平成30年度の改正農薬取締法に基づき農薬の安全性等の再評価が導入され、ネオニコチノイド系農薬類は令和3年度に再評価されることとなり、既存の水産動植物に加え、陸域の動植物(鳥類、野生ハナバチ)が影響評価の対象となった<sup>3)</sup>。

ネオニコチノイド系農薬類は、開発当初、水田の重要害虫であるトビイロウンカの防除に非常に有効であった<sup>4)</sup>。トビイロウンカは、日本で越冬できず東アジア等から季節風に乗って日本に飛来し、夏季に国内で繁殖して稲の茎等から養分を吸汁して水田の大規模な坪枯れを引き起こすことが知られ、その大量発生は享保の大飢饉を引き起こした原因の一つと言われている。また平成25年に西日本で100億円を超える被害額を生じさせている<sup>5)</sup>。

ところが近年、トビイロウンカがネオニコチノイド系農薬類に耐性を持つようになってきており、農研機構の調査では、代表的なネオニコチノイド系の殺虫剤の一つであるイミダクロプリドの半数致死量(LD50)はこの十数年で、0.7 $\mu$ g/gから98.5 $\mu$ g/gまで増大したことが報告されている<sup>6)</sup>。この対策として、トビイロウンカの飛来予測サービスやトビイロウンカが吸汁できない遺伝子を持つ稲の開発などが行われているところである<sup>7)</sup>。

トリフルメゾピリムは、ウンカ類・ツマグロヨコバイに対して高い活性を有する新規化合物であり、ウンカ被害に悩む水稻耕作地域の中国、アセアン諸国、インド及び日本で開発が進められ、国内では2018年9月に、育苗箱剤として登録認可された。播種時に育苗箱で1回散布する事で薬効を発揮する。トビイロウンカに対するLD50は0.3 $\mu$ g/g以下である<sup>8)</sup>。作用機序はネオニコチノイド系農薬類と類似しており、セイヨウミツバチに対する急性毒性(経口及び接触)について影響は強いと評価されているが、育苗箱での使用はセイヨウミツバチに対する影響は少ないと判断されている<sup>9)</sup>。本市でも、令和2年度より水田の基幹防除において、トリフルメゾピリムを薬効成分とする育苗箱剤を基幹防除に使用している<sup>10)</sup>。

同農薬について、公共用水域の濃度を測定したデータが少ないことから、今回、本市の東部・西部地域の大規模水田下流域の河川水について調査した。併せて、従来ウンカ防除剤として用いられてきたイミダクロプリド及びフィプロニルの濃度についても調査したので結果を報告する。

## 2 試料採取

試料は、令和2年4～10月にかけて、稲作の実施状況に併せ、概ね一月おきに市の東部(伊川、猿喰及び曾根新田)西部(香月地区)の大規模水田下流域で採取した。バックグラウンド地点としては、紫川上流の頂吉を選んだ。Fig.1に、試料採取地点、Table1に試料採取日を示す。



Fig.1 試料採取地点

## 3 装置及び分析操作

測定装置には、Agilent社製LC/MS/MS 6460を用いた。

トリフルメゾピリム測定に関するLC/MS/MS条件をTable2に示す。なお、イミダクロプリド及びフィプロニルの測定は既報による<sup>11)</sup>。

## 4 結果と考察

Table3に、今回の調査で明らかになったトリフルメゾピリム、イミダクロプリド及びフィプロニルの河川水濃度を示す。バックグラウンド地点(頂吉)では、全期間を通じて検出されなかった。

トリフルメゾピリムは、伊川、猿喰及び土手ノ内で5～6月にかけて、数ng/L～数十ng/Lの濃度範囲で検出された。この時期は、田植えを控えて全市的に基幹防除が行われており、育苗箱で農薬を与えた際に残留したもの

Table1 試料採取日

試料採取日	参考
5月25日	育苗時
6月23日	田植え時
8月4日	基幹防除時
9月4日	基幹防除時
10月1日	稲刈り時



が一部流出したと考えられる。検出濃度はいずれも環境省による水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準<sup>12)</sup>及び水質汚濁に係る農薬登録基準<sup>13)</sup>の約1/10,000～1/1,000であった。また田植え期を過ぎた後では、河川水からの検出濃度は大幅に低下していた。

一方、イミダクロプリドは香月及び土手ノ内で、フィプロニルは伊川で、5～6月にかけて数ng/L～数十ng/Lの濃度範囲で検出された。フィプロニルについては、水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準の約1/2～1/30であった。また福岡市及び福岡県でも同様な調査を行っているが、濃度レベルは同程度であった<sup>11,14)</sup>。イミダクロプリド及びフィプロニル

の用途はウンカ類等の害虫予防であり、トリフルメゾピリム同様に田植え期又は播種時の育苗箱への散布のほか、播種前の床土への均一の混和と使用法が規定されている。本市の水田においてこれらの農薬は育苗及び田植え期に使用され、水田から下流域に流出していることが推測される。

## 5 まとめ

本市の大規模水田下流域において、ウンカ防除等を主目的とするネオニコチノイド系農薬類について河川水の濃度を測定した。新規登録されたトリフルメゾピリムは、令和2年から田植え期の基幹防除に使用され、5～6月に数ng/L～数十ng/Lの濃度範囲で検出された。同様な効果を持つイミダクロプリド及びフィプロニルについても田植え時期を中心に検出された。

## 6 文献

- 1) 農環研ニュース No.104, p6-7 (2014)
- 2) Bulletin of Insectology 67 (1), p125-130 (2014)
- 3) 農林水産省 消費・安全局 農薬取締法に基づく規制の現状と今後について (2020)
- 4) 植物防疫 50 (6), p32-37 (1996)
- 5) 農研機構 九州沖縄農業研究センターニュース No.51, p3 (2015)
- 6) Pest Management Science 70, p615-622 (2014)
- 7) 農研機構 九州沖縄農業研究センターニュース No.51, p5, 7 (2015)
- 8) 新規殺虫剤トリフルメゾピリム(ピラキサルト<sup>TM</sup>)の生物活性 第38回農薬生物活性シンポジウム(2021)
- 9) 薬事・食品衛生審議会食品衛生部会農薬・動物用医薬品部会報告について(平成30年2月23日)
- 10) 2020年JA北九稲作ごよみ
- 11) 福岡県保健環境研究所年報 44, p72-76 (2017) ほか
- 12) <http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html#list04-ta> 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準(環境省)
- 13) [https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku\\_kijun/kijun.html](https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun.html) 水質汚濁に係る農薬登録基準(環境省)
- 14) 福岡市保環研報 44, p41-49 (2019)

Table2 LC/MS/MS条件

HPLC 条件	HPLC	Agilent LC1260series	
	カラム	GL社製InertSustain C18 (2um, 2.1mm i.d. ×100mm)	カラム温度 40℃
MS/MS 条件	溶離液	A:0.1%ギ酸, 5mM酢酸アンモニウム B:アセトニトリル B (20%) (0min)→B (45%) (5min)→B (75%) (6min)→B (75%) (10min)→postrun	流速 0.2ml/min
	イオン化方式	ESI Positive (jetstream)	
	乾燥ガス温度	300℃ 流量 10L/min	ネブライザガス圧 45psi
MS/MS 条件	シースガス温度	400℃ 流量 11L/min	フラグメント電圧 80eV ノズル電圧 0V
	MRM	399.1 → 279.0 (トリフルメゾピリム)	

Table3 本市大規模水田下流河川水中のトリフルメゾピリム、イミダクロプリド及びフィプロニルの濃度(ng/L)

	採取日	伊川	猿喰	曾根新田	頂吉	香月	土手ノ内	検出限界	水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準 <sup>12)</sup>	水質汚濁に係る農薬登録基準 <sup>13)</sup>
トリフルメゾピリム	5/25	ND	66.7	ND	ND	ND	36.3			
	6/23	25.8	28.7	ND	ND	9.8	38.7			
	8/4	1.9	4.6	ND	ND	ND	ND	1	85µg/L	85µg/L
	9/4	2.1	ND	ND	ND	ND	4.1			
	10/1	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
イミダクロプリド	5/25	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
	6/23	ND	ND	ND	ND	62	19			
	8/4	ND	ND	ND	ND	ND	3.6	1	1.9µg/L	150µg/L
	9/4	ND	ND	ND	ND	2.5	ND			
	10/1	ND	ND	ND	ND	ND	ND			
フィプロニル	5/25	9.6	ND	ND	ND	ND	ND			
	6/23	11	ND	ND	ND	0.9	ND			
	8/4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	0.024µg/L	0.5µg/L
	9/4	0.8	ND	ND	ND	ND	ND			
	10/1	ND	ND	ND	ND	ND	ND			

## 泡消火剤の作物、土壌及び環境水中の残留について

環境部門 ○谷崎定二

## 1 概要

本市消防局は、1995年からシャボン玉石けん(株)及び北九州市立大学と共同で、植物が含有する油脂塩(界面活性剤)を主原料とした泡消火剤(商品名:ミラクルフォーム)を開発し、消火現場における低環境負荷・早期消火・水量低減を実現している。同局としては、ミラクルフォームを全国の山林火災消火や、東南アジアの泥炭火災などの国際協力に利用することで、北九州発の技術の普及を進めているところである。

同製品は山林火災の現場での使用が期待されるが、消火剤の使用の判断は地権者に委ねられている。このため、例えば本市の合馬地区で火災が発生した場合、地権者が、泡消火剤の使用により、名産であるタケノコ中への化学物質の残留や作物の食味への影響を懸念して、消火に使用できないなどのケースもある。このため、泡消火剤が使用された場合の、作物、土壌及び環境水中にどの程度残留するかのデータが必要である。

当所では、上記のような消防局の要望を受け、ミラクルフォームが火災現場で使用された場合を想定し、1作物(ナス、ミニトマト)、2土壌、3河川水中におけるミラクルフォーム成分の濃度を定量し、土壌及び河川水については残留濃度の経時変化を測定し若干の知見を得たので報告する。

なお、ミラクルフォームの主成分は2種類あるが、いずれもシャボン玉石けん(株)の社外秘とされているため、ここでは成分A、成分Bとした。

## 2 試験

## 2.1 作物について

今回、試験対象としてナスとミニトマトを選択し、農事センター及び消防局職員の自宅で、令和2年6~8月の約2か月間にわたって栽培した。栽培期間中、一部の株に、泡消火剤を一度ないし二度与え、別々に栽培した。泡消火剤については、比較のため同業他社(2社)の製品も投与した。作物は収穫後、ハンディブレンダーにより粉砕し分析用試料とした。

## 2.2 分析操作

試料10gを分取し、アセトニトリル25mlを添加してホモジナイズし、3,000回転/分で5分間遠心分離した。

上清を分取し、沈殿に再度アセトニトリル10mlを添加して振とうし、再度3,000回転/分で5分間遠心分離し、その上澄を先ほどの上澄と併せて水で50mlまでメスアップした。これを、0.45 $\mu$ mと0.2 $\mu$ mのシリンジディスクを連結してろ過し、ろ液を測定用の試料溶液とした。

## 2.3 測定

上記の試料溶液を適宜希釈した後、測定対象物に応じて、LC/MSに注入、あるいは誘導体化しHPLC/UVに注入、または溶媒をジクロロメタンに置換してGC/MSに注入し、各成分に由来するピークを観測した。なお、成分A及び成分Bについては脂肪酸塩が遊離した脂肪酸を測定した。

## 2.4 測定結果

ミラクルフォームの主成分をA、Bとし、同業他社製品①及び②の主成分をそれぞれ成分C及び成分D、Eとする。なお、同業他社製品の主成分は、製品のMDSを参照することで特定した。いずれも合成系の界面活性剤であった。Table1に、ミラクルフォーム及び他社の泡消火剤を作物に投与して栽培した作物中のそれぞれの主成分濃度を示す。

Table1 ミラクルフォーム及び他社製品を作物に投与して栽培した際の各主成分の残留濃度 ( $\mu$ g/g)

製品名	ミラクルフォーム		他社製品①		他社製品②					
	成分A		成分C		成分D					
	ナス	トマト	ナス	トマト	ナス	トマト				
水のみ	8.8	4.4	ND	ND	0.35	0.75	0.07	0.06	ND	ND
1回投与-1	17	9.5	ND	ND	0.45	0.86	0.08	0.1	ND	ND
1回投与-2	7.8	—	ND	—	0.55	—	0.26	—	ND	—
2回投与	9.6	—	ND	—	0.65	—	—	—	—	—

これら泡消火剤の主成分のうち、一部は水のみを投与して栽培した作物から検出された。また濃度の多少はあるが、S D Sに使用が明記されているが全く検出されない成分もあった。

ミラクルフォームの主成分である成分Aは、ミラクルフォームを投与した作物と水のみで栽培した作物の残留

濃度を測定した結果からは、投与の有無及び投与回数と残留濃度について、明確な規則性を見出すことは困難であった。成分Aはもともとナスやトマトに含まれる脂肪酸<sup>1)</sup>であり、今回の測定結果は個体差による濃度の違いが反映されたものと推測された。

一方、他社製品①の成分である成分C及び他社製品②の成分である成分Dについては、いずれも泡消火剤を投与して栽培した作物の方から、水のみで栽培した作物よりも高濃度で検出されていることから、作物に残留することが分かった。また成分Cは、ナスの栽培において泡消火剤を複数回投与することで界面活性剤の残留濃度が上昇したことから作物中に蓄積することが示唆された。

## 2.5 土壌及び河川水での残留試験について

### 2.5.1 土壌

市販の腐葉土50gを、底部に10mm径の穴を開けたポリエチレン製カップ(容積100ml)に充填したものを複数個用意した。次に水道水を用いてミラクルフォームの1%水溶液を調製し、腐葉土に十分浸み込む用に配慮しながら先のポリエチレン製カップに注水した後、底部の穴から余分な水溶液が排出されなくなるまで放置し、プラスチックコンテナ容器に保管した。腐葉土の保湿のため、プラスチックコンテナ容器を軽くポリエチレンのラップで覆った。また、日光が照射されないよう実験室のブラインドを調節した。試験期間を通して室温を28～32℃に保った。上記腐葉土を、設定した日数を経過した時点で1個ずつチャック付きポリ袋に入れ、-30℃で凍結保存して分析用試料とした。

### 2.5.2 河川水

遠賀川猪熊水源地の河川水を採取して実験室に持ち帰り、これを用いて0.1%ミラクルフォーム溶液を調製した。

このうち2Lをガラス製ビーカーに入れ、蒸発を防ぐため上部をラップで覆い、小型の空気ポンプを用いてばっ気した。試験期間を通しての水温を19～21℃に保った。設定した日数を経過した時点で、ビーカー中の河川水を10mlずつガラス製スピッツ管にサンプリングし、5℃以下で冷蔵保存して分析用試料とした。

### 2.5.3 土壌溶出試験

2.5.1の試料を室温で解凍し、アセトンを用いて超音波抽出し、上澄み液をグラスファイバーろ紙で濾過して試験液とした。

### 2.5.4 水質試料調製

2.5.2の試料を室温に戻して試験液とした。

## 2.6 測定

2.5.3及び2.5.4の試験液を適宜希釈してLC/MSに注入し、成分A及び成分Bに由来するピークを観測した。

## 2.7 測定結果

Fig. 1に、土壌中のミラクルフォーム主成分濃度の経時変化を示す。今回の検討条件では、成分A及び成分Bの初期濃度は、それぞれ400mg/Lと600mg/L程度であった。これらの濃度は経時的に減少したが、減少の挙動には差異が見られた。成分Aは1日で初期濃度の約20%が減少し、95%以上減少するまでには7日間を要した。成分Aは、その後も減少し、14日を経過した時点で定量限界未満となった。成分Bは1日で初期濃度の約90%が減少し、2日を経過すると95%以上が減少した。しかし、それ以降の濃度変化はほぼ見られず、21日を経過しても初期濃度の約4%が残留した。

Fig. 2に、河川水中のミラクルフォーム主成分濃度の経時変化を示す。成分A及び成分Bの初期濃度は、それぞれ約30µg/ml、60µg/mlであったが、いずれも時間を追って減少した。成分Aは1日で約50%、2日で約85%が減少し、3日以降は定量限界未満となった。これに対して成分B

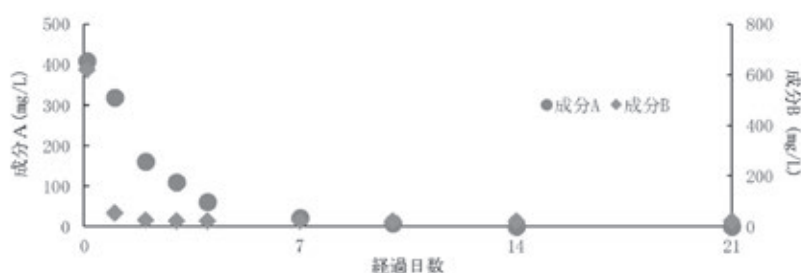


Fig. 1 土壌中のミラクルフォーム主成分濃度の経時変化



Fig. 2 河川水中のミラクルフォーム主成分濃度の経時変化

は、1日で約80%、2日で約85%減少したが、3日目に90%以上減少した以降、濃度変化は見られず、初期濃度の約10%が残留した。

### 3 まとめ

泡消火剤(ミラクルフォーム及び他社製品)を、1回ないし2回、栽培期間中に投与した作物中のそれぞれの主成分の残留状況について調べた。ミラクルフォーム主成分はもともと作物に含まれており、今回の結果からは、使用による作物への残留や蓄積を示す明確な規則性は見いだせなかった。一方、他社製品の成分には残留性、蓄積性が示唆された。また、ミラクルフォームを土壌及び河川水に散布した場合を模した実験系において、主成分濃度の経時変化を測定した。主成分は、いずれも短期間で減少したが、一部が残留するものも見られた。今回の検討で得られた土壌及び河川水中のミラクルフォーム主成分の濃度変化の挙動は類似しており、環境中で同様な分解のメカニズムが働いているものと推測できる。

### 4 文献

- 1) 日本食品標準成分表2020年版(八訂) 文部科学省