Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan

CERI NEWS

No.63 2008 October

巻頭言

自動車産業と化学産業の連携による化学物質管理に向けて

トヨタ自動車株式会社 CSR・環境部
担当部長　浅田　聡

自動車産業においては、化学物質管理は、工場環境や排気ガス規制という立場での関りが主で、車両に含有する化学物質を管理するニーズはありませんでした。

近年、製品含有化学物質の管理が、最終製品製造者にも求められるようになりました。これは、自動車業界にとって、サプライチェン上流から供給された材料を単に使用するだけでなく、自ら材料の中の化学物質を把握管理し、製品の環境負荷を製造⇒使用⇒廃棄のライフサイクルの過程で低減することにほかなりません。ここでは、最近の自動車業界の化学物質管理取り組みを紹介します。

これまで化学物質で問題になったのは、エアコン用冷媒フロン等の、特定の機能を有する部品としての課題でした。2003年に発効した欧州廃車指令（ELV指令）では、自動車中の「水銀・鉛・カドミウム・六価クロム」を原則使用禁止するとともに、例外規定に基づき使用する場合、管理する事が必要となりました。

自動車は約5,000点のアッシー部品で組み立てられていますが、それを構成する部品は、約300万点に上ります。これらに含まれている化学物質を海外も含むサプライチェンで情報収集することは、非常に難しく部品メーカーの負荷も考えると、インフラ共通化が必須の課題でした。すなわち自動車業界として①グローバルな業界共通情報伝達システム②共通な調査対象物質リスト③共通な運用ルールの3点についてルール化が必須の課題となりました。複数の自動車メーカーに納入する可能性が高い部品メーカーが極力簡単に情報伝達できるように両業界で仕組み作りが始まりました。

2000年にELV指令対応を主目的にサプライチェン間の材料・有害物質関連情報伝達システムとしてIMDS（International Material Data System）の運用を日米欧の主要自動車メーカーで開始しました。入力に携わる部品メーカーは、約7万社17万人。これまで蓄積したデータはアッシー部品で2300万点に上ります。構成部品にすれば、この100倍程度の情報が蓄積されている計算になります。これにより、自動車部品メーカーは、どの自動車会社にも共通のフォーマット、システムで情報提供可能になっています。また共通物質リストGADSL（Global Automotive Declarable Substance List）として111物質群2593物質を指定しています。リストはACC、CEFIC、日化協の協力を得て、毎年更新しています。

自動車業界でも製品の化学物質に注視してサプライチェンでの情報伝達を推進していますが、それ以上に重要なのは化学物質自体のハザード情報です。欧州で施行されたREACHでも、「ハザード情報」と「暴露情報」に基づく化学物質のリスク管理が強く求められています。自動車としては有用な化学物質を安全に使用するには、化学業界と連携しリスク評価を深める必要があると考えています。この中で、基礎的なハザード情報の蓄積と共有化が必要と考えます。また、ナノマテリアルのように、生体影響が化学種ではなく物理形状に基づくものもあり、化学関連業界と最終製品製造者のコミュニケーションが深まることを期待しています。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

●巻頭言　自動車産業と化学産業の連携による化学物質管理に向けて
トヨタ自動車株式会社 CSR・環境部
担当部長　浅田　聡
●技術紹介　フェノール系酸化防止剤の一斉分析
●業務紹介　新たに指定された標準物質について
GHS分類とMSDS作成支援
●新機器紹介　新規燃焼特性評価装置「コーンカロリメータ」のご紹介
●トピックス　「活性汚泥呼吸阻害試験」のご紹介
●事業部門紹介　高分子技術部門
—大阪事業所・名古屋事業所—
●シリーズ解説　化学物質の環境影響評価（2）
—生分解性試験—
●本機構の活動から　2008分析展出展
日本分析化学会先端分析技術賞表彰報告
●編集後記

技 術 紹 介

フェノール系酸化防止剤の一斉分析

大阪事業所　楠本謙二

1. はじめに

BHT（2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol）に代表されるフェノール系酸化防止剤は、熱安定性、加工安定性及び耐久性などを向上させることを目的に、ゴムやプラスチックなどの高分子材料に添加される場合があります。一般にバージン品のプラスチック（PP、PE、ABS等）に添加される量は通常0.03～0.15％程度ですが、近年、廃プラスチックの再利用がなされてきている中、バージン品に比較するとはるかに多い量（例えば数％）のフェノール系酸化防止剤が添加されるケースもあります。また、BHTなどは使用される環境により着色成分のキノンを生成し、製品の見栄えを悪くする黄変現象を起こすことが知られています。これらのことから製造時や流通時にフェノール系酸化防止剤の種類と含有量を把握することは、製品の品質を管理する上で大変重要であると考えられます。さらに高分子材料は、生活圏において様々なところで使用されていることから、環境への影響はもとより、医療器具の使用や飲食などの経路で人体に摂取されるリスクを評価することも今後の課題として挙げられます。

フェノール系酸化防止剤は、主に分子内に1～4個の水酸基を有した構造のものが開発されていますが、中には分子量が1000を超えるものもあり、化学物質の定性と定量に多用されるガスクロマトグラフ質量分析計（以下GC-MSと略す）では対応しきれない成分もあります。今回、これを補てんするためにフォトダイオードアレイ検出器付高速液体クロマトグラフ（以下LC-PDAと略す）を併用することにより、32種類のフェノール系酸化防止剤の一斉分析が可能となりましたので報告します。

2. フェノール系酸化防止剤の検出とスペクトルの登録

GC-MSの分析カラムは汎用的に使用される5％フェニルメチルシリコン系、LC-PDAは本機構が開発、さらに改良を加え販売している逆相系のL-column2 ODSを使用しました。32種類のフェノール系酸化防止剤のうち検出可能な成分はMSスペクトル、UVスペクトル及びリテンションタイム情報の登録を行い、それぞれの装置のライブラリ検索に利用できるようにしました。

a. GC-MS分析条件
装置：Agilent 5975Cinert
ｶﾗﾑ：CP-Sil 8 CB(15m, 0.25mm, 0.1μm)
ｶﾗﾑ温度：
50℃(1min) ---- 10℃/min ---- 340℃(5min)
ｽｷｬﾝ範囲：m/z=20～800
ｷｬﾘｱｶﾞｽ：He 2.0mL/min(C.Flow)

b. LC-PDA分析条件
装置：Waters 2695(HPLC 本体)
Waters 2996(ﾌｫﾄﾀﾞｲｵｰﾄﾞｱﾚｲ検出器)
ｶﾗﾑ：L-column2 ODS(4.6mm, 100mm, 3μm)
測定波長：190～500nm
ｸﾞﾗｼﾞｴﾝﾄ条件

時間	流量	%A	%B
0.0	1.0	50	50
1.0	1.0	50	50
20.0	1.0	2	98
40.0	1.0	2	98

A：　ﾘﾝ酸塩中性ﾊﾞｯﾌｧ
B：　ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ

表1及び図1～2に今回検討したフェノール系酸化防止剤の検出例をLC-PDAを中心に示します。

表1　GC-MS及びLC-PDAによるフェノール系酸化防止剤の検出例(抜粋)

ID※1	商品名例	GC_R.Index※2	LC_Time(min)	Cas No.	分子式	分子量
PA03	BHT	1497	15.88	128-37-0	$C_{15}H_{24}O$	220.18
PA15	Cyanox 2246	2392	17.65	119-47-1	$C_{23}H_{32}O_2$	340.24
PA25	Irganox 1035	4251	21.93	41484-35-9	$C_{38}H_{58}O_6S$	642.39
PA37	Irganox 1010	検出不可	28.13	6683-19-8	$C_{73}H_{108}O_{12}$	1176.78

※1：本機構の内部管理番号　　※2：n-パラフィンで算出した保持指標

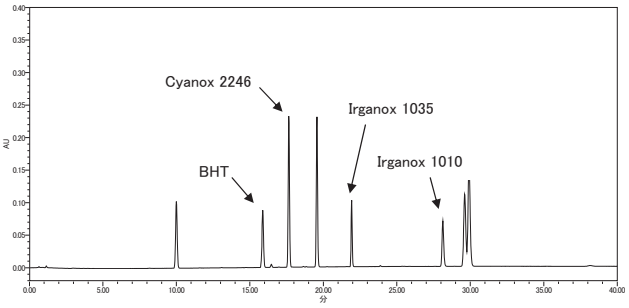


図1　LC-PDAによるフェノール系酸化防止剤の分析例（波長：210nm）

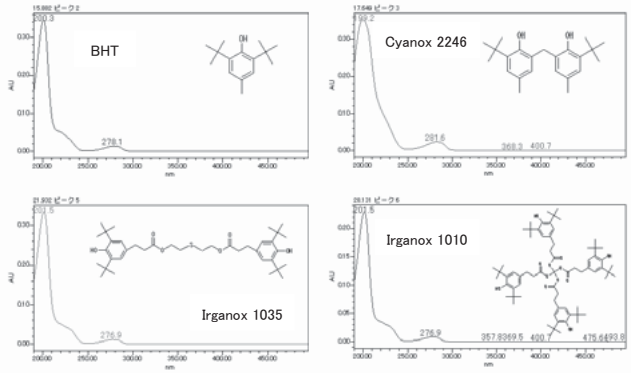


図2　フェノール系酸化防止剤のUVスペクトル例

GC-MS及びLC-PDAによる32種類のフェノール系酸化防止剤の検出結果を表2に示します。GC-MSでは分子量が大きい高沸点の3成分（PA35, 37, 38）とベンゼン骨格に3個の水酸基を有し、極性の高い没食子酸系の3成分（PA12, 13, 14）を検出することができませんでした。GC-MSで検出された26成分の分子量とn-パラフィンで算出したリテンションインデックス（保持指標）の関係を図4に示します。

両者に相関関係がみられ、没食子酸系を除くと分子量が750～800程度までは検出可能でした。

表2　フェノール系酸化防止剤の検出

ID※	商品名例	GC-MS	LC-PDA	ID※	商品名例	GC-MS	LC-PDA
PA00	ｽﾐﾗｲｻﾞｰ GS	○	○	PA18	Santowhite Powder	○	○
PA01	Ethyl 701	○	○	PA19	Irganox 245	○	○
PA02	Topanol A	○	○	PA20	Irganox 259	○	○
PA03	BHT	○	○	PA21	ｽﾐﾗｲｻﾞｰ GA-80	○	○
PA04	ﾖｼﾉｯｸｽ 250	○	○	PA22	Santonox R	○	○
PA05	Hoechst TMOZ	○	○	PA24	ｻﾝﾀﾞﾝﾄﾄ103	○	○
PA06	ｵﾘｴﾝﾄ BHA	○	○	PA25	Irganox 1035	○	○
PA09	Irganox 1076	○	△	PA26	Irganox 565	○	○
PA10	Ethanox 703	○	○	PA27	Irganox 1098	○	○
PA11	Irganox 1222	○	○	PA28	Irganox MD1024	○	○
PA12	Plogaline P	×	○	PA31	Topanol CA	○	○
PA13	Plogaline O	×	○	PA32	Irganox 1330	○	○
PA14	Plogaline LA	×	○	PA34	Goodlite 3114	○	○
PA15	Cyanox 2246	○	○	PA35	Cyanox 1790	×	○
PA16	Cyanox 425	○	○	PA37	Irganox 1010	×	○
PA17	Ethanox 702	○	○	PA38	Hostanox 03	×	○

※:本機構の内部管理番号

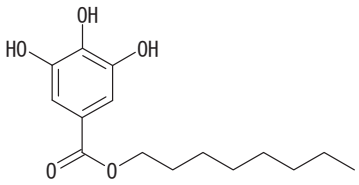


図3　没食子酸系（PA13）の構造式

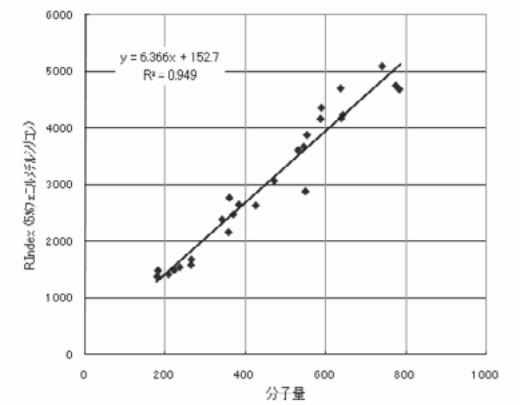


図4　分子量とリテンションインデックスの関係（GC-MS）

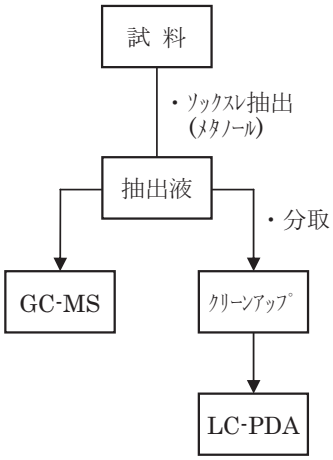
一方、LC-PDAでは脂溶性の高いIrganox 1076（PA09）のみが、今回の溶離液条件では40分以内に溶出せず、検出することができませんでした。

以上の結果、両装置を併用して分析することで、32種類のフェノール系酸化防止剤を一斉に分析できることが確認できました。

3. 実試料の分析

このシステムを利用し、市場に流通している高分子材料に含まれるフェノール系酸化防止剤の分析を実施しました。

各装置に導入するまでの前処理方法を図5に示します。今回はその高分子材料にフェノール系酸化防止剤が含まれているかの含有試験として実施しました。



今回得られたメタノール抽出液をGC-MSで分析した結果、可塑剤として用いられるフタル酸エステル類、アミン系老化防止剤、加硫促進剤及びフェノール系酸化防止剤のCyanox 2246がライブラリ検索でヒットしてきました。一方、LC-PDAではリテンションタイムが17.73minのUVスペクトル検索の結果、Cyanox 2246、Cyanox 425が候補に挙がってきました。登録しているそれぞれのリテンションタイムは、17.65min、19.56minであったことからCyanox 2246の可能性が一番高いと考えられ、GC-MSの定性結果と一致しました。GC-MSで検出できなかった6成分とLC-PDAで検出できなかった1成分も、この試料からは検出されませんでした。なお、LC-PDAで検出されている比較的大きいピーク（12.5min，23.5min付近）はGC-MSの定性結果を考慮するとフタル酸エステル類（DBP，DEHPなど）と考えられます。

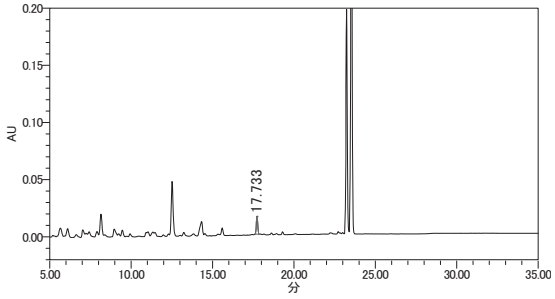


図6　LC-PDAによる実試料の分析例（波長：210nm）

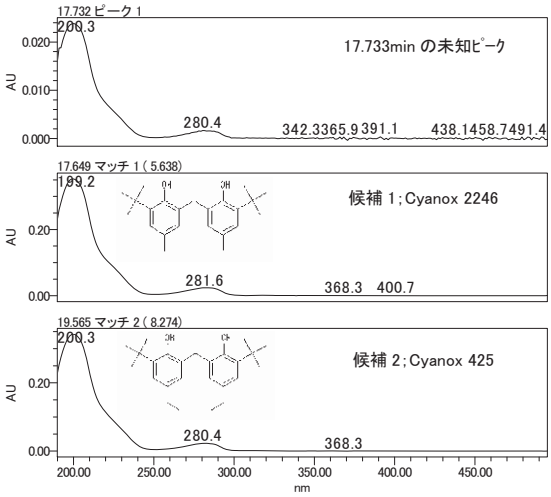


図7　未知ピーク（17.73min）の検索結果（LC-PDA）

4. まとめ

GC-MS及びLC-PDAを併用して分析することで32種類のフェノール系酸化防止剤の一斉分析が可能となりました。ゴムやプラスチックの高分子材料に用いられる添加剤は、フェノール系酸化防止剤の他にもフタル酸エステル系可塑剤、アミン系老化防止剤、トリアゾール系紫外線吸収剤と様々です。これらの添加剤においても基礎データを登録することで、迅速な添加剤の一斉分析が可能になると考えられます。

業 務 紹 介

新たに指定された標準物質について

本機構は、計量法標準供給制度（JCSS）における新規特定標準物質に係る校正等の実施機関として指定申請を行いました。この結果、標準ガス3種類（揮発性有機化合物12種混合標準ガス、揮発性有機化合物7種混合標準ガス、アセトアルデヒド標準ガス）及び標準液4種類（陰イオン7種混合標準液、金属15種混合標準液、ホルムアルデヒド標準液、ほう素標準液）の新規標準物質の指定校正機関として指定されました。

標準ガス3種類、ほう素以外の標準液3種類は、平成17年度から平成18年度に、経済産業省からの委託調査研究「中小企業知的基盤整備事業　環境分野における標準物質の実態調査及び開発研究」として実施した成果をもとに指定申請したものです。また、ほう素標準液は、平成12年ごろから（独）産業技術総合研究所（当時は、物質工学工業技術研究所。以下、産総研）の指導のもと、開発を実施してきた標準物質の一つであり、金属15種混合標準液の成分の一つです。

これらの開発は、計量法標準供給制度（JCSS）による標準物質の供給を目的として実施され、原料物質の純度確定、標準物質の調製方法及び測定方法の開発を行うとともに、保存安定性等について調査し、標準物質の不確かさを評価したものです。

指定に当たっては、産総研の標準物質業務技術委員会による技術的な内容の確認審査及び経済産業省知的基盤課、産総研、（独）製品評価技術基盤機構による現地審査が行われました。これらの結果をもとに平成20年2月28日に開催されました平成19年度第2回　計量行政審議会　計量標準部会で承認されたものです。

なお、経済産業省からの委託調査研究の内容につきましては、報告書あるいはCERI NEWS No.60（2008.1）をご覧ください。

追加指定申請した標準物質の成分、濃度、拡張不確かさ（k = 2）を表1及び表2に示します。

標準ガス3種類のうち、揮発性有機化合物12種混合標準ガスは、土壌汚染対策法に対応する標準ガスとなります。揮発性有機化合物7種混合標準ガス及びアセトアルデヒド標準ガスは、シックハウスなどとも呼ばれる室内空気汚染物質の測定で必要となる標準ガスです。

標準液4種類のうち、陰イオン7種混合標準液は、陰イオンの測定法として広く普及しているイオンクロマトグラフに必要不可欠となる標準液であり、以前から供給の要望が強かった標準液です。金属15種混合標準液は、水道法などに関連して、ICP-AESやICP-MSなどを用いる金属成分の多元素同時測定に必要となる標準液です。ホルムアルデヒド標準液は、水道法、室内空気汚染、有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律等の測定において必要となります。ほう素は、環境基準、水道法等で有害物質として測定されるとともに、断熱材やガラス繊維の原料、液晶ディスプレイなどの工業製品の原料としても広く用いられており、日常的に測定が必要となっている元素であり、信頼性の高い標準液の供給が望まれているものです。

今後は、関係者の皆様方のご協力をいただきながら信頼性の高い実用標準物質の供給に向けて、より具体的な手続きを進めていきたいと考えておりますので、引き続きよろしくお願いいたします。

（東京事業所化学標準部　四角目和広）

表1　標準ガスの概要

標準物質名	成　分	濃度範囲（*vol*/ppm）	拡張不確かさ（%）(*k*=2)[1]
揮発性有機化合物12種混合標準ガス（窒素希釈）	四塩化炭素	各1	2.2
	1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾀﾝ		1.5
	1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ		1.1
	cis-1,2-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ		1.5
	cis-1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ		1.6
	trans-1,3-ｼﾞｸﾛﾛﾌﾟﾛﾍﾟﾝ		1.7
	ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ		1.0
	ﾃﾄﾗｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ		1.1
	1,1,1-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ		1.0
	1,1,2-ﾄﾘｸﾛﾛｴﾀﾝ		1.4
	ﾄﾘｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ		2.0
	ﾍﾞﾝｾﾞﾝ		1.0
揮発性有機化合物7種混合標準ガス（窒素希釈）	ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	各1	12
	ﾄﾙｴﾝ		1.0
	o-ｷｼﾚﾝ		1.2
	m-ｷｼﾚﾝ		1.4
	p-ｷｼﾚﾝ		1.2
	ｴﾁﾙﾍﾞﾝｾﾞﾝ		1.1
	ｽﾁﾚﾝ		1.8
ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ標準ガス（窒素希釈）	ｱｾﾄｱﾙﾃﾞﾋﾄﾞ	1	4.1

1）：特定標準ガスによる特定二次標準ガスの校正後の不確かさを示す。

表2　標準液の概要

標準物質名	成　分	濃度範囲（mg/mL）	拡張不確かさ（%）(*k*=2)[2]
陰イオン7種混合標準液	ふっ化物イオン（F^-）	5 ～ 20	1.3
	塩化物イオン（Cl^-）	10 ～ 20	1.5
	亜硝酸イオン（NO_2^-）	15 ～ 100	0.7
	臭化物イオン（Br^-）	10 ～ 100	2.1
	硝酸イオン（NO_3^-）	30 ～ 100	1.0
	りん酸イオン（PO_4^{3-}）	30 ～ 200	1.6
	硫酸イオン（SO_4^{2-}）	40 ～ 100	1.5
金属15種混合標準液	アルミニウム	各10 ～ 100	1.5
	ほう素		1.6
	カルシウム		1.3
	カドミウム		1.6
	コバルト		1.7
	クロム		1.5
	銅		1.7
	鉄		1.5
	カリウム		1.9
	マグネシウム		1.5
	マンガン		1.4
	ナトリウム		1.3
	ニッケル		1.3
	鉛		1.6
	亜鉛		1.5
ホルムアルデヒド標準液	ホルムアルデヒド	1000	3.2
ほう素標準液	ほう素	1000	0.2

2）：特定標準液による特定二次標準液の校正後の不確かさを示す。

GHS分類とMSDS作成支援

1. GHSとは

GHS（化学品の分類及び表示に関する世界調和システム）とは、化学品の危険有害性（ハザード）ごとの各国の分類基準及びラベルやMSDS（化学物質等安全データシート）の内容を調和させ、世界的に統一したルールとして提供するというものです。

APEC（アジア太平洋経済協力）では2006 年までのGHS 導入が目標とされ、我が国ではGHSを導入した改正労働安全衛生法（安衛法）が2006年に施行されました。

GHSはGHS国連文書に基づいていますが、今年7月にGHS専門小委員会が開催され、次の項目が改訂される見込みとなり、今後、対応が求められることになります。これらの項目についても、本機構は、皆様のご要望にお答えできます。

① 水生環境有害性の見直し→慢性データの採用
② オゾン層破壊物質→GHS分類の実施
③ 急性毒性推定値の見直し→換算値の見直し、注意書きの追加
④ 皮膚感作性の区分見直し→「強い感作性」と「弱い感作性」の細区分
⑤ 吸引による呼吸器有害性の定義→液体にのみ適用することの明確化

2. MSDSの作成義務

MSDSは、事業者による自主的な化学品安全管理を推進する上で不可欠なツールであり、化学品の労働安全衛生における危険有害性に関する情報のみならず、保管・廃棄に関しての、また、環境保護に関しての情報を供給者から使用者に伝達する情報手段として極めて重要なものとなっています。

MSDSの作成者は、自己の有する情報及び必要な情報を収集し正確に漏らさず提供することや製造物責任の立場から正確なMSDSの記述が求められており、本機構はそれをサポートいたします。

また、MSDSは、化学物質排出把握管理促進法（化管法）、安衛法、毒物及び劇物取締法（毒劇法）に基づく作成義務に加え、行政指導（告示、通達）に基づいて作成する必要があります。具体的には、GHS分類結果が注意喚起語（危険、警告）相当である場合、該当する化学物質等について、MSDSを作成する必要があります。

3. 本機構の取組み

法令を遵守するためにも、正確な情報に基づくGHS対応のMSDSを作成する必要があります。本機構は、国際的に信頼性の高い情報源より情報を収集し、GHS国連文書の基準に基づくGHS分類を行います。また、本機構はJIS Z 7250に準拠した高品質なMSDSを作成してお客様に提供できる体制を整えており、具体的には以下の業務を行っています。

① 化学物質の危険性・有害性の文献調査
② 化学物質の有害性プロファイル作成・推定
③ GHS分類、ラベル作成、MSDS作成・改正
④ その他、MSDSに関する相談

また、本機構はMSDSに記載するほぼすべての項目に対してGLP対応で試験を実施することができます。

4. GHS分類／MSDS作成の経験と実績

APECの2006 年までのGHS 導入目標に基づき、我が国は関係省庁（経済産業省・厚生労働省・環境省等）の連携プロジェクトにおいて、世界に先駆け、化管法、安衛法、毒劇法のMSDS交付対象物質等の約1500物質についてGHS分類を実施し、本機構はその中核機関として分類事業をサポートしました。これらの分類結果は、GHS分類結果データベースで公開されています（http://www.safe.nite.go.jp/ghs/list.html）。

また、本機構は、各種団体や民間企業の方からのご依頼により、多くの化学品について、GHSの分類とMSDSの作成を行っており、この豊富な経験を活用くださるようお願いいたします。

（安全性評価技術研究所　林浩次）

新 機 器 紹 介

新規燃焼特性評価装置「コーンカロリメータ」のご紹介

1. 緒　言

高分子材料は優れた性能・意匠性及び容易な成形加工性を有し、さらに低コストという利点を生かして、我々が日々接する、自動車・建物・電化製品だけでなく雑貨などのさまざまな分野で使用されています。しかしながら、有機材料であるが故に、金属・コンクリート材などの無機材料と比較すると、容易に燃えるという欠点を内在しています。この欠点を補うために自動車・電機電子・建築業界に使用される材料では、難燃化した材料の仕様が義務付けられ、それに伴い難燃性能の評価が重要となってきています。

従来の難燃性評価は、UL94（電気業界）やFMVSS302（自動車業界）に代表される、使用部材としての燃焼性の優劣の判定、また酸素指数、燃焼熱量法に代表される材料基本特性としての難燃特性の数値化が用いられてきました。

近年ではこれらを複合して、部材・材料の難燃特性を評価する方法が主流となってきており、国土交通省 建築基準法に規定される建築材料の「難燃・不燃・準不燃」の性能評価などがあります。これに対応する装置が今回導入したコーンカロリメータです。本装置の外観を図1に示します。この装置は試験片を加熱・着火させ、燃焼時に発生する熱量を時間経過とともに測定し、同時に発生する煙濃度、COガス濃度、CO_2ガス濃度を測定し、総合的に難燃特性を評価するものです。この装置は、少量の試験片にもかかわらず1回の測定で難燃特性を多面的に評価できるメリットもあります。

2. 試験装置と試験方法

2.1 試験装置

図1　コーンカロリメータの外観

試験装置の概要は以下のとおりです。

名称･型式	コーンカロリメータ　C－Ⅲ
メーカー	株式会社東洋精機製作所
燃焼チャンバー	簡易密閉式(大気雰囲気下)
熱源	コーン形シーズヒータ(5kw)
適用規格	ISO5660-1, ASTM E1354, 建築基準法

2.2 試料

試料は、材料の難燃特性や難燃剤の添加効果の評価ではシート状の試験片を用い、寸法は、99±1mmで正方形の試験片をホルダにセットします（図2参照）。建築基準法に準拠して行う場合は、実際の施工や仕様に準じて作成します。例えば、壁紙のように石膏ボード上に施工する部材は、試験片も同様に石膏ボードと壁紙を組み合わせて作製します。

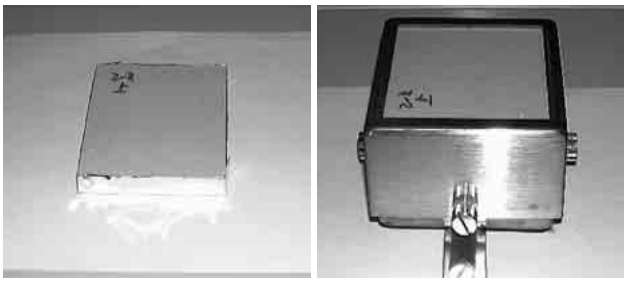


図2　壁紙試験片とセット状態

2.3 試験方法

2.3.1 建築基準法による評価

コーンカロリメータを用いた建築基準法における不燃材の性能基準は以下のとおりです。

区　分	加熱時間	試験項目	要　件
不燃材料	20分	発熱性試験	①総発熱量 8MJ/m^{2}以下 ②発熱速度 200kW／m^{2}を10秒以上継続しない ③裏面に達するき裂、貫通穴などを生じない
準不燃材料	10分		
難燃材料	5分		

試験条件
輻　射　熱　量: 50kW／m^2
試料の受熱面積: 0.00884m^2
排　気　流　量: 0.024±0.002m^3/s

2.3.2　難燃特性の評価

コーンカロリメータを用いた、高分子材料の燃焼特性の総合評価や難燃剤の添加効果の評価を以下に示します。

・材料のもつ基本的燃焼特性
（最高発熱速度、全発熱量、発煙量、損失質量、着火時間、CO発生量、CO_2発生量、・・・・・）
・難燃剤添加による材料の難燃化効果の評価
（発熱速度ピーク値の低下、総発熱量の低減、発煙の抑制、着火時間の遅延、発生ガス量の低減、・・・・・）
・難燃材の難燃化メカニズムの評価
・臭素系難燃剤に代替する難燃剤の評価

3. 結果の例

壁紙（PVC＋可塑剤）について、建築基準法不燃材料基準に準拠して行った結果を図3に示します。

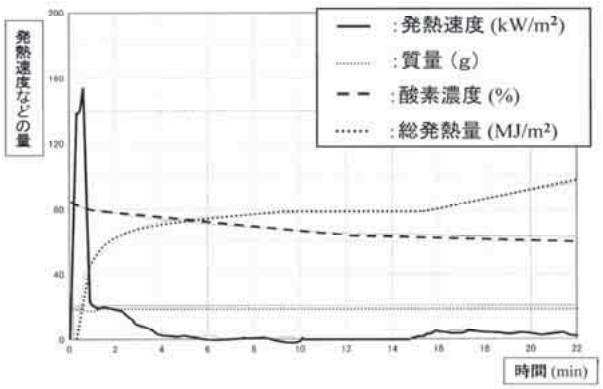


図3 壁紙の発熱性試験結果

この結果を建築基準法の不燃材料の要件に準じ評価すると以下のとおりとなります。

結　果	不燃材料の要件	評価
総発熱量　9.1MJ/m^2	総発熱量 8MJ/m^{2}以下	×
発熱速度　154kW/m^2	発熱速度が 200kW/m^{2}を10秒以上継続しない	○
裏面に達するき裂、貫通穴を認めない	裏面に達するき裂、貫通穴などを生じない	○

本試験に供した壁紙は建築基準法の不燃材料には合致しないことが判明しました。

4. 最後に

このようにコーンカロリメータは、建築基準法の性能評価のみならず、高分子材料の材料評価、難燃剤の添加効果、難燃のメカニズム解析などの難燃性の評価に幅広く活用できる装置です。高分子技術部門では、近年の難燃性に対する厳しい要求に対応するために、コーンカロリメータ以外にも多様な難燃性評価（酸素指数・引火点・発火点・UL94・FMVSS302・JIS K 6911など）を行っております。

（東京事業所高分子技術部　隠塚裕之）

トピックス

「活性汚泥呼吸阻害試験」のご紹介

1.「活性汚泥呼吸阻害試験」とは

本トピックスでは、「活性汚泥呼吸阻害試験」についてご紹介します。「活性汚泥呼吸阻害試験」とは、下水処理場の活性汚泥（微生物）に対する化学物質の呼吸阻害性を調べる試験です。

一般化学品の法規制において、我が国の化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）では要求されていませんが、最近施行された欧州のREACHや、中国の新化学物質環境管理弁法では、年間の製造・輸入量に応じて「活性汚泥呼吸阻害試験」を実施することとなっています。また、医薬品分野においては、1998年に米国食品医薬品局（US FDA）が、2006年には欧州医薬品庁（EMEA）が医薬品の環境リスクアセスメントを導入しており、それらの中で水生生物に対する影響を評価する試験のひとつとして「活性汚泥呼吸阻害試験」が要求されています（EMEAにおける試験法ガイドラインでは、表層水における予測環境中濃度が0.01μg／L以上の抗菌作用を有する医薬品に対して試験が必要となっています）。このような国際動向を受け、我が国においてもEMEAと同様の環境影響評価を導入する動きがあり、「活性汚泥呼吸阻害試験」が試験項目に盛り込まれる可能性があります。

このように、近年様々な法規制において「活性汚泥呼吸阻害試験」が採用され、今後、国内の法規制においても導入されることが予想されます。

2. 試験法の概要

活性汚泥呼吸阻害試験（OECDテストガイドライン209）の概要は以下のとおりです。試験に用いる活性汚泥は主に生活廃水を処理する下水処理場から採取します。採取した活性汚泥と被験物質を、栄養源となる合成下水（ペプトン、肉エキス、無機塩類等を含む水）に添加して試験液とします。この試験液を30分間及び（又は）3時間撹拌した時の溶存酸素（DO）濃度を測定し、活性汚泥（微生物）の呼吸により生じた酸素消費率（呼吸率）をモニターします。

これを数濃度区で実施し、対照区との比較で得られる呼吸阻害率が50％となる濃度（EC50値）を算出します。図1は、試験で使用するDO測定装置です。

図1　試験装置［溶存酸素（DO）測定］

3. 試験結果の解釈

試験結果の解釈として、EC50値付近以上の濃度では活性汚泥（微生物）に対して毒性を示す可能性があると評価できます。ただし、実験室レベルでは環境中で生じる複雑な相互作用を再現できないため、どの法規制においても明確な評価基準はありません。試験結果は、下水処理場もしくは環境中で生じる被験物質の好気的生分解において、阻害が起こらない被験物質濃度を確認するひとつの指標として利用されます。

4. 本機構の対応

本機構久留米事業所では、REACHの施行及び医薬品の環境リスクアセスメントの国際動向を受け、「活性汚泥呼吸阻害試験」をGLP試験として実施できる体制を整備しております。試験をご検討の際は、お気軽にご相談ください。

（久留米事業所　茅島孝和）

事業部門紹介

高分子技術部門　―大阪事業所・名古屋事業所―

1. はじめに

高分子技術部門は本機構が、創立以来行っていたゴム・プラスチック等高分子材料の公的機関としての歴史を引継いでおり、その長い歴史と経験の蓄積から、高分子材料の総合評価研究機関として国内外からも高く評価されています。当部門には、東京事業所、大阪事業所及び名古屋事業所の三事業所があります。

今回は、大阪事業所及び名古屋事業所を紹介します。

名古屋事業所

大阪事業所

2. 概要

大阪事業所は、技術第一課・第二課・総務課からなっており、技術第一課は物性試験、検査・審査を、技術第二課は分析試験を担当しています。

名古屋事業所は、物性試験、検査・審査を実施しています。

3. 業務案内

各事業所で実施している高分子材料の試験・分析の項目を以下に示します。

3.1 大阪事業所

①高分子材料の品質評価、製品評価、信頼性に関する試験
- 加硫ゴム及び加硫ゴム製品の機械的物性、電気特性、耐熱性、耐寒性、耐オゾン性、燃焼性などの評価試験
- 熱可塑性プラスチック及び熱可塑性プラスチック製品の機械的物性、電気特性、耐熱性、耐寒性、耐オゾン性、燃焼性、耐クリープ性などの評価試験
- 各種ポリマー、配合剤、添加剤の配合効果の評価試験、配合設計
- 高分子材料のポリマー定性分析、各種配合剤の分析

②製品の各種評価試験・検査
- 新しい自動車燃料（アルコール含有ガソリン、低公害油、バイオディーゼル燃料など）によるゴム・樹脂・金属部品への影響調査
- 都市ガス・LPGガス用ゴム管・都市ガス用強化ガスホースの業界自主検査
- 量販店・百貨店など納入時に必要な品質評価と証明
- 消防法危険物法令・危険物印層基準に基づく確認試験
- 建築・土木資材（コンクリート、樹脂部材、ゴム部材）のJISにもとづく評価試験
- 燃焼時に発生する有害ガスの分析、地球温暖化の原因物質の一つである二酸化炭素（CO_2）発生量の分析及び燃焼時の総発熱量の測定
- 小形チャンバー法によるホルムアルデヒドやトルエン等の揮発性有機化合物（VOC）の放散速度測定
- 天然ゴムラテックス製品中のアレルーギー原因物質の一つである水溶性タンパク質の定量分析

・RoHS指令に基づく有害重金属及び臭素系難燃剤（PBB及びPBDE）の分析

③事故原因調査

・製品クレームに関する原因調査

・変色原因調査

④異物分析

・食品中の異物

・ゴム・プラスチック等の材料中の異物

・異臭原因物質の調査

⑤厚生労働省告示等に基づく衛生試験

⑥新JIS登録認証審査

・JIS表示登録認証申請に伴う製品試験及び工場審査

・工場品質管理上必要な器差試験

⑦建築基準法に基づくホルムアルデヒド発散建築材料の性能評価

・国土交通省大臣認定取得のための各種ホルムアルデヒド発散建築材料の性能評価

3.2 名古屋事業所

①高分子材料の品質評価、信頼性に関する試験

・加硫ゴム製品の機械的、物理的、化学的性質の試験

・熱可塑性プラスチック及び熱可塑性プラスチック製品の機械的、物理的、化学的、熱的性質の試験

・高分子材料のポリマー定性分析、各種配合剤の分析

・自動車用材料の評価試験

②異物分析

・食品中の異物

・ゴム、プラスチック、その他材料の異物

③製品の各種評価試験・検査

・水道用ゴム製品、プラスチック製品、食品包装材の物性、分析試験

・建築、土木材料のJISに基づく評価試験

・都市ガス及びLPGガス用ゴム管の業界自主検査

・量販店等納入時に必要な品質評価と証明

④新JIS登録認証審査

・JIS表示登録認証申請に伴う、製品試験及び工場審査

・工場品質管理上必要な器差試験

以上のように、大阪事業所、名古屋事業所で同様の業務を行っておりますが、各々その地域に密着した事業展開を行っています。

4. 最近の依頼動向

4.1 大阪事業所

①ゴム・樹脂部品のユーザーからの依頼

納入実績だけで継続的に使用されてきたゴム・樹脂部品について、製品の要求性能の高まり、VE手法によるコストダウンから、特性値を測定する業務が増加しています。これは、数年～数十年継続して使用しているものの、そのゴム・樹脂材料の特性データがないため信頼性に欠けることや、購入価格の妥当性を再確認するために行われているようです。

②製品安全意識の普及

平成19年10月12日に消費生活用品安全法の一部が改正され、平成21年4月1日からは、長期使用製品安全点検制度が設けられるなど、消費者を保護する制度が進んでいます。これらを受けて、メーカー側の意識も変わってきており、製品の点検を行うメーカーも増えています。最近では、電材品の耐トラッキング性や耐アーク性の総点検や建築材料の燃焼性試験が増えています。

③事故原因調査

最近、ゴム製品やプラスチック製品のクラックや割れ発生の原因調査の依頼が多くなっています。その原因として、従来は国内で生産していたものをコスト削減のために海外、特に東南アジアから調達するケースが多くなっていますが、昨今の原油高の影響もあり、海外製品の品質が低下しているのも一因していると考えられます。

ゴム製品においては、外的要因として大気中のオゾンや溶剤等の化学薬品の暴露によるもの、内的要因として配合剤の分散不良や加硫不足が原因である場合がほとんどです。

一方、プラスチック製品においては、ソルベントクラック、異物の混入、再生材の過度の使用及び成型条件の異常に起因する場合が多くなっています。特にゴム製品の場合はこれらの原因を特定するためには、単に材料特性を知っているだけでは誤判断をしてしまう可能性があり、ゴムの配合から混練、成型加硫といった一連の幅広い知識が要求されます。本機構は、50年以上のゴム技術の蓄積があり、そのため他機関からの紹介による依頼も多いのが現状です。また、割れた破面解析の依頼も多く、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた破面解析能力の向上にも努めています。

④異物分析及び表面分析

主にゴム製品を中心として製品中の微細な異物や表面にブルームしてきた物質の定性分析や、水道の蛇口から出てきた黒色異物の分析、靴や合皮の変色物の定性分析といった依頼も多くなっています。これらの分析には、顕微FT-IR、EDX、PyGC-MS、TLC、等を用いて行っています。

4.2 名古屋事業所

現在ゴム製品やプラスチック製品の評価は、それぞれの評価項目ごとに試験片を作製して評価試験を行い、様々な特性値で評価します。ところが、実際に使用される製品は複雑な形状であることや、複合材料のために実際の製品とは異なる加工が施されていることがあり、特性値が異なることがあります。また、何年もの間継続して使用されてきた製品の特性値の変化を知ることで、安全性や使用期間の妥当性を見つけることが必要とされています。

特に最近では現場加工で出来上がる製品も多く、加工時の様々な要因から製品の特性値を変動させることも少なくありません。そこで、実際の製品そのものから試験片を採取し、機械的物性（引張・曲げ・圧縮・衝撃・耐熱）等の特性値での評価が多く行われています。

（名古屋事業所　百武健一郎）

シ リ ー ズ 解 説

化学物質の環境影響評価（2）
―生分解性試験―

久留米事業所　吉田智彦

1. はじめに

化学物質は製造、流通、使用、廃棄という過程の中で、大気、水、土壌といった環境中に放出されます。放出された化学物質は各々の環境において熱分解、光分解、加水分解、酸化還元等の物理化学的分解と微生物による生分解を受けますが、これらの中で最も寄与が大きいのが生分解です。環境中に放出される化学物質のなかには人の健康や生態系に有害性を示すものもあるため、化学物質の環境影響評価を行う上でその生分解性を評価することは非常に重要であるといえます。

そこで、ここでは化学物質の生分解性を評価することができる生分解性試験について解説します。

2. 生分解性試験とは

（1）生分解性試験の実施手順

生分解性試験の一般的な実施手順は図1に示すとおり5つのステップから成ります。

生分解とは微生物の作用により化学物質の構造が変化していき、最終的に水や二酸化炭素等の無機物になることです。また、環境中における生分解の中には酸素を必要としない嫌気的生分解もありますが、多くは酸素の消費を伴って生じる好気的生分解になります。化学物質の元々の構造が変化することを“一次生分解”、完全に無機化されることを“完全生分解”と言いますが、生分解性試験では、一次生分解と完全生分解のどちらを生分解性の指標とするかによって、測定するパラメータが異なります。一次生分解を評価する場合には化学物質の残留量、完全生分解を評価する場合には生物化学的酸素消費量（BOD）や二酸化炭素生成量等を測定します。

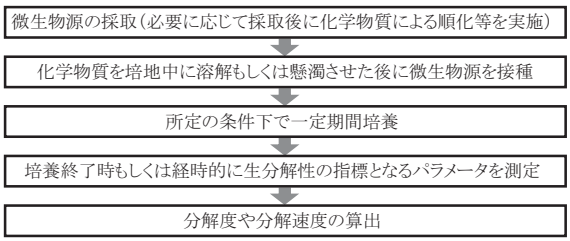


図1　生分解性試験の実施手順

微生物源に関しては、下水処理場の活性汚泥や放流水、さらに表層水や土壌、もしくはそれらの混合物が用いられます。

（2）生分解性試験の種類

生分解性試験には多くの種類がありますが、化学物質の安全性評価に関する国際的協調の観点から、代表的な試験法はOECDテストガイドラインとして採択されています（表1参照）。これらの試験法の大部分は、易生分解性試験、本質的生分解性試験、シミュレーション試験という3種類に分類され、目的に応じて選択することができます。

表1　OECDテストガイドラインとして採択されている生分解性試験

種　類	テストガイドライン番号及び名称
易生分解性試験	301A　DOC Die-Away 試験
	301B　CO_2 発生試験
	301C　修正 MITI 試験（Ⅰ）
	301D　Closed Bottle 試験
	301E　修正 OECD スクリーニング試験
	301F　Manometric Respirometry 試験
	310　CO_2 in Sealed Vessel 試験
本質的生分解性試験	302A　修正 SCAS 試験
	302B　Zahn-Wellens／EMPA 試験
	302C　修正 MITI 試験（Ⅱ）
	304　土壌中における本質的生分解性試験
シミュレーション試験	303　好気的汚水処理シミュレーション試験
	307　土壌中における好気的／嫌気的生分解性試験
	308　水／底質中における好気的／嫌気的生分解性試験
	309　表層水中における好気的生分解性試験
その他	306　海水中における生分解性試験
	311　消化汚泥中における嫌気的生分解性試験

易生分解性試験は、化学物質で順化していない微生物を用い、かつ化学物質に対する微生物の割合が少ない条件で培養を行うため、分解され難い条件となっている試験です。生分解性の指標は主に完全生分解であり、この試験において生分解性が認められた化学物質は“易生分解性”として分類され、環境中で容易に生分解すると予想されます。

本質的生分解性試験は、化学物質で順化した微生物を用いたり、易生分解性試験に比べ化学物質に対する微生物の割合を多くしたり等して、最適条件下において生分解されるか否かを評価する試験です。生分解性の指標は主に完全生分解であり、この試験において生分解性が認められた化学物質は“本質的生分解性”として分類され、環境中に永久

的には存在しないと考えられますが、速やかにかつ確実に生分解する保証はありません。

シミュレーション試験は、摸擬する環境と同様の条件（微生物源、化学物質濃度等）で培養を行う試験です。易生分解性試験や本質的生分解性試験の主たる目的が生分解性に関する分類であるのに対し、シミュレーション試験は模擬する環境中における化学物質の動態を把握すること（一次生分解速度、完全生分解速度、半減期等を算出すること）を主たる目的としています。よって、この試験では生分解性の指標として一次生分解と完全生分解の両方が用いられます。

3. 法規制における取扱い

日本、海外（EU、米国、中国、韓国等）を問わず、各国の化学物質管理規制の中で、一定の年間製造・輸入量以上になると易生分解性試験の実施が求められます（ただし、米国の場合は米国環境保護庁との協議により試験を実施するか決定します）。よって、化学物質管理規制においては、易生分解性と分類されるか否かが化学物質の安全性を評価する上で一つの基準となっていると言えます。

日本では年間、1トン以上の製造・輸入量の場合に、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）の試験法通知「新規化学物質等に係る試験の方法について」に記載された易生分解性試験（化審法生分解性試験）を実施することになっています。この試験方法はOECDテストガイドライン301Cに相当するものです。化審法において易生分解性試験は化学物質の安全性評価の第一段階と考えられています。そのため、易生分解性と判断され（BODによる分解度が60％以上）、かつ分解中間体が1％以上生成しなかった場合には“良分解性”と判定され、化学物質の安全性に関する他の試験は免除されます。一方、“良分解性”と判定されなかった場合には、原則1％以上残留した成分すべてについて、生物濃縮性、生態毒性、ヒト毒性といった安全性に関する更なる知見が必要となるため、化審法申請に必要な費用及び期間を把握する上で易生分解性試験は非常に重要なものです。なお、易生分解性と判断されなかった場合や分解中間体が1％以上生成した場合でも、本質的生分解性試験であるOECDテストガイドライン302Cの試験結果に基づいて“良分解性”と判定されることがあります。

海外の化学物質管理規制における易生分解性試験の位置付けは日本と異なっており、化学物質の安全性データセットの1つとして他の試験と同列に取扱われています。そのため、易生分解性試験の結果が他の安全性評価に関する試験実施に影響を及ぼすことはありません。ただし、EUのREACHにおいては、年間100トン以上の製造・輸入量の化学物質について、易生分解性ではなかった場合に、環境リスクアセスメントを目的として当該化学物質の暴露が予想される領域を対象としたシミュレーション試験を実施することになっています。

法規制では、長らく化学物質管理規制の中だけで生分解性試験が実施されてきましたが、近年になって、EU及び米国で導入された医薬品の環境リスクアセスメントにおいても、環境中に一定量以上排出される医薬品について生分解性試験の実施が求められるようになりました。EUの場合、下水処理場における医薬品の除去の程度について確認することを目的として、易生分解性試験を実施することになっています。その結果、易生分解性ではなかった場合には、水環境中における生分解性を把握することを目的として、さらに水／底質中における生分解性を評価するシミュレーション試験であるOECDテストガイドライン308を実施することになっています。

4. 生分解性試験の動向

現在、OECDでガイドライン化が進められている生分解性試験として「Simulation Tests to Assess Biodegradability of Chemicals Discharged in Wastewater」があります。この試験法は下水道に排出された化学物質の生分解性を評価するシミュレーション試験であり、下水処理場の活性汚泥槽中、下水処理場の放流水と表層水が混合する領域等5つの領域における化学物質の動態を把握することができます。易生分解性試験と同等の取扱いはできないため、化審法に適用することは難しいと考えられますが、多くの化学物質の環境中への主たる排出経路は下水道と考えられることから、EUのREACHにおいて環境リスクアセスメントを行う際にこの試験が適用される可能性が考えられます。

5. 本機構の活動

本機構は化審法生分解性試験（OECDテストガイドライン301C）を中心に30年以上にわたり生分解性試験を実施しており、気体から分子量分布を有する反応生成物まで5000種類以上の物質について実績を有しております。また、本機構は化審法生分解性試験（OECDテストガイドライン301C）の微生物源として用いる標準活性汚泥の調製を国内で唯一行っている機関であり、標準活性汚泥の国内試験機関への供給も行っております。生分解性試験は目的や化学物質の性状等に応じて、試験法、試験設計、分析手法が様々ありますが、本機構では豊富な経験及び実績に基づき最適な生分解性試験を実施することが可能です。法規制対応を目的とした生分解性試験はもちろんのこと、自主管理や研究開発を目的とした生分解性試験についてもご相談を承りますのでお気軽にお問合せ下さい。

本機構の活動から

２００８分析展出展

社団法人日本分析機器工業会主催の「2008分析展」が、9月3日から5日までの3日間幕張メッセで経済産業省などの後援により開催され、本機構では、例年と同じく、テーマ展示コーナー「ソリューションコーナー」に、クロマト技術部、化学標準部、環境技術部など分析に関係する業務を中心に出展いたしました。

また、分析展と同時に開催された新技術説明会において、クロマト技術部が「3μmODSカラムを使いこなすコツ」という演題でセミナーを行い、3μmODSカラムの特長を生かした分析のコツやノウハウを紹介いたしました。

多くの方に展示コーナー、新技術説明会に来ていただきまして、本機構を知っていただく良い機会となりました。

会場全体では23,211名の方が来場し、本機構ブースにも多くの方に来ていただきました。この場をお借りいたしまして、本機構ブースにお立ち寄りいただきました方々に心から御礼申し上げます。

（企画部　赤木秀人）

日本分析化学会先端分析技術賞表彰報告

本機構の研究表彰事業の一つとして社団法人日本分析化学会の先端分析技術賞に本機構のスポンサーシップによるCERI評価技術賞の第1回目の表彰が9月3日幕張メッセ国際会議場において行われました。受賞者は次のとおりです。

受賞者：上原 伸夫氏（宇都宮大学大学院工学研究科）
業　績：「分離・センシング機能を有する熱応答性高分子の分析化学的応用

（企画部　赤木秀人）

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63号秋季号をお届けいたします。
巻頭言は、「自動車産業と化学産業の連携による化学物質管理に向けて」について、トヨタ自動車株式会社 CSR・環境部 担当部長　浅田 聡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、11月26日から東京ビッグサイトで開催されます「全日本科学機器展in東京2008」に出展いたします。多くの方々のご来場を心よりお待ち申し上げます。

（企画部　渡邉美保里）

http://www.cerij.or.jp

CERI NEWS　　発行日　平成20年10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　mail to:cerinews@ceri.jp

再生紙を使用しています