

巻頭言

チームゲーム（野球）の解析と評価

久留米工業高等専門学校 産学連携コーディネータ
藤 道治



毎年3月下旬になると国民的スポーツである野球の本格的なシーズンが始まる。久留米高専赴任直後から7年間硬式野球部顧問を引き受け、全国高専大会優勝を機にビデオ画像をもとに野球の工学的な解析を試みた。

攪拌槽の混合特性は、脱色法、電気伝導度法等を用いて混合時間を測定して検討評価されてきたが、簡単な評価方法として循環時間分布測定法があり、攪拌翼の開発過程で良く用いられている。循環時間分布は、攪拌液と同じ密度の1個のトレーサー小粒子を用い、ガラス製槽壁上任意の位置に設けた検査面を通過する時間と回数を測定して求められる。循環時間分布がシャープで平均循環時間が短いほど混合特性が良好である。この方法を用いて日本発の低粘度から高粘度液まで混合できる大型攪拌翼MAXBLEND（住重機器システム㈱）が1980年代に開発され、その後FULLZONE（㈱神鋼環境ソリューション）等が続き、国内の化学工業、食品工業等で使用され、最近では欧米をはじめ世界に進出している。

野球、ラグビー等のチームゲーム（球技）は、個々人の動きが集まってチーム全体の攻撃や守備の速度となり、それが時々刻々変化するスポーツの中でも非常に複雑な非常団体運動である。この方法を攻撃と守備が交互に行われ、得点のみを競う野球に適用してみた。野球においてボールをトレーサー粒子とし、得点場のホームベースを検査面とすると、投手から投げられたボールがホームベースを通り、次に通過するまでの時間、即ち、投球間隔が循環時間に対応するので、この時間を測定すればチームの特性を検討で

きると考えた。

1987年の第59回選抜高校野球大会において九州地区代表で準々決勝まで進んだ熊本工業高校と対戦相手の岡山南高校、国学院栃木高校及び東海大甲府高校の3試合の攻撃回について、縦軸に投球数を横軸に試合時間を取り解析した。各回の投球数を攻撃時間で除して平均攻撃速度[球/分]を求め、得点（縦軸）と平均攻撃速度（横軸）上の得点分布から、チームにより異なるが攻撃時間が長く毎分1.7～2.6球（投球間隔23～35秒）で攻撃する場合に得点が入りやすいことが、一方、毎分3～5球（投球間隔12～20秒）の場合にはほとんど得点できないことが分かった。また、個々のチームの特性をある程度評価できることが分かった。

この解析からも得点場に一番近い守備の要である捕手の重要さが分かった。日本シリーズで1973年巨人V9後の34年間で優勝して日本一に輝いた監督の中で、現役時捕手や捕手経験者の優勝回数が13回と4割近くとなり、また、センターライン上の投手と中堅手及びセンターライン沿いの二塁手と遊撃手の監督の回数を合わせると27回と8割近くになる。これらの監督の守備位置はホームベース上で得点が決まる瞬間の肝心な場面、即ち、重要な勝敗に関わる情報をかなり正確に見ることができる位置であったと考えることができる。特に、捕手は得点場を守り、しかも、勝敗を左右する重要な情報を一番多く得、また、対戦相手の攻撃速度（リズム）をコントロールできる場合があるので現状よりもさらに評価されるべきだと考える。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

- 巻頭言 チームゲーム（野球）の解析と評価
久留米工業高等専門学校 産学連携コーディネータ
藤 道治先生
- 技術紹介 化学物質の光遺伝毒性の評価方法
臭素系難燃剤の分析
新発売 L-column2 ODSの高耐久性
- トピックス 海外出張報告

- 部門紹介 安全性評価技術研究所Ⅱ
- シリーズ解説 材料・製品の評価技術（4）
－ゴム製品の耐オゾン水性評価－
- お知らせ 第13回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内
- 編集後記

化学物質の光遺伝毒性の評価方法

日田事業所 藤島沙織

1. はじめに

近年、日光に曝される事により毒性が発現もしくは促進される化学物質の存在が明らかとなり、その安全性評価が求められるようになってきました。光照射による化学物質の毒性影響を評価する試験としては、*in vivo*での光感受性試験などが実施されていますが、より簡便に光毒性を評価できる *in vitro*での代替試験として光細胞毒性試験が開発され、2004年にOECDテストガイドラインに制定されています。しかし、光照射による化学物質の遺伝毒性を評価する方法としては、「細菌を用いる復帰突然変異試験（Ames試験）」を利用した検討が行われているものの、テストガイドラインは未だ制定されておらず、試験法の標準化が重要な課題とされています。

本機構ではこれまでに、クロロプロマジン塩酸塩（CPZ）、8-メトキシソラレン（8-MOP）及びメチレンブルーを光遺伝毒性の陽性対照物質として、ネズミチフス菌 *S. typhimurium* TA98、TA100及びTA102を用いた「細菌を用いる光復帰突然変異試験（光Ames試験）」の条件検討を行い、菌懸濁法による再現性の良い光遺伝毒性物質の検出系を構築しました（CERI NEWS: 2007年秋季号No. 59掲載）。

我々はその後、上記試験系のさらなる最適化を行うと共に、適用範囲を拡大した、標準法となり得る試験条件の確立を行い、既知の光遺伝毒性物質を用いてその妥当性を評価しました。さらに、これまでの検討により蓄積された試験結果の解析から、光照射による突然変異誘発能を評価する判定基準についても検討を行いました。本稿では、光Ames試験法開発についての本機構でのその後の取り組みをご紹介します。

2. 検討内容及び結果

2.1 試験条件設定

試験系の適用範囲を拡大するために、これまで検討を行ってきた上記3菌に、TA1535及びTA1537を加えた全5菌株について、菌懸濁法を用いたときの、それぞれ光照射強度及び光照射時間と菌の生育阻害及び復帰変異コロニー数との関係を調べ、各菌株に至適な試験条件を確立しました（表1）。

表1 光Ames試験における各菌株の至適試験条件(菌懸濁法)

使用菌株	光照射時間	陽性対照物質及び用量
TA100	2分	CPZ: 1 µg/plate
TA1535	4分15秒	CPZ: 5 µg/plate
TA102	12分30秒	8-MOP: 0.1 µg/plate
TA98	8分30秒	CPZ: 1 µg/plate
TA1537	8分30秒	CPZ: 1 µg/plate

2.2 背景データ収集

試験系に使用可能な溶媒を3種選定し（水、DMSO及びアセトン）、溶媒対照及び陽性対照についての背景データを収集しました（図1（a）及び（b）参照、N = 9-17）。その結果、光照射及び非照射での標準偏差に相違がみられませんでしたので、溶媒対照及び陽性対照ともに管理範囲を通常のAmes試験と同様に「平均値±3SD」といたしました。

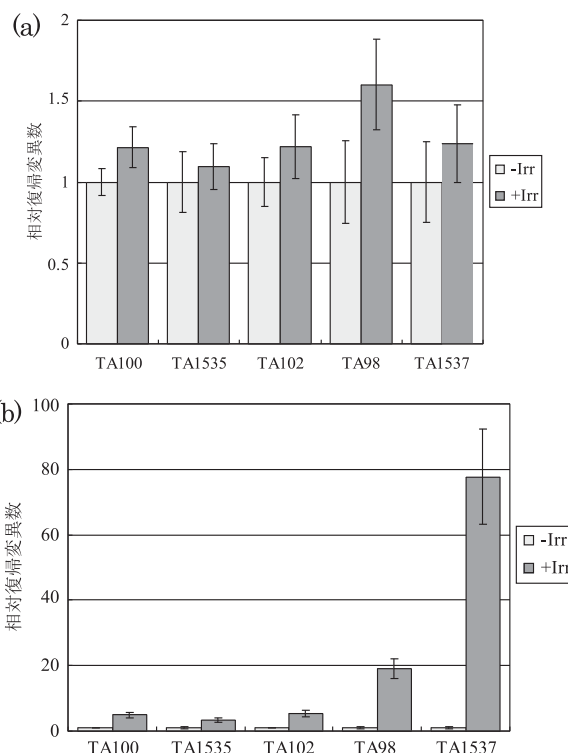


図1 溶媒対照(a)及び陽性対照(b)の背景データまとめ

－Irrは非照射群、＋Irrは光照射群を示す。データは各菌株における－Irrの復帰変異コロニー数を「1」とした時の相対値として表している。

2.3 妥当性評価

表1の試験条件を用いて既知の光遺伝毒性物質である7,12-ジメチルベンゾ[a]アントラセン (DMBA)、エノキサシン及び3,5,4'-トリプロモサリチルアニリドの3物質について光Ames試験を実施し、試験条件の妥当性評価を行いました。その結果、3物質とも再現性良く+Irrでの陽性反応を検出できました。代表例として、DMBAのTA100での検討結果を図2に示します。

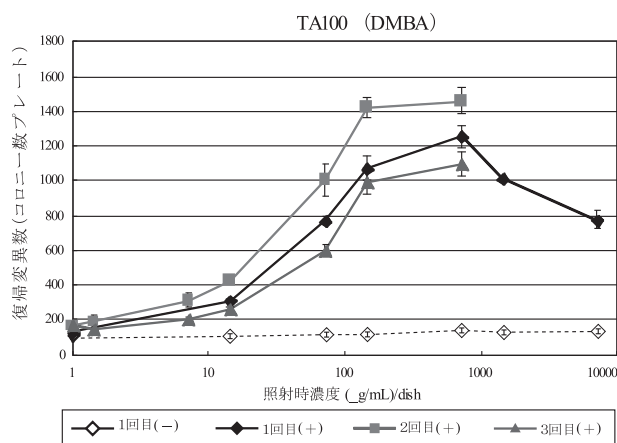


図2 DMBAによる光Ames試験結果 (TA100について)

2.4 判定基準設定

光照射による突然変異誘発能を評価する判定基準はこれまで特に定められておらず、ここで開発した試験法を用いて化学物質の光遺伝毒性を評価するためには、その判定基

準の設定が必要となります。そこで、我々はこれまでに蓄積された多くの背景データの解析から、本機構オリジナルの判定基準を設定しました。

本判定基準では、光照射による復帰突然変異誘発能の増強が陽性と判定された場合を「光陽性」、陰性と判定された場合を「光陰性」と記載することとし、-Irr、+Irrともに陽性の結果が得られた場合は、復帰変異コロニー数が陰性対照値の2倍以上増加した最低用量及び復帰変異コロニーの最大数を用いて結果を判定することとしています（詳細はお問い合わせ下さい）。

3. 今後の予定

今後は、既知の光遺伝毒性物質及び非光遺伝毒性物質を用いた本試験法による光Ames試験を実施し、さらなる背景データの収集により、標準法となり得る試験条件及び光遺伝毒性物質の適切な判定基準の提案を行う予定です。

4. おわりに

本機構では、現在、光毒性物質による影響を評価できる試験法として、既にテストガイドラインが制定されている「光細胞毒性試験」に加え、本稿で紹介しました「細菌を用いる光復帰突然変異試験（光Ames試験）」の実施が可能です。本試験法は、光照射による化学物質の遺伝毒性影響を評価する有効な安全性試験法となっています。また、その他、光遺伝毒性物質に関する試験シリーズの開発にも取り組んでおりますので、是非一度お問い合わせ下さいませよう、よろしくお願いいたします。

臭素系難燃剤の分析

東京事業所環境技術部 川勝健伸

臭素系難燃剤は防燃効果が高く、その汎用性から合成樹脂や繊維等身近な製品に幅広く使用されており、主なものとしてはテトラプロモビスフェノールA (TBBA)、デカプロモジフェニルエーテル (DeBDE)、ヘキサプロモシクロデカン (HBCD) が挙げられます。

一方、臭素系難燃剤の中には毒性やホルモン攪乱作用があるものもあり、ポリ臭素化ビフェニル類 (PBBs) やポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) は近年、EUのRoHS指令等でその使用が規制されており、また、HBCDは高蓄積性・難分解性であることから、国内において化審

法の第一種監視化学物質に指定されています。

このような中、臭素系難燃剤の分析需要も増えてきており、本機構では各種臭素系難燃剤について、製品分析や環境調査を数多く実施してきました。その中で、今回はHBCDの分析について紹介いたします。

HBCD等の臭素系難燃剤の分析は当初、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いて行われてきましたが、臭素化合物は熱分解を起こしやすいこともあり、最近ではHBCDとTBBAについては高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) を用いた分析がより多く行われています。

HBCDについては本機構でもLC/MSを用いた分析法にいち早く取り組み、河川水、底質、魚類、工場排水等の環境試料やポリスチレン、繊維等の製品について分析を行ってきました。

LC/MSによる分析は高分解能GC/MSと同程度の高感度分析が可能であり、試料形態により定量下限は多少異なりますが、水質では $0.01 \mu\text{g/L}$ 、工業製品では 0.1mg/kg 程度まで分析可能です。また、市販の安定同位体を用いることで、非常に精度良く分析することができます。



図1 HBCDの分析方法の流れ

さらにLC/MSで分析を行う場合、HBCDを異性体毎に測定することができる利点があります。ガスクロマトグラフのカラムでは異性体の分離ができず、1本のピークとして現れますが（図2参照）、液体クロマトグラフ（ODSカラム）では α 体、 β 体、 γ 体の3異性体に分けて測定することができます（図3参照）。なお、これらの異性体は水溶解度や分解性、蓄積性等が異なることが知られており、分析結果から得られるHBCDの異性体比率はリスク管理、リスク評価を行ううえでの重要な情報となります。

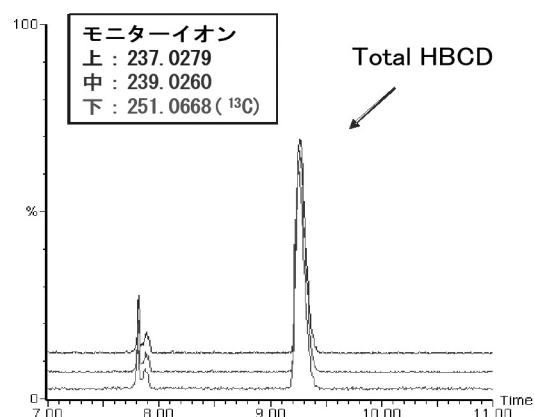


図2 GC/HRMSによるHBCDの分析例



写真 高速液体クロマトグラフ質量分析計

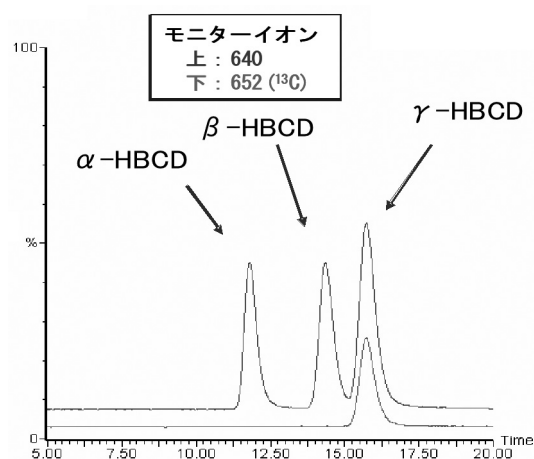


図3 LCMSによるHBCDの分析例

新発売 *L-column2 ODS* の高耐久性

東京事業所クロマト技術部 須藤良久

1. はじめに

本誌No.59において新規高性能カラム *L-column2 ODS* の概要をご紹介いたしました。このカラムは、新たに開発したエンドキャッピング（二次シリル化）法により残存シラノールを徹底的に削減したカラムで、従来のODSカラムに見られない高い性能を誇っています。例えば、中性の移動相下でも塩基性化合物がテーリングしない、配位性化合物の低吸着性及び高耐久性などがあります。さらに、残存シラノールがほとんどないことにより、生体成分などのシラノール基への不可逆的吸着及び堆積によるカラム劣化も防げます。今回はその性能の一つである高耐久性についてご紹介いたします。

ODS充填剤はオクタデシルシリル（ODS）基とシリカゲル表面のシラノールとをシロキサン結合して作られます。このため移動相のpHが酸性の場合、加水分解によりODS基が離脱し、一方、pHが塩基性の場合、シリカゲルが溶解し、カラムを劣化させます。これらのカラム劣化を防ぐには充填剤表面を疎水基で覆い尽くせばよいと考えられます。新規エンドキャッピング法により、より多くの疎水基をシリカゲル表面に導入できますから劣化防止の効果が期待できます。このことの検証を、高度エンドキャッピ

ングをうたっている他社メーカーのODSカラムとの比較により行いましたので報告します。

2. 酸性移動相における耐久性

2.1 試験条件

充填剤はODS（5 μ m）、カラムサイズは4.6 $\times$ 150mmを使用し、移動相2%TFA／（メタノール：水（10：90））、温度90℃、流量1mL/minという過酷な条件下で耐久性試験を実施しました。試験中に一定時間ごとにナフタレン及びピリジンを分析し、その保持係数あるいは理論段数を測定し、これらの成分ピークの保持係数と理論段数から劣化度を評価しました。

2.2 結果

ナフタレンの保持係数の経時変化を図1に示します。ナフタレンの保持係数の減少はODS基の離脱を意味します。また、通液時間0、105、270時間でのクロマトグラムを図2に示します。*L-column ODS*は、他社カラムよりオクタデシルシリル基の安定性が突出していますが、*L-column2 ODS*はそれを上回っています。

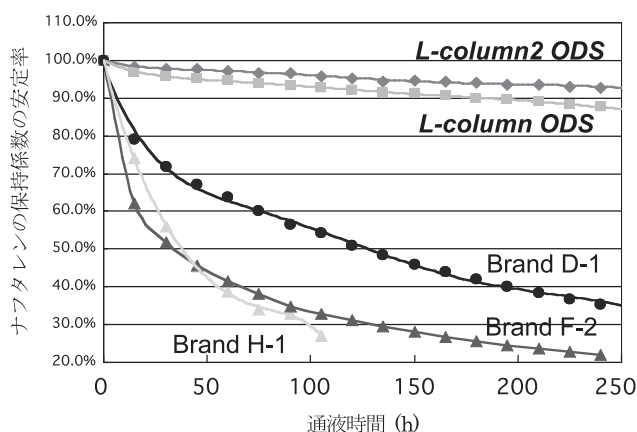


図1 酸性移動相におけるナフタレンの保持係数の変化
【分析条件】 移動相：アセトニトリル／水（60/40）；
温度：40℃；流量：1mL；
試料：ナフタレン

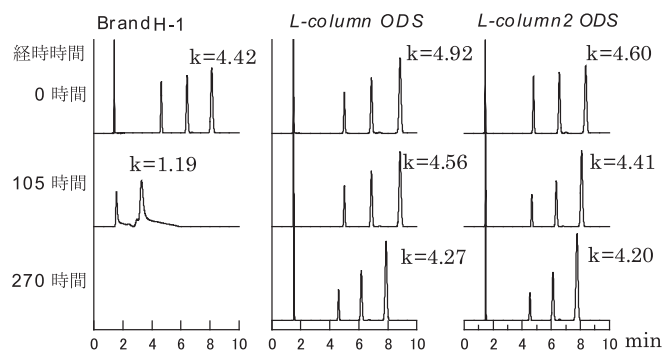


図2 ナフタレンのクロマトグラムの経時変化

【分析条件】 移動相：アセトニトリル／水（60/40）；
温度：40℃；流量：1mL
試料：1)ウラシル2)ベンゼン3)トルエン
4)ナフタレン

一方、ピリジンの理論段数の減少はエンドキャップが離脱してシラノール基が増加したことを意味します。一般にODS基よりエンドキャップの方が離脱しやすいと言われています。図3はL-column2 ODSがほとんど塩基性化合物の吸着の増加がない、すなわちエンドキャップが離脱していないことを示しており、L-column ODSもこれに近い耐久性を示しています。これに対し、他社カラムではエンドキャップが離脱していることが分かります。300時間付近で減少速度が落ちているのは全てのエンドキャップが離脱したものと考えられます。

3. 塩基性移動相における耐久性

3.1 試験条件

充填剤はODS (5 μ m)、カラムサイズは4.6 $\times$ 150mmを使用し、移動相はアセトニトリル/50mM トリエチルアミン水溶液 (10/90)、温度50 $^{\circ}$ C、流量1mL/minという加速

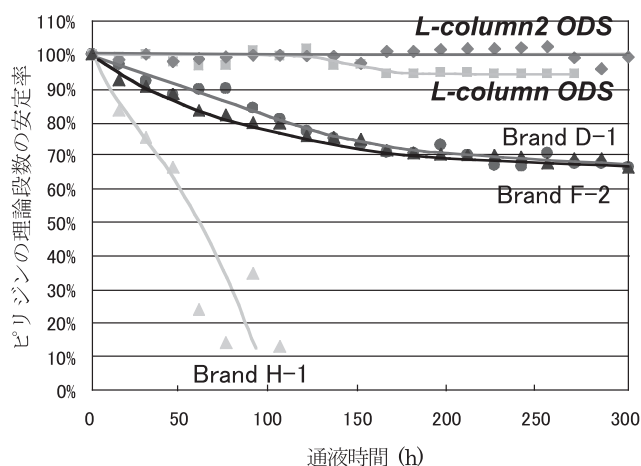


図3 酸性移動相におけるピリジンの理論段数の変化
【分析条件】 移動相：アセトニトリル/25mMリン酸緩衝液 pH7 (30/70)；温度：40 $^{\circ}$ C；流量：1 mL；試料：ピリジン

試験条件で耐久性試験を実施しました。一定時間ごとにナフタレンの理論段数を測定しました。

3.2 結果

ナフタレンの理論段数の減少は、シリカゲルが溶出し、カラム入り口側の充填剤層に空間ができたことを意味します。図4はL-column2 ODSが他のカラムより大幅にシリカゲルの溶出が遅いことを示しています。

4. まとめ

新規エンドキャッピングはシラノールと塩基性化合物との好ましくない相互作用を除去するために開発されましたが、副次的効果が色々あります。今回はL-column2 ODSの驚異的な耐久性についてご紹介しました。耐久性は、カラム選択の際見過ごされがちな項目ですが、長期間使用できることは大変経済的であることを再認識していただきたいと思います。

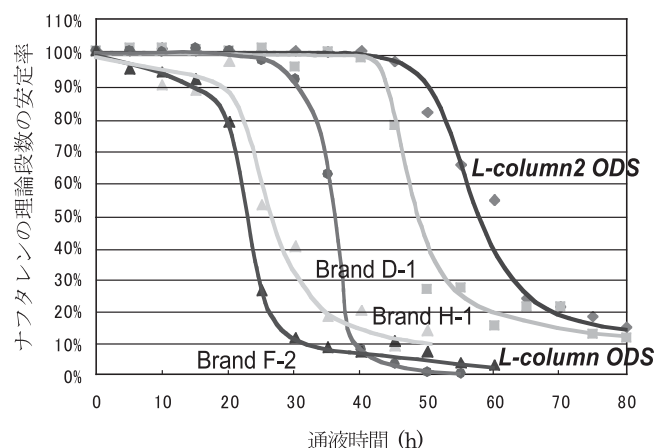


図4 塩基性移動相におけるナフタレンの理論段数の変化
【分析条件】 移動相：アセトニトリル/水 (60/40)；温度：25 $^{\circ}$ C；流量：1 mL；試料：ナフタレン

トピックス

海外出張報告

1. はじめに

2007年10月29日、30日の2日間、APMP/TCQM（アジア太平洋計量計画/物質質量諮問委員会）会議に出席しました。APMPとはアジア・太平洋地域の国家計量標準機関の集まりです。APMP内には、長さ、質量等の技術委員会が存在し、TCQMは標準物質全般をカバーする技術委員会です。会議は、CCQM（物質質量諮問委員会）の各ワーキンググループ会議の報告や、APMP内で行われる地域内国際比較（各国の標準物質調製能力の比較）の進捗状況の報告等が主な内容であり、年1回定期的に開催されます。会場は加盟機関の持ち回りで、今回はNMIA（National Metrology Institute of Australia）の主催でシドニーにあるStandards Australiaにおいて行われ、約30名が出席しました。日本からは、CERIの四角目及び西野、独立行政法人産業技術総合研究所（以下、産総研）の加藤氏が出席しました。次回の会議は2008年11月にジャカルタ（インドネシア）で開催される予定です。

2. CCQM（物質質量諮問委員会）ワーキンググループ会議の報告

CCQM、TCQMともに、標準物質全般を担当する技術委員会ですが、TCQMはアジア太平洋地域、CCQMは全世界を対象としています。TCQMのみ参加する機関も多いため、TCQM会議においてCCQMでの活動の進捗状況が報告されます。

CCQM内には、有機分析、無機分析、ガス分析、電気化学分析、バイオ分析、基幹比較、表面分析の7つのワーキンググループがあります。

各グループでは国際相互承認のための技術データを収集し、参加国の技術能力を明らかにすることを目的に実施される国際比較を実施しています。ガス分析のワーキンググループの会議報告については、前号のCERI NEWSに掲載されておりますので、是非ご覧下さい。

3. TCQM会議の報告

TCQMでは、現在7件の地域国際比較が進行中です。内容は、食品分析、環境分析、ガス分析等です。それらについて、各々進捗状況または結果が報告されました。また、今後の比較対象物質について検討されました。そのうち、CERIが参加したエタノール（窒素希釈）及び二酸化硫黄（窒素希釈）の国際比較（日中韓3か国参加）は、CCQM/GAWGにおいて結果が了承された旨の報告があり、この比較結果の詳細は、BIPM（国際度量衡局）のホームページに掲載される予定です。

(http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB_ApB_search.asp)

4. 所 感

TCQMは標準物質全般を扱うため、標準ガスや標準液に限らない標準物質全体の国際的動きが分かり、普段触れることのない情報を得ることができました。現在、社会問題ともなっている食品分析関連を担当する参加者が多かったようで、地域国際比較の要望がその分野から活発に出されていたのが印象に残りました。

会議はもちろん英語で進められます。ほとんどの参加者にとっては母国語でないためか、各自の訛りが非常に強く、会話のやり取りに苦労しましたが、いい経験になりました。

（東京事業所化学標準部 西野朋恵）

部 門 紹 介

安全性評価技術研究所Ⅱ

安全性評価技術研究所では、内分泌かく乱物質分析法の開発、トキシコゲノミクス・プロテオミクス・バイオインフォマティクス手法の開発、各種in vitro試験法開発を通して生命現象を遺伝子レベル、蛋白レベル、細胞レベルで解析する技術を確立し、化学物質等の安全性研究への応用を試みて参りました。

これまでに安全性評価技術研究所で開発された手法の一部は既に本機構において事業化され、新メニューとして好評をいただいております。今回はその中から、①遺伝子解析による短期発がん性予測手法、②プロテオミクスによるタンパク質-薬物の共有結合体（アダクト）解析、③食肉偽装事件で注目された肉種判別手法の3つの手法について紹介いたします。

1. 短期発がん性予測手法

医薬品の開発や一般化学薬品のリスク評価に欠かせない発がん性情報に関して、簡易で低コストのスクリーニング法の開発が求められています。我々は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構の「高精度・簡易有害性（ハザード）評価システム開発」プロジェクトで得られ

た成果を発展させ、トキシコゲノミクス手法を基にした短期間の発がん性予測手法を開発しました。

研究開発の概要は、まず発がん性が既知の72物質各々をF344ラットに28日間投与し、肝臓における遺伝子発現プロファイルデータを収集しました。そして、統計学的手法により発がん物質の投与で特徴的な発現変動を示す遺伝子を選定し、発がんのメカニズムの違い等を考慮した物質分類毎にサポートベクターマシンの法で予測式を作成しました。最終的に、それら複数の式を組み合わせることで発がん性予測を行う予測システムを構築したことで、高精度な予測が可能となりました。予測式作成に用いた物質の予測率は、肝臓がん物質100%、肝以外を標的とする発がん物質94%、非発がん物質89%という結果でした。

現在は、開発した予測手法（図1）について、発がん性が未知の物質に対する有効性や、毒性汎用系統ラット(SD系、Wister系)への適用可能性を中心に、様々な面から検証作業を進めているところです。本研究の概要についてはホームページ（http://www.cerij.or.jp/0803_carcinogen/index.html）を開設しましたので、是非こちらをご覧ください。

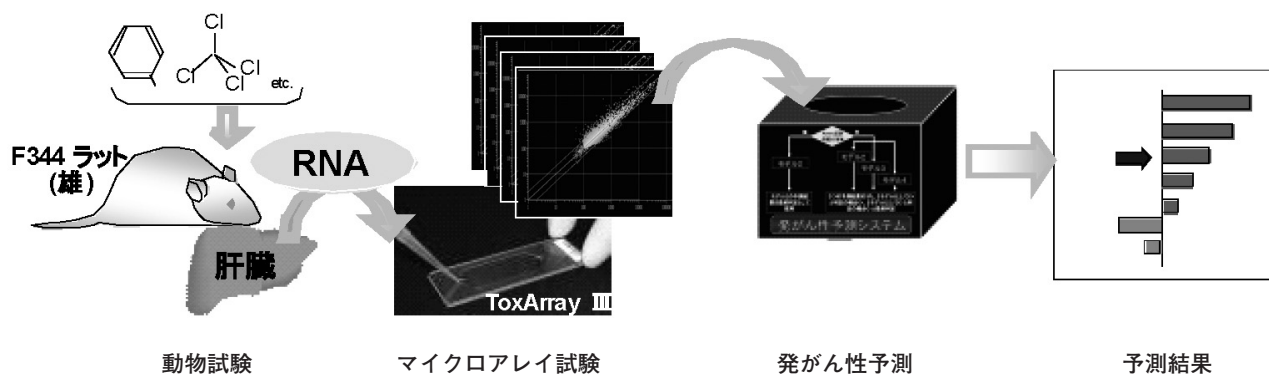


図1 短期発がん性予測手法の流れ

2. 薬物とタンパク質の共有結合体(アダクト)のプロテオーム解析

医薬品として承認されるまで、動物実験及び臨床試験で問題となる毒性発現及び副作用が発見されなかったにも関わらず、上市後に初めて重篤な副作用、薬物毒性が見出さ

れる特異体質性薬物毒性（IDT：Idiosyncratic drug toxicity）と総称される副作用発現の最初のステップとして投与された薬物の反応性代謝物とタンパク質との共有結合体（アダクト）の存在が知られています。CERIでは、放射ラベルされた化学物質（薬物）を動物に投与後、或い

は単離肝細胞とin vitroで反応させた後に細胞内タンパクを、二次元電気泳動を用いて展開し、放射標識されたスポット（タンパク-薬物複合体）を質量分析装置で解析することにより反応性代謝物が共有結合した標的タンパク（アダクト）を同定する試験の提供を開始しました。本機構で開発した手法は蛍光標識と放射標識との二重染色によりアダクト生成量の定量解析することができます。

本機構オリジナルのプロテオーム解析技術である選択的ショットガン法*を適用することによってP450のアイソフォームの一斉同定が可能であることを報告していますが、これを発展させてIDT発現の一因でもあるP450薬物代謝酵素の多型解析にも成功しています。今後、医薬品の開発初期段階からIDTを惹起する可能性のある物質のスクリーニングを可能とすることを目指して更なる開発を進めています。

*試料を前分画処理した後、酵素消化しLC-MS/MS解析する手法

1. ラットおよびヒトの肝ミクロソームや肝細胞とRI (^{14}C)標識体をインキュベート(またはラットへRI 標識体を投与)



2. 二次元電気泳動でタンパク質を分離

画像を取得し付加体を生成したタンパク質を解析する。

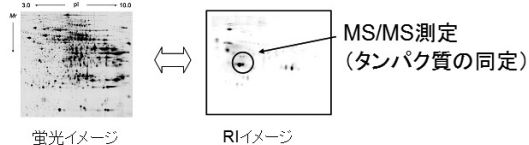


図2 薬物とタンパク質の共有結合体（アダクト）のプロテオーム解析の流れ

3. 肉種判別法

牛ミンチ偽装事件以降、食肉を初めとする食品偽装問題が頻繁に報道され、食の安全・安心について消費者の関心が高まっています。全ての加工食品に対して日本農林規格（JAS）法では原材料名の表示を義務づけていますが、表示肉種及び表示以外の肉種の存在について実際に検査確認することは、消費者の食の安全・安心上、重要な情報となります。当研究所研究第一部ではこれらニーズに応えるべく上記事件発生後速やかに肉種判別手法の技術導入を行い、2007年10月より受託検査を開始しました。

お受けしている肉種判別検査には2つの手法があります。1つ目は古くから用いられている酵素免疫測定法（ELISA法）です。生肉や加工食品（コロッケ、ハンバーグ等）からタンパク質を抽出して、ELISA法（抗原抗体反応と酵素による発色の組み合わせ）により含有する肉種を判別します（下図左）。ウシ、ブタ、トリ（家禽）を検査可能です。2つ目は比較的新しい遺伝子検査法（PCR法）です。こちらは遺伝子（DNA）を抽出して、PCR法（DNA増幅法）によって増幅させたDNAを検出することにより高感度で肉種を判別します（下図右）。ウシ、ブタ、ニワトリ、ヒツジ、ウマ、ヤギを検査可能です。スクリーニングならばどちらか一方、確実な判定が必要な場合は両者を同時に実施することが奨励されています。

本機構は公正中立な第三者機関として、肉種判別検査を信頼性、客観性を持って実施しています。

（安全性評価技術研究所 武吉正博）

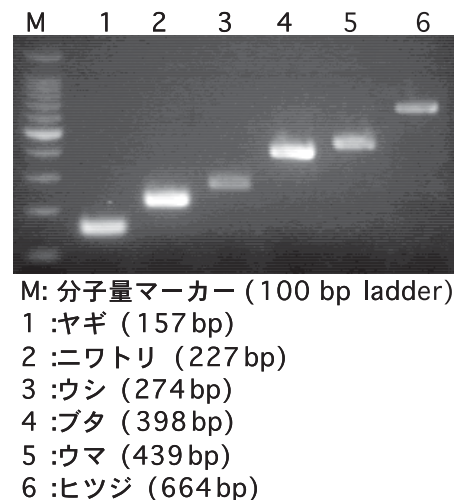
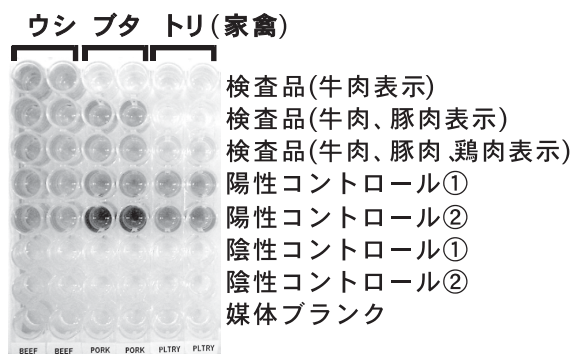


図3 検査結果例（左：酵素免疫測定法（ELISA法）、右：遺伝子検査法（PCR法））

材料・製品の評価技術（4） —ゴム製品の耐オゾン水性評価—

東京事業所高分子技術部 三輪怜史

1. はじめに

近年、新たな水質浄化技術として、オゾン水の利用が注目されています。オゾン水とは、オゾンが溶解した水溶液のことで、オゾンは水中で自己分解し、ヒドロキシルラジカルなどの高い酸化還元電位を有する活性酸素種を生じます¹⁾。その性質から、有機物の分解力が高く、副生成物も水のみという利点があるため、オゾン水を用いた高度浄水処理施設や、病院、家庭用浄水器など多方面で利用が拡大しています²⁾。

一方、オゾン水と接するパッキンやホース類などのゴム製品には材料の劣化、耐久性という点で新たな問題が生じています。オゾン水から発生したヒドロキシルラジカルなどの活性酸素は有機化合物に対して電子移動反応、水素引き抜き反応などが生じることから、オゾンガスによるゴムの劣化とは異なる反応機構を示すと考えられます³⁾。しかし、オゾン水に対するゴムの劣化現象の報告例は皆無に等しく、劣化挙動は明確に示されていないのが現状です。

また、オゾン水使用時、水まわりのゴム製品は水道水中の残留塩素との共存下で使用されますが、EPDM（エチレンプロピレンゴム）やNBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）などは、残留塩素のみの環境においても酸化劣化による様々な不具合を生じます^{4), 5)}。したがって、残留塩素とオゾンが水中に共存する場合、単独の劣化因子より激しい劣化現象が生じる可能性があります。

本稿では、水道用パッキンのゴム材料として広く使用されるEPDMの耐オゾン水及びオゾン・塩素共存水評価について紹介します⁶⁾。

2. 浸せき処理条件

浸せき処理は図1に示す装置を用いて、促進劣化を目的に（1）オゾン水（以下、 O_3 水と記述）、（2）オゾン/塩素共存水（以下、 O_3/Cl_2 水と記述）、（3）塩素水の3条件で10日間浸せき処理を行いました。

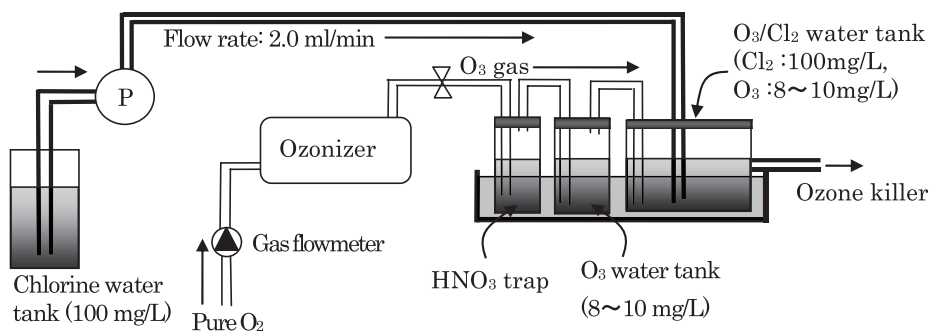


図1 劣化促進処理装置

3. 結果と考察

まず、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水、塩素水浸せき処理後のEPDMの表面状態を観察しました。塩素水浸漬せき後は未浸せき品とほとんど差異が認められないのに対し、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後では表面が荒れ、粘着状物質が認められました。通常、EPDMはオゾンガス雰囲気下において、強い耐久性を示し、クラック発生等の著しい外観変化は示しません。したがって、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水中では、オゾンガス中とは異なる反応が生じていると考えられます。

続いて、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水、塩素水浸せき後のEPDM表面の化学構造の変化を調べるため、FT-IR測定を行いました。図2にEPDM表面のFT-IRスペクトルを示します。 O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後試料のIRスペクトルは類似しており、酸化反応により生じるヒドロキシル基、カルボニル基、 $C=C$ 結合の強い吸収が認められます。一方、塩素水浸せきによって生じた官能基の吸収強度は O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後よりも弱いことから、水中オゾン存在下では酸化反応の進行が速いことが明らかです。

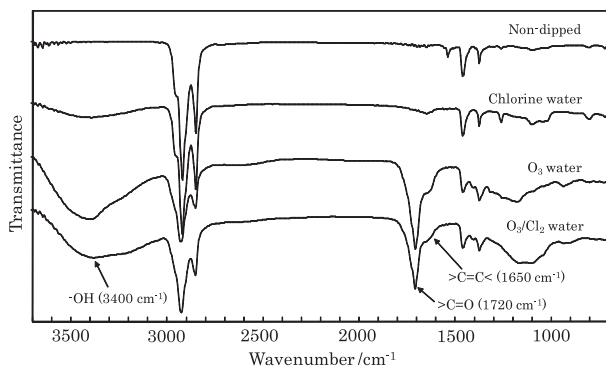


図2 EPDM表面のFT-IRスペクトル

また、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後のEPDM表面に粘着状物質が表れることから、EPDM分子鎖が分解していると考えられます。そこで、EPDMの O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後試料と未浸せき品についてTHF（テトラヒドロフラン）による抽出を行い、THF中の低分子量成分の有無についてGPC測定により検討しました。図3に示すように O_3 水、 O_3/Cl_2 水浸せき後ゴムのTHF抽出物からは 10^3 - 10^4 の分子量成分が検出されました。通常、EPDMはTHFに対し、配合剤以外は不溶であることから、溶出した高分子成分は水中オゾンとの反応により生成したEPDMの分解生成物であると考えられます。したがって、 O_3 水、 O_3/Cl_2 水中のEPDMは酸化反応によるポリマー分解が生じていることが明らかとなりました。また、 O_3/Cl_2 水浸せき後は O_3 水浸せき後よりも分子量分布曲線における溶出成分の検出強度が上昇、つまり分解生成物が多いことから、 O_3 水中に塩素が共存することによりEPDMの酸化劣化が加速することが判明しました。

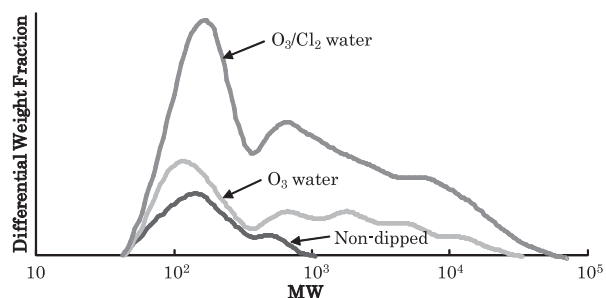


図3 EPDMのTHF抽出物の分子量分布曲線

水中オゾン存在下に塩素が共存することで、EPDMの劣化にどのように寄与するか検討するため、 O_3/Cl_2 水浸せき後と塩素水浸せき後のゴム断面の表面から内部への塩素浸透分布状態をEPMA線分析により比較しました。塩素水中のEPDMはポリマーと塩素が結合し、酸化劣化が進行するため、ゴム内部への塩素浸透深さが劣化度合いと相関すると考えられます。図4に示すように、塩素水単独下ではゴム表面から約30 μm まで塩素が浸透しているのに対し、 O_3/Cl_2 水では表面から約50 μm と、塩素水単独下よりも深く塩素が浸透しています。また、 O_3/Cl_2 水浸せき後では塩素の浸透深さと同距離程度の深さまで炭素が減少しています。以上の結果から、 O_3/Cl_2 水中におけるEPDMの劣化機構は以下の内容が想定されます。

- 1) EPDM分子鎖が活性酸素種により分解、親水化され、水分子がゴム内部へ浸透しやすくなり、塩素がより深く拡散し激しい劣化を招いた。
- 2) 最初に強力な酸化力を有する活性酸素種とEPDM分子鎖の反応が生じ、EPDM分子鎖がラジカル種などの活性化状態を形成したことで、塩素との酸化反応が塩素単独よりも容易に進行した。

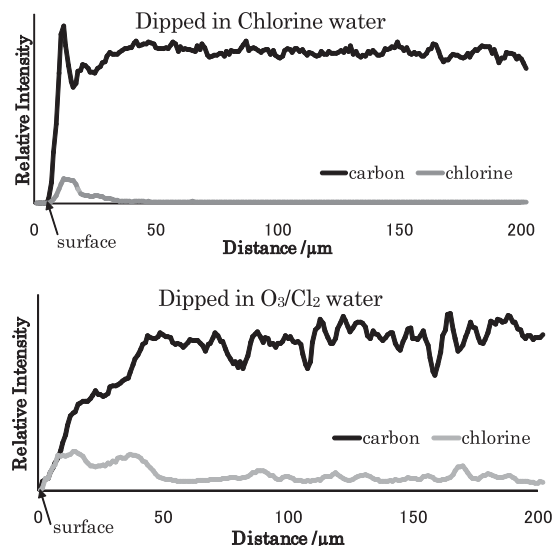


図4 EPDM表面から内部への元素分布状態（C、Clのみ）

4. まとめ

O_3 水及び O_3/Cl_2 水存在下におけるEPDMは、塩素存在下のみより極めて短期間で劣化が生じており、EPDMはヒドロキシル基やカルボニル基などが生成する酸化分解反応による低分子化が進行していることが確認されました。また、 O_3/Cl_2 水中では O_3 水単独下よりもゴムの劣化が速く進行することが明らかとなりました。本稿の結果より、一般的に耐オゾン性に優れたゴムにおいても、 O_3 水中では劣化の挙動が異なり、多くの場合は激しい劣化を示すため、 O_3 水中で使用するゴム材料を検討する場合、 O_3 水処理と劣化評価による耐オゾン水性試験を行う必要があります。また、 O_3 水単独と、オゾン・塩素共存水中でもゴムの劣化挙動に著しい違いがあることから、水道水にオゾンを溶解させて作成した O_3 水を用いる場合などは、水中オゾン濃度だけでなく残留塩素の存在も考慮して評価試験を行わなければなりません。

参考文献

- 1) Weiss, J.; *Trans. Faraday Soc.*, 31, 668 (1935)
- 2) 宗宮功：オゾンハンドブック、特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編、サンユー書房、14章（2004）
- 3) Hoigné, J.; *Water Science & Technology*, 35 (4), 1 (1997)
- 4) 吉川治彦、中村勉、百武健一郎、小林智子、植田新二、宮川龍次、大武義人：日本ゴム協会誌、75、313 (2002)
- 5) 光橋義陽、畠山潤、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌、77、301 (2004)
- 6) 三輪怜史、近藤寛朗、隠塚裕之、大武義人：日本ゴム協会誌、81、14 (2008)

お知らせ

第13回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内

第13回本機構研究発表会を次のとおり開催することになりました。
お忙しい折とは存じますが、是非参加をご検討いただきたく、ご案内いたします。

主催：財団法人化学物質評価研究機構

後援：経済産業省

開催日時：平成20年6月6日（金）13時00分から

開催場所：経団連会館14階「経団連ホール」（東京都千代田区大手町1-9-4）

参加費：無料（資料付）

プログラム：

- | | | |
|-------------|---|---------------------------|
| 13:00 | 開会挨拶 | 理事長 近藤 雅臣 |
| 13:05 | 基調講演 化学物質管理政策の動向と今後の方向性 | 経済産業省製造産業局化学物質安全室長 森田 弘一氏 |
| 13:35 | 研究発表1 水溶解度が極めて低い化学物質の濃縮性の評価 | 久留米事業所 屋形 直明 |
| 14:00 | 研究発表2 カテゴリーアプローチを活用したQSAR手法の開発とREACH要求データへの適用の課題 | 安全性評価技術研究所 赤堀 有美 |
| 14:25 | 研究発表3 トキシコゲノミクスによる化学物質の毒性予測 | 安全性評価技術研究所 齋藤 文代 |
| 14:50 | 研究発表4 過酸化物質架橋エチレンプロピレンゴムにおける残存過酸化物質が劣化に及ぼす影響の検討 | 東京事業所 仲山 和海 |
| 15:15 | 休憩 | |
| 15:30 | 平成20年度CERI公募型研究助成授与式 | |
| 15:40 | 成果発表1 珪藻タンパク質のプロテオーム解析を用いた除草剤の有害性評価 | 九州大学 島崎 洋平氏 |
| 16:00 | 成果発表2 ナノマトリクス分散エラストマーの創製による天然ゴムの改質 | 長岡技術科学大学 山本 祥正氏 |
| 16:20 | 技術報告 1) PPCPs（医薬品及びパーソナルケア製品由来化学物質）の環境モニタリングと魚類長期毒性試験 | 化学物質安全部門 関 雅範 |
| | 2) 新規燃焼特性評価装置「コーンカロリメータ」の紹介 | 高分子技術部門 隠塚 裕之 |
| | 3) 工業製品中のPFOS及びPFOS類縁化合物の迅速分析方法 | 環境技術部門 和田 丈晴 |
| | 4) 信頼性の高い標準ガスを用いた各種発生ガス装置の性能試験 | 化学標準部門 丸山 正暁 |
| | 5) 次世代HPLC カラム L-column2 ODSの開発 | クロマト技術部門 須藤 良久 |
| | 6) 欧州新化学品規則REACH（CMRを中心に） | 安全性評価技術研究所 川原 和三 |
| 17:20 | 閉会 | |
| 17:30～19:00 | 懇親会 | |

お申し込み：同封の申込書に、必要事項をご記入の上、返信用封筒でお申し込み下さい。切手は不要です。
また、本機構ホームページ上からもお申し込みができます。

申込締切：平成20年5月23日（金）

各事業所連絡先

●東京事業所

Tel：0480-37-2601 Fax：0480-37-2521
（高分子、環境、標準、クロマト、評価研）

●名古屋事業所

Tel：052-761-1185 Fax：052-762-6055

●大阪事業所

Tel：06-6744-2022 Fax：06-6744-2052

●化学物質安全センター

Tel：03-5804-6134 Fax：03-5804-6140

●久留米事業所

Tel：0942-34-1500 Fax：0942-39-6804

●日田事業所

Tel：0973-24-7211 Fax：0973-23-9800

●安全性評価技術研究所

Tel：03-5804-6135 Fax：03-5804-6139

編集後記

第61号春季号をお届けいたします。
巻頭言は、「チームゲーム（野球）の解析と評価」について、久留米工業高等専門学校産学連携コーディネータ 藤 道治様から頂戴いたしました。誠にありがとうございました。
本機構では、第13回化学物質評価研究機構研究発表会を開催することになりました。昨年度CERI公募型研究助成に採用されました研究成果も発表していただきます。お忙しい折とは存じますが、多くの方々のご参加をお待ち申し上げます。
（企画部 渡邊美保里）

<http://www.cerij.or.jp>

CERI NEWS

発行日 平成20年4月

編集発行 財団法人化学物質評価研究機構 企画部

〒112-0004 東京都文京区後楽1-4-25 日教販ビル7F

Tel:03-5804-6132 Fax:03-5804-6139 mailto:cerinews@ceri.jp