

CONTENTS

● 巻頭言

水素エネルギー社会の確立のために

国立大学法人九州大学大学院工学研究院機械工学部門 教授 西村 伸

● 業務紹介

バイオ医薬品事業への取組

WET手法を用いた新たな排水管理法

ダウンサイズ*in vitro*小核試験

高分子材料のポアソン比測定

様々なニーズに対応した臭素酸イオンの測定

● 技術情報

オゾン水中におけるフッ素ゴムの劣化挙動と解析

● 本機構の活動から

平成25年度CERI公募型研究助成

● お知らせ

平成25年度寄付講座

第18回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内

● 編集後記

水素エネルギー社会の確立のために

国立大学法人九州大学大学院工学研究院機械工学部門 教授 西村 伸



地球温暖化や化石燃料の枯渇に伴う環境・エネルギー問題を解決する有力な手段として、水素エネルギーを利用した社会システムが注目されている。このように述べると、水素エネルギーが化石燃料などのエネルギー資源の枯渇を補う新しいエネルギー資源のように感じられる方も多いと思われる。ご承知の通り、水素は海洋に多量に存在する水分子を構成する元素であるため元素としての資源量は多い。しかしながら、エネルギーとして使用可能な水素分子 (H_2) としては天然ガス中にわずかに含まれる程度であり、大気中の濃度も 1ppm 以下である。このため、地球上にはエネルギー資源として天然に存在しない。

水素エネルギーは電気と同じ二次エネルギーであり、化石燃料や自然エネルギーなどの一次エネルギーを需要家に輸送、供給するための手段の一つである。すなわち水素分子をエネルギーキャリアとして使用するシステムが水素エネルギーシステムの本質である。水素エネルギーは水素分子という物質としてエネルギーを取り扱えることから電気と異なる輸送、貯蔵の特性を持っている。それぞれの特徴を生かすことにより、限られた化石燃料のさらなる有効利用を図ることができる。

このような背景のもと、(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) では「燃料電池・水素技術開発ロードマップ」を策定し、産官学の力を結集して燃料電池や水素の製造、輸送、貯蔵機器の研究開発が進められている。筆者も 2006 ~ 2012 年度に推進された「水素先端科学基礎研究事業」に参画し、高圧水素容器や充填機器のシール材料としてのゴム材料の研究開発を進めている。多くの方々のご協力を得て、高圧水素によるゴム材料の破壊現象やシール特性への影響、シール材の寿命に関する知見が得られている。特に、高圧ガスシール用のゴム製 O リングについて、素材のゴムの水素影響への知見に加え、O リングとして使用する際の溝の設計についても特有の課題が明らかになってきている。

これまで O リングはそのシールの対象や圧力などの条件により規格化されており、規格を満足するものを用いれば十分であると言うことが機器メーカーと O リングメーカーの間で共通の認識を持つことができているため問題はなかったが、90MPa に近い高圧水素ガスをシールする O リングに対しては現段階では規格もなく、共通の認識もないまま開発が進められている状況である。機器メーカーでの設計の立場からすれば、O リングに求められる特性は極めてシンプルで、「十分なシール性、長寿命、低価格」の三点である。

水素機器、あるいはそれらを搭載した燃料電池自動車や水素ステーションの実用化を進めるためには機器メーカー、O リングメーカーが情報交換を進め、高圧水素をシールすると言う課題を共有し、開発を進めて行く必要があると考えている。最終的には高圧水素シールとして使用材料や特性、溝の設計に関する要件を規格化することにより、高圧水素シール用 O リングも「一般的な O リング」の仲間入りを果たすことができる。水素エネルギー社会実現のためには、機器メーカーと部材メーカー、さらには素材メーカーの連携が求められている。情報交換を進め、規格化を実現する際に、機器メーカーや部材メーカー、素材メーカーの間の中立的な立場で様々な情報や知見を持つ CERI の果たす役割は大きい。

業務紹介

バイオ医薬品事業への取組

安全性評価技術研究所 前田 洋祐

1. はじめに

近年、バイオ医薬品の売上が世界規模で伸びており、2015年頃から特許切れを迎えるバイオ医薬品（先発品）の後発品（通称バイオ後続品）開発も本格化しています。国内では、既に発売されている成長ホルモン製剤ソマトロビンや腎性貧血薬エリスロポエチンに続き、昨年末にがん化学療法に伴う好中球減少症治療薬フィルグラスチム（顆粒球コロニー刺激因子：G-CSF）が国内3番目となるバイオ後続品の承認を受けました。

バイオ医薬品の中でも、抗体医薬品の需要は大きく、2011年の世界における医薬品売上高のトップ15の1/3は抗体医薬品であり、乳がん治療薬のハーセプチンや関節リウマチ治療薬のレミケード等の後続品の開発も活発化しています。

抗体医薬品はがん細胞等の標的細胞（ターゲット）に結合し、免疫細胞（エフェクター）が標的細胞を効率的に殺傷する抗体依存性細胞傷害（Antibody-Dependent Cellular Cytotoxicity: ADCC）活性を誘導することが主要な薬効ですが、他にも補体系を活性化して標的細胞を殺傷する補体依存性細胞傷害（Complement-Dependent Cytotoxicity: CDC）活性、抗体が成長因子や炎症因子等あるいはそれらの受容体に結合し、細胞の増殖あるいは傷害活性を抑制する中和活性等があります。

本機構ではこれらの薬効全ての測定系を取り揃えていますので、実施例をご紹介します。

2. 抗体医薬品の生物活性測定試験 – 実施例

図1に乳がんの抗体医薬品（抗Her2抗体）のADCC活性の測定例を示しています。この結果から抗体濃度依存的に細胞傷害活性が増加しているのが分かります。また、図2に悪性リンパ腫の抗体医薬品（抗CD20抗体）のCDC活性の測定例を示しています。抗CD20抗体及び非働化していない血清を使用した条件でのみ細胞傷害活性が見られ、CDC活性を確認できています。これらの活性の測定に関しては、ターゲットを放射性同位体（RI： ^{51}Cr 、 ^3H 等）で標識し、ターゲット死滅時に遊離するRIを、ガンマカウンター（図3）等を用いて測定する方法、及びターゲット死滅時に遊離する乳酸脱水素酵素（LDH）を、プレートリーダー（図3）を用いて測定する方法等がありますが、本機構ではそれらの全てに対応しています。図4には関節リウマチの抗体医薬品（抗TNF- α 抗体）の中和活性の測定結果を示しています。抗体無添加の場合、TNF- α の細胞傷害活性により細胞は増殖しませんが、抗体添加の場合、TNF- α の細胞傷害活性が中和され、細胞が増殖しました。このLogistics式から抗体の50%有効濃度（EC50値）を算出し、中和活性の評価が可能です。

Her2 : 細胞の増殖にかかわるタンパク質。過剰発現や活性化で細胞の増殖や悪性化に関わるとされている。

CD20 : 白血球の一種であるBリンパ球の表面に発現しているタンパク質。B細胞性の悪性リンパ腫の大多数に存在する。

TNF- α : 腫瘍壊死因子の一種。主にマクロファージにより産生され、固形がんに対して出血性の壊死を生じさせるサイトカイン。

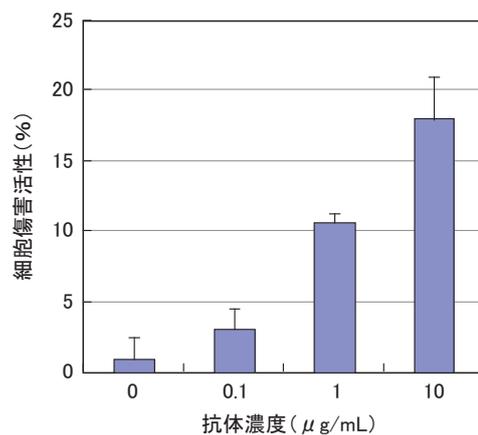


図 1 ADCC 活性実施例

ADCC 活性：測定法に応じてターゲットを標識し、抗体と反応させ、エフェクターを添加・培養後、死細胞の割合を測定する。

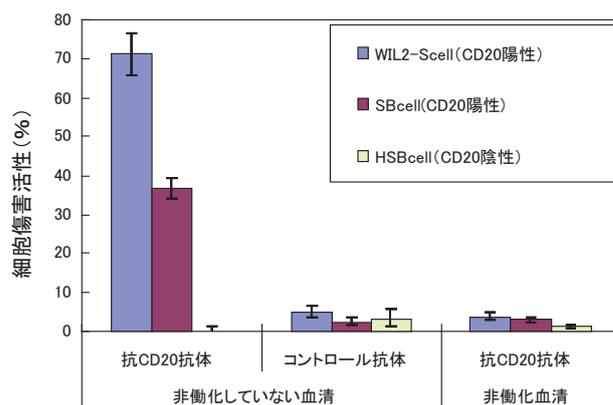


図 2 CDC 活性実施例

CDC 活性：測定法に応じてターゲットを標識し、抗体と血清（無処理及び非働化）を添加・培養後、死細胞の割合を測定する。



図 3 γ線を測定するガンマカウンター（左）、吸光度、時間分解蛍光、化学発光を測定するプレートリーダー（右）

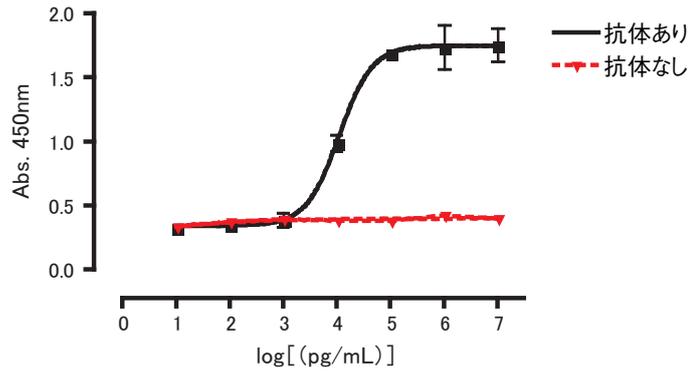


図4 抗 TNF- α 抗体の中和活性

中和活性：TNF- α 高感受性の細胞を播種し、抗体と TNF- α を添加・培養後、細胞数に応じて発色する WST-8 を加え吸光度を測定する。Logistics 式を用いて EC50 を算出する。

3. まとめ

本機構では、抗体医薬品の薬効（ADCC 活性、CDC 活性、中和活性）に関して測定系を取り揃えており、これらの技術は先発品との生物活性の同等性 / 同質性の確認に利用可能です。また、抗体に対する受容体を安定的に発現させた不死化ナチュラルキラー細胞の開発にも取り組んでおり、再現性の高い ADCC 活性データを提供することが可能になります。この他にも本機構では測定系の開発からバリデーションまで受託体制を整えており、豊富な知識と経験、確かな技術力でバイオ医薬品の後続品開発を強力にサポートいたします。是非お問合せください。

ナチュラルキラー細胞：自然免疫の主要因子として働く細胞傷害性リンパ球の一種。

WET 手法を用いた新たな排水管理法

久留米事業所 関 雅範

1. はじめに

我が国の工場及び事業場から公共用水域に排出される排水に関しては、国民の健康の保護と生活環境の保全を目的として、水質汚濁防止法による規制が行われており、COD (BOD)、カドミウム、ヒ素などの特定の項目について排水基準が設定されています。その一方で、実際の排水には、排水基準が設定されていない化学物質や、多種多様な化学物質が検出された事例もあり、環境中の生物に及ぼす影響が懸念されています。

そこで、環境省では、平成 21 年度から新たな取組として「Whole Effluent Toxicity (WET) 手法を活用した排水規制手法検討調査」を開始しています。現在、本事業は「生物応答を利用した水環境管理手法の推進」に名称が変更されていますが、既に WET 手法という呼称が定着しつつあるため、ここでは WET 手法としてご紹介します。WET 手法とは、既に米国やカナダ等で取り入れられている排水規制の一つであり、排水に含まれる化学物質の影響を、水生生物の毒性影響（生物応答）により総体として評価するものです。環境省は、本事業において「生物応答を利用した水環境管理手法の制度・運用分科会」を立ち上げ、排水管理における現行制度の問題点等を検討するとともに、「排水（環境水）管理のバイオアッセイ技術検討分科会」において、サンプリング、排水の取扱い、毒性試験の実施等に関するマニュアルの検討を行っています。

2. 毒性試験のご紹介

WET手法では、生態系を構成する生産者（藻類）、一次消費者（動物プランクトン）、二次消費者（魚類）から選定された試験生物を用いた毒性試験が行われます。個々の試験について以下にご紹介します。

2.1 藻類生長阻害試験

対数増殖期のムレミカヅキモ (*Pseudokirchneriella subcapitata*) 等の単細胞緑藻類を、排水を含む試験液に72時間ばく露し、生長速度に及ぼす影響を調べます。



ムレミカヅキモ

2.2 ミジンコ繁殖試験

生後24時間以内のニセネコゼミジンコ (*Ceriodaphnia dubia*) を、排水を含む試験液に8日間ばく露し、親の死亡並びに次世代の産仔数に及ぼす影響を調べます。試験期間中は週に3回試験液の交換を行います。



ニセネコゼミジンコ

2.3 魚類胚・仔魚期短期毒性試験

ゼブラフィッシュ (*Danio rerio*) 等の魚類の受精卵を、排水を含む試験液に胚期からふ化後の卵黄吸収完了の直前の仔魚まで約10日間ばく露し、ふ化率や生残率に及ぼす影響を調べます。試験期間中は少なくとも48時間ごとに試験液の交換を行います。

これらの試験を実施し、各試験のエンドポイントについて対照区と比較して統計学的に有意な低下が認められた最も低い試験濃度を最小作用濃度 (LOEC)、影響が認められなかった最も高い試験濃度を最大無影響濃度 (NOEC) と評価します。



ゼブラフィッシュ

3. 排水の毒性削減

米国のWET手法による排水管理では、毒性値が基準を超えた際に、排水の毒性を削減する毒性削減評価 (Toxicity Reduction Evaluation: TRE) が求められます。TREでは、施設の性能に関する評価や、排水中の毒性を特定するための毒性同定評価 (Toxicity Identification Evaluation: TIE)、毒性発生源の評価、毒性削減方法の評価など、段階的に一連の評価を実施します。今後、我が国においてWET手法が導入された場合、排水の毒性削減に関して、このTRE / TIE手法が大きな役割を果たすものと考えられます。

4. おわりに

近年、企業の社会的責任 (CSR) として生物多様性への配慮や環境負荷の低減に取り組む企業が増えつつあり、WET手法による排水管理に対する企業の関心が高まっています。

本機構は、GLP適合を受けた試験施設を有しており、化審法や農薬取締法に基づく毒性試験について多くの経験を有しています。WET手法を用いた新たな排水管理法においても質の高い試験を実施するとともに、様々なご要望に対応いたします。

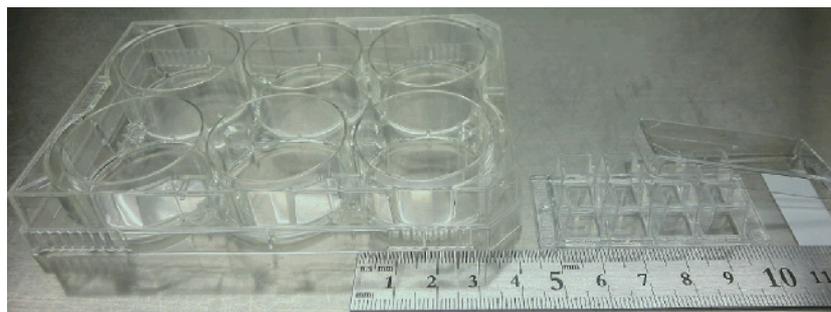
ダウンサイズ *in vitro* 小核試験

日田事業所 中田 紗由里

1. はじめに

in vitro 小核試験は、医薬品の毒性評価において非常に重要な発がん性をスクリーニングする試験法です。2010年にOECDでテストガイドライン (TG) 化 (OECD TG487) され、2011年に遺伝毒性に関するICH (日米EU医薬品規制調和国際会議) ガイドライン S2 (R1) に標準バッテリーの試験の一つとして盛り込まれるなど、試験の重要性はより一層増えています。

効率的な医薬品開発を行うためには、より早い開発段階で候補物質の毒性情報を入手し、開発の継続、



従来法

ダウンサイズ法

図1 従来法及びダウンサイズ法で使用する培養容器 (現物比)

あるいは中止の判断を行うことが求められます。しかし、ガイドライン準拠試験は多量のサンプルを必要とするため、開発初期段階における多数の候補物質の評価に本試験を適用することは難しく、より少量のサンプルで実施可能なスクリーニング試験法が求められるようになってきました。

そこで本機構では、培養スケールの小型化 (図1) と細胞毒性評価手法及び標本作製方法に工夫を重ねて、実験1回当たりに必要なサンプル量を削減した簡易 *in vitro* 小核試験、すなわち「ダウンサイズ *in vitro* 小核試験」を構築しましたので、ご紹介します。これにより、申請用 GLP 適合試験 (従来法) の約 1/10 のサンプル量で小核の検出が可能となります。

2. 試験法の概要

2.1 ダウンサイズ *in vitro* 小核試験の概要

現在、適用可能な細胞種は CHL/IU 細胞 (チャイニーズハムスター肺由来の繊維芽細胞) 及び TK6 細胞 (ヒトリンパ芽球細胞) です (表1)。いずれの細胞種を用いた場合でも、実験1回当たりの最大サンプル量が、従来法と比較して非常に少量で小核の検出が可能となりました (図2)。さらに、納期は1か月と迅速な対応が可能です。

ダウンサイズ *in vitro* 小核試験により得られた毒性情報を基に、候補物質の開発の継続、中止の判断や GLP 適合試験を実施する物質の優先順位付け等、開発初期段階での物質選定にご利用いただけます。

表1 *in vitro* 小核試験における実験1回当たりの最大サンプル量と納期

試験法	CHL/IU 細胞		TK6 細胞		納期
	OECD	新 ICH	OECD	新 ICH	
従来法	500 mg	50 mg	500 mg	50 mg	3 か月
ダウンサイズ法	60 mg	6 mg	30 mg	3 mg	1 か月

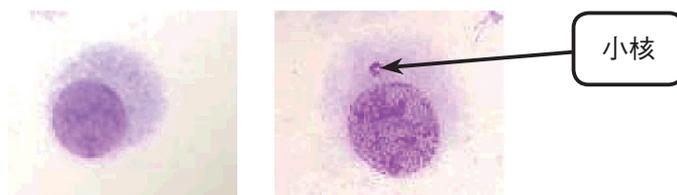


図2 CHL/IU細胞を用いたダウンサイズ法において、実際に観察された細胞例
(左：蒸留水処理、右：マイトマイシンC処理)

2.2 検出性能

4種類の化合物（マイトマイシンC（構造異常誘発物質）、1,3-ジヒドロキシベンゼン、キシレンスルホン酸ナトリウム（いずれも弱い陽性物質）、D-マンニトール（陰性物質））を用いて、通常のスケールで実施する従来法とダウンサイズ法の検出性能の比較を行いました（表2）。その結果、CHL/IU細胞及びTK6細胞ともに、いずれの化合物についても従来法とダウンサイズ法で同等の作用が確認されました。キシレンスルホン酸ナトリウムは細胞種間で判定結果が異なっていますが、元来非常に弱い陽性物質であり、一般的に必ずしも陽性として検出されるものではないことから、細胞の感受性の違いに起因するものと考えられます。さらに、異数性誘発物質について、従来法及びダウンサイズ法のいずれにおいても、化合物の作用を検出できています。以上の結果から、ダウンサイズ法は従来法と同等の検出性能を有していることがわかります。

表2 各試験系の検出性能の比較

	CHL/IU細胞		TK6細胞	
	従来法	ダウンサイズ法	従来法	ダウンサイズ法
マイトマイシンC	+	+	+	+
1,3-ジヒドロキシベンゼン	+	±	±	+
キシレンスルホン酸ナトリウム	±	+	-	-
D-マンニトール	-	-	-	-

+：陽性、±：擬陽性、-：陰性

3. おわりに

ダウンサイズ *in vitro* 小核試験を用いることにより、少量のサンプルで、短期間かつ安価に化学物質の発がん性をスクリーニングすることができます。

本機構では、ダウンサイズ *in vitro* 小核試験のほか、Ames試験、哺乳類培養細胞を用いる染色体異常試験及び小核試験、初代ヒトリンパ球を用いる染色体異常試験、げっ歯類を用いる小核試験、コメットアッセイ等の遺伝毒性試験を実施しています。皆様のご要望に応じた試験設計をご提案するとともに、アフターサービスも更に充実させてまいります。何かお困りの点がございましたら、お気軽にご相談ください。

高分子材料のポアソン比測定

東京事業所高分子技術部 百武 健一郎

1. はじめに

ゴムやプラスチック製品は外力に対して柔軟性を有することが特徴ですが、製品形状によっては、ある箇所に変形が集中し、破損につながることもあります。そのため、プラスチック成形品の最適形状設計を目的として、FEM (Finite Element Method: 有限要素法) 等の微小変形解析シミュレーションを用いた応力解析が広く行われています。この解析の際に必要な基本パラメーターの一つにポアソン比があります。

ポアソン比は、引張若しくは圧縮方向の縦方向ひずみに対する、それと直角な横方向のひずみの比をいい、右図中の式で定義されます。一般的に、プラスチック材料のポアソン比は0.3～0.4、ゴム材料のポアソン比は0.4～0.49の範囲にあります。

測定方法は、接触方式及び非接触方式の二方式があり、前者はひずみゲージ計、後者は光学式ひずみ計に代表されます。本稿では、これらの測定方法について紹介します。

2. ポアソン比の測定

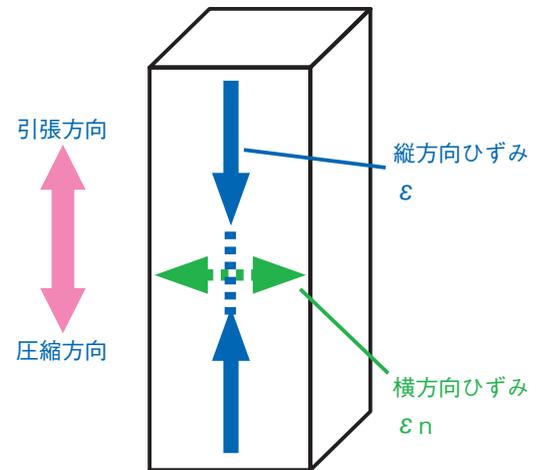
2.1 ひずみゲージ計法

ひずみゲージは細いワイヤが台紙に貼り付けられたもので、この台紙を試験片に接着剤などで貼り付けます(図2)。試験片が引張応力を受けるとワイヤは伸び、それによってワイヤの電気抵抗が変化します。この電気抵抗の変化をデータログで読み取り、ワイヤの電気抵抗-ひずみの関係から試験片に生じたひずみを測定します。本方法は現在よく行われますが、ゲージを貼り付ける接着剤の弾性が影響するため、フィルム状の試験片には適用できません。

2.2 光学式ひずみ計法

試験片上の指標となるマーカーを CCD カメラで自動追尾し、変位を直接読み取るものです。光学式ひずみ計では、万能試験機に恒温槽を取り付けた場合でも恒温槽の窓からマーカーを追尾できるため、低温や高温雰囲気中のポアソン比が測定可能です。測定に用いる試験片は、ロードセルの荷重検知の許容範囲内に収めるため、例えば JIS K 6251 のダンベル状 1 号形など、応力がかかる試験片を用います。

マーカーには試験片に貼り付けるシール方式とマーカー用

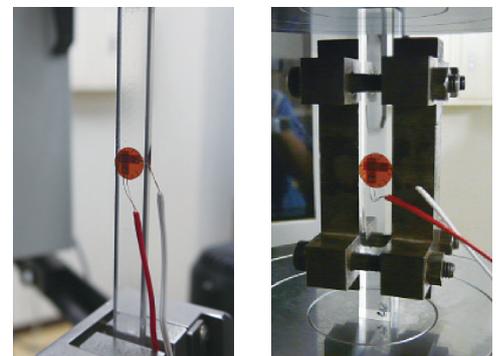


$$\mu_n = \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon} \quad \mu_n : \text{ポアソン比}$$

ε_n : 横方向のひずみ

ε : 縦方向のひずみ

図1 ポアソン比の定義



引張モード

圧縮モード

図2 ひずみゲージ計

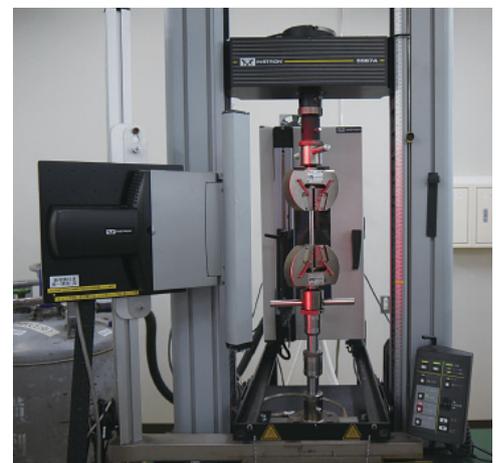


図3 光学式ひずみ計

インクでペイントする方式があり、シール方式とペイント方式を比べた時のペイント方式の利点は、シール方式のように試験中に剥がれ落ちる場合がないことです。そして、貼り付けるための接着剤を使用しないためフィルムにも適用可能です。一方、ポアソン比の横ひずみとしては、試験片の幅方向のひずみを測定します。

3. おわりに

ポアソン比は弾性変化領域すなわち小変形領域内で成立する物性値ですので、実際に測定する場合には、微小なひずみを高感度で検知できる機器が必須です。本機構では高感度 CCD カメラを付設した高精度万能試験機（インストロン社製）を用いてポアソン比測定を行っています。本機はひずみゲージ計法及び光学ひずみ計法のどちらの方法にも対応可能で、試料性状等によりいずれかの方法を選択しています。さらに、本機は、恒温槽を付設しており、 -70°C ～ $+250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で設定する種々の温度雰囲気下での試験が可能で、温度依存性の強いゴム、プラスチックには威力を発揮します。

ポアソン比は、応力解析の基本パラメーターであることから、製品設計や材料選定における評価の重要性も高まっています。

本機構ではゴム、プラスチック、皮革など様々な材料のポアソン比の高精度測定を実施しています。

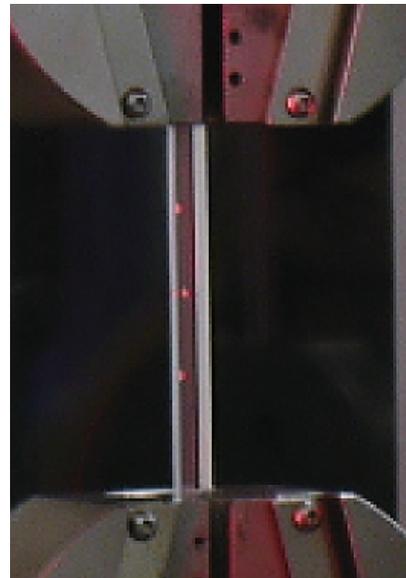


図4 図3中の試験片部拡大

様々なニーズに対応した臭素酸イオンの測定

東京事業所化学標準部 山澤 賢

1. はじめに

臭素酸イオンは、国際癌研究機関（IARC）により発がん性の可能性のある物質に分類され、世界保健機構（WHO）により 2003 年に飲料水水質ガイドラインが全面的に改訂されたことを受け、2004 年に我が国でも水道水に関する基準が見直されました。このような背景の中、臭素酸イオンは、その性質から $\mu\text{g/L}$ レベルの高感度分析が求められています。

2. 臭素酸イオンの測定

2.1 飲料水について

安全で安心な水への要求が高まる中、オゾン処理などの高度浄水処理プロセスが導入されています¹⁾。近年の高度浄水処理技術により異臭味等の低減に効果が見られるものの、高度浄水処理におけるオゾン処理などの強力な酸化作用により、臭素酸イオンなどの副生成物を生成することが知られています。また、臭化物イオンを含有する水の塩素処理によっても、臭素酸イオンが生成することが知られており²⁾、更に水道水の消毒に用いる次亜塩素酸ナトリウムに、臭素酸イオンが不純物として含まれていることが知られています³⁾。そのため、飲料水への臭素酸イオンの混入が危惧されています。

安全で安心かつ、おいしい水を得るために、より高度な浄水処理技術の開発に並行して、臭素酸イオンなどの様々な副生成物の生成を抑制する技術の開発が盛んに行われています¹⁾。臭素酸イオンの生成を抑制する技術の開発には、臭素酸イオンの生成状況を把握する必要があるため、臭素酸イオンの精確

な測定が必要不可欠になります。

2.2 バラスト水について

船舶のバラスト水に混入する水生生物の殺滅にも、オゾンの強い酸化力が利用されています。大型船舶が安定した航海をするために、積荷にあわせて船底のバラストタンクに出し入れする海水等を、バラスト水といいます。

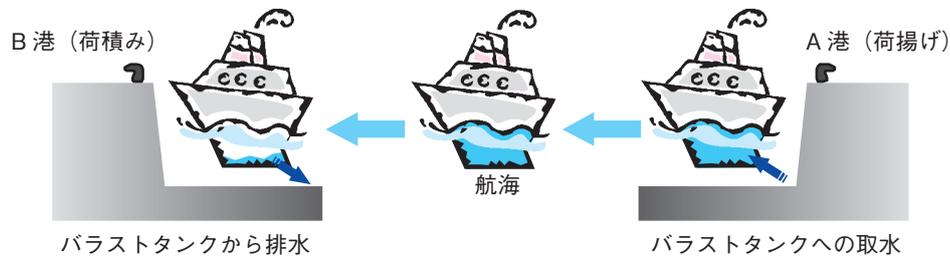


図 バラスト水

荷揚げ港で取水し、荷積み港で排水されるバラスト水に水生生物が混入していると、水生生物が越境し、排水された海域で成長することになり、もともとその海域で成長していた水生生物に悪影響を与え、海洋生態系を乱す事態が各地で起こることになります。この事態を重く受け止めた国際海事機関 (IMO) により、2004年に海洋環境や漁業資源への被害を防止するなどの目的で「船舶のバラスト水及び沈殿物の規制及び管理のための国際条約」(以下、バラスト水管理条約) が採択されました。これによりオゾン処理によるバラスト水中の細菌やプランクトンを死滅させる技術が開発されています⁴⁾。バラスト水管理条約のG9(活性物質を使用するバラスト水管理システムの承認のための手順) 申請には、一般要求事項として、臭素酸イオンなどの副生成物データの収集が求められています(本誌2012年10月号No.74参照)。

3. 本機構化学標準部の対応

本機構の化学標準部では、臭素酸イオンの測定ニーズに応えるべく検討を行い、水道法改正後の臭素酸イオンの水質基準(10 μ g/L)を下回る臭素酸イオンの低濃度測定(検出下限1 μ g/L)を実施しています(本誌2006年10月号No.55参照)。バラスト水管理条約のG9申請時に要求される信頼性の高い臭素酸イオンの測定や、水道薬品中の臭素酸イオンの正確な測定データが必要となる試験など、ご依頼者のニーズにお応えします。計量法における国家計量標準を維持管理する化学標準部は、その標準液調製技術や測定技術を応用し、信頼性の高い測定データをご提供し、すでに多くのご依頼者にご利用いただきました。

臭素酸イオン以外にも関連化合物の測定として、シアン化物イオン及び塩化シアン、塩素酸イオン及び亜塩素酸イオンなどの測定も実施しております。是非お問合せください。

参考文献

- 1) 加藤康弘ら：オゾン処理における臭素酸イオン生成を抑制するためのオゾン注入制御システム，富士時報，74,8 (2001)
- 2) 宇佐美美穂子ら：Journal of Japan Society on Water Environment,29,5, pp.281-285 (2006)
- 3) 小西浩之ら：Ann.Rep.Tokyo Metr.Inst.Pub.Health,59,pp.271-278 (2008)
- 4) 植田修次ら：オゾン利用によるバラスト水処理システムの開発，三井造船技報，196 (2009)

オゾン水中におけるフッ素ゴムの劣化挙動と解析

東京事業所高分子技術部 三輪 怜史

1. はじめに

水中環境における有害物質排出等の諸問題の対策技術の一つとして、オゾン水処理技術が注目されています。以前から飲料水の浄化や、河川等へ排出された農薬、医薬成分の除去、電子製品製造分野における基板等の洗浄にオゾン水処理が用いられていましたが、最近では、一般家庭の洗濯機や蛇口用浄水器、更には病院の殺菌用手洗い器等にも普及し始めています。

一方で、高い酸化力を有するオゾン水によって、プラスチック容器、ゴム製ジョイント等の高分子材料の劣化が顕在化し、様々な材料トラブルの要因となっています。本機構では高分子材料に基づくトラブルの原因調査に関する評価技術を活用し、オゾン水中における高分子材料の劣化挙動に関して調査、研究を行ってきました^{1,2)}。本稿では、フッ素ゴム材料がオゾン水中で劣化する現象について、物性及び化学構造の面から評価した結果を紹介します³⁾。

2. 実験

様々な劣化因子に対して高い耐久性を有するフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン3元共重合体をベースポリマーとして、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)をオープンロールによる混練り後、熱プレス架橋によりシート状に成形、更に二次架橋を行い、20×20×1mmに加工したものを試料としました。TAICは共架橋剤としてフッ素ゴムの過酸化剤架橋時に多用されています。試料のオゾン水処理は、水温20℃、溶存オゾン濃度5.5 mg/Lで行い、処理後試料はイオン交換水で洗浄後に減圧乾燥を行い、各評価に用いました。

3. 結果と考察

オゾン水処理後のフッ素ゴムは、外観の変化はほとんど生じませんが、表面の粘着力が処理時間の経過とともに上昇します。表面の物性変化を明瞭に捉えるため、表面から浅い領域について、走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いて評価しました。図1は未処理及び56日間オゾン水処理後表面のフォースディ

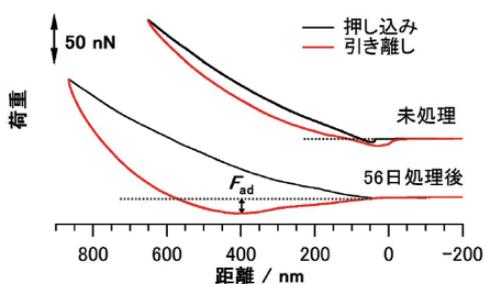


図1 SPMにより測定した試料表面のフォースディスタンスカーブ

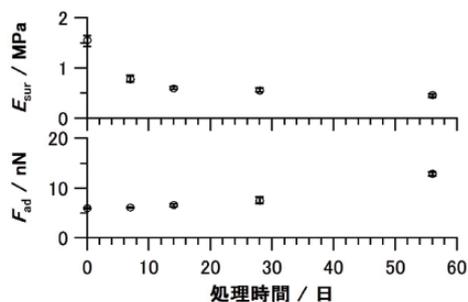


図2 表面弾性率 (E_{sur})、凝着力 (F_{ad}) とオゾン水処理時間の関係

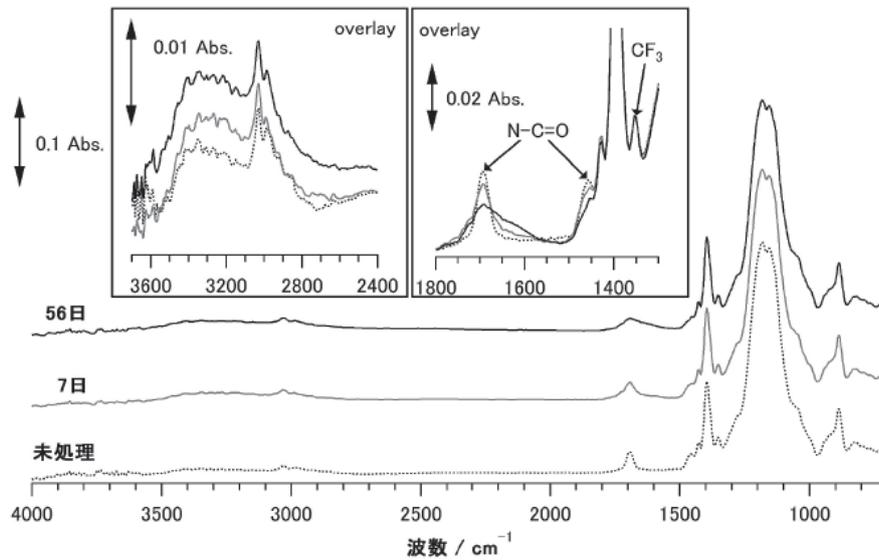


図3 オゾン水処理前後試料表面のFT-IR スペクトル

スタンスカーブです。水平に示した破線より上方は斥力、下方は引力領域を示しています。試料表面の押し込みカーブから、ヘルツの弾性接触理論に基づき表面弾性率を算出し、オゾン水処理時間との関係をプロットすると図2上段の結果となりました。処理時間の経過とともに表面弾性率 (E_{sur}) は減少しました。また、フォースディスタンスカーブの引き離し過程における最大引力、すなわち、凝着力 (F_{ad}) はオゾン水処理後の方が大きくなりました。図2下段に示すように凝着力は処理時間の経過とともに上昇する傾向が認められました。

図3は未処理、7日間処理後、56日間処理後の試料表面のフーリエ変換赤外分光全反射法 (FT-IR ATR) スペクトルです。FT-IR スペクトルには主鎖由来のピークに加え、1690 及び 1455 cm^{-1} に TAIC のイソシアヌレート基に帰属されるピークが観測されました。表面の FT-IR スペクトルは、処理時間の経過とともにヒドロキシ基に帰属される幅広いピークが上昇し、TAIC のイソシアヌレート (N-C=O) 基のピークは減衰しました。この結果は、架橋点として導入した TAIC 由来の構造がオゾン水中で分解することを示しています。

一方で、FT-IR スペクトルにおける主鎖構造由来のピーク ($3100 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$, $1400 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$) については、オゾン水処理前後で変化は観測されませんでした。オゾン水処理により顕著に劣化が進行する高分子材料は、ほとんどが分子鎖切断を伴うことから、フッ素ゴムの原料ポリマーをオゾン水処理し、サイズ排除クロマトグラフィー法により分子量変化の有無を評価しました。その結果、オゾン水処理前後でポリマーの分子量に変化は認められませんでした。したがって、フッ素ゴムの主鎖は、オゾン水中で高い安定性を有することが示唆されました。フッ素ゴムの主鎖は $-\text{CH}_2-$ の隣に $-\text{CF}_2-$ 又は $-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ が隣接しやすい一次構造です。C-H 結合部位は、オゾンや、オゾンの自己分解反応から生じる活性酸素との反応を生じやすいと考えられますが、高い電気陰性度、H 原子より大きなファンデルワールス半径を有する F 原子によって C-H 結合部位が遮蔽されることが安定性の要因として考えられます。

これらの結果から、オゾン水処理による試料表面の物性変化は、主鎖ではなく TAIC 由来構造の劣化に起因しています。TAIC 由来構造の劣化は、試料表面近傍の架橋点の減少に対応します。古典ゴム弾性理論によれば、弾性率は有効網目鎖密度に比例するので、図2で観測された試料の表面弾性率の低下と、表面近傍の架橋点減少が同時に進む関係は矛盾しません。したがって、オゾン水中の過酸化物質架橋

フッ素ゴムは表面近傍の架橋部の劣化が進行することで、弾性率の低下や粘着力の上昇が生じると結論できました。

4. まとめ

過酸化物架橋により作製されたフッ素ゴムにオゾン水処理を施しても顕著な形態変化は起こらないことが確認されました。しかしながら、ゴムの架橋点を形成する構造がオゾン水中で容易に酸化、分解し、その結果、表面近傍の力学物性が変化しました。したがって、オゾン水中で使用するゴム材料の設計・構築には、高い耐久性を有するポリマーを用いるだけでなく、架橋剤等の配合剤にも配慮することが非常に重要となります。

本機構では高分子材料のオゾン水に対する耐久性試験、オゾン水処理後材料の劣化評価だけでなく、あらゆる劣化因子を対象とした豊富な経験、データを基に調査研究を行っていますので、お気軽にお問合せください。

参考文献

- 1) 三輪怜史, 菊地貴子, 大武義人, 田中敬二: 日本ゴム協会誌, 83, 324 (2010)
- 2) Miwa, S., Kikuchi T., Ohtake Y., Tanaka K.; *Polym. Degrad. Stab.*, 96, 1503 (2011)
- 3) 三輪怜史, 大武義人, 田中敬二: 日本ゴム協会誌, 85, 81 (2012)

本機構の活動から

平成 25 年度 CERI 公募型研究助成

本機構の研究支援事業である CERI 公募型研究助成の平成 25 年度助成対象研究が次のとおり決定しました。6 月 7 日開催予定の第 18 回化学物質評価研究機構研究発表会において、授与式を行います。

研究者：山崎 太一氏（独立行政法人産業技術総合研究所 研究員）

研究題目：「定量 NMR 用標準物質開発のための高精度純度評価法に関する研究」

研究者：織田ゆかり氏（大阪大学大学院 特任研究員）

研究題目：「自然調和型新規刺激応答性高分子材料の精密合成とその表面構造評価」

（企画部 渡邊 美保里）

お知らせ

平成 25 年度寄付講座

☆ 九州大学

本機構では、九州大学大学院工学研究院応用化学部門のご協力のもと、「先端材料化学～設計、構造、物性から機能化まで～」として、昨年度に CERI 寄付講座を開設いたしました。受講された皆様から大変ご好評いただきましたことから、本年度も社会貢献活動の一環として寄付講座を開設させていただきます。

この寄付講座では、九州大学大学院工学研究院応用化学部門・先導物質化学研究所の教授を中心に、有機化学、無機化学、高分子化学等の材料創製や環境・材料分析等について解説し、最先端材料の基礎的な知識と技術について学んでいただける内容となっています。

また、九州大学大学院工学研究院応用化学部門では、研究成果のトランスレーショナルを通して、環境に調和した豊かな人間生活を実現する未来都市の創出を目的に、企業及び化学関係の研究者が広く集えるコンソーシアムを設立し、社会的に要望の高い未来化学技術の開発及び実証を行っており、この寄付講座を通してシーズの発信や情報交換等を行う予定になっています。

平成 25 年度の寄付講座は、6 月 1 日（土）から開講する予定になっています。興味のある方は是非この機会にご受講ください。なお、カリキュラム等の詳細は、後日、本機構ホームページ等でご案内いたします。



昨年度講義風景

☆ 京都大学

本機構では、京都大学環境安全保健機構のご協力のもと、「リサイクルシステム論－環境と資源の保全に向けた科学・技術・政策－」として、本年度から CERI 寄付講座を開設いたします。

この寄付講座では、リサイクルシステムを主対象に、環境と資源の保全に向けた科学・技術・政策のあり方に関する最新の技術・情報について学んでいただける内容となっています。

また、環境安全保健機構では、研究機関の環境管理等のあり方を、実務を通して検討することで、環境に調和した豊かな人間生活を実現する研究基盤の整備業務や教育、研究を推進しています。そこで、この寄付講座では、学生のみならず、専門家から一般市民の方までを含めた情報交換等を行う予定になっています。

平成 25 年度の寄付講座は、5 月 16 日（木）から開講する予定になっています。興味のある方は是非この機会にご受講ください。なお、カリキュラム等の詳細は、後日、本機構ホームページ等でご案内いたします。

第18回化学物質評価研究機構研究発表会のご案内

第18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：一般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25年6月7日（金）13時00分から

開催場所：経団連会館2階「国際会議場」（東京都千代田区大手町1-3-2）

参加費：無料（資料付）

プログラム：13：00	開会挨拶	理事長	細川 幹夫
13：05	基調講演 経済産業省における化学物質管理政策について	経済産業省製造産業局化学物質管理課長	三木 健氏
13：35	研究発表1 気管内投与試験を用いた物性の異なるナノ酸化チタンの有害性比較	日田事業所	大嶋 浩
14：00	研究発表2 LLNA-RI法及びLLNA:BrdU-ELISA法の定量的比較研究	安全性評価技術研究所	前田 洋祐
14：25	研究発表3 オゾン水中におけるゴム材料の劣化	東京事業所	三輪 怜史
14：50	休憩		
15：05	平成25年度CERI公募型研究助成授与式 平成24年度CERI公募型研究助成成果発表		
15：15	成果発表 遺伝学を利用した新規毒物スクリーニング法の開発	首都大学東京大学院	廣田 耕志氏
15：35	成果発表 X線光電子分光分析と量子化学計算によるナノカーボン材料の欠陥解析	千葉大学大学院	山田 泰弘氏
15：55	休憩		
16：00	技術報告1) バイオ医薬品の品質評価試験の拡充 2) 再生プラスチックの判別手法 3) リスク評価のための分析業務 4) 標準液調製の信頼性確保 5) L-column2シリーズの特性 6) 東南アジアにおけるGHS/SDS 7) メタボロミクス解析技術	化学物質安全部門 高分子技術部門 環境技術部門 化学標準部門 クロマト技術部門 安全性評価技術研究所 安全性評価技術研究所	宮浦 英樹 菊地 貴子 和田 丈晴 上野 博子 内田 丈晴 窪田 清宏 屋形 直明
17：10	閉会		
17：20～18：30	懇親会		

お申込み：同封の申込書に、必要事項をご記入の上、同封の封筒に入れて郵送してください。切手は不要です。また、本機構ホームページ上からもお申込みができます。

申込締切：平成25年5月24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

今年の冬は例年になく冷え込みましたが、3月に入り暖かい日が多かったせいか、桜の開花はいつになく早く訪れました。

CERI NEWS第75号をお届けします。巻頭言は「水素エネルギー社会の確立のために」について、国立大学法人九州大学大学院 工学研究院 機械工学部門 教授 西村 伸様から頂戴いたしました。誠にありがとうございました。

さて、本機構では第18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。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 赤木 秀人)

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

CERI NEWS

発行日 平成25年4月

編集発行 一般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 E-mail : cerinews@ceri.jp