

巻頭言

ソフトナノマターと化学物質評価研究機構への期待

九州大学 大学院工学研究院
応用化学部門 教授 田中敬二

近年、ソフトマターとかソフトマテリアルという語に出会う機会が多い。言葉の起源は定かでないが、1991年 P. G. de Gennes がノーベル物理学賞の受賞講演のタイトルとして使用している。高分子、ゴム、ゲル、コロイド、ミセル、液晶、生体高分子などがその代表例であり、金属やセラミックス等と比較して柔らかい。ソフトマテリアルに共通する特徴のひとつは、その構成分子が比較的大きいことである。したがって、その構造には分子サイズに起因するメゾスコピックスケールの秩序性が発現し、そのダイナミクスは遅くなる。ソフトマテリアルの構造・物性に関する研究は多岐にわたっているが、ここでは、モノマーが共有結合で連結した巨大分子の高分子について触れたい。

身の周りを見渡すと高分子材料で溢れている。原稿を執筆しているパソコン、机、ペットボトル、電話機、ノート、私たち自身、皆、あるいは、その多くが高分子からできている。しかしながら、高分子科学における学術体系化の歴史は浅い。Staudinger のゴム直鎖構造説の提唱は1917年であり、その後、高分子科学は新しい触媒による重合法の開発、分子鎖構造・物性の統計的解釈、固相反応によるペプチド合成法の確立や白川英樹先生による導電性高分子の発見等、目覚ましい発展を遂げている。

高分子が21世紀の情報、環境、エネルギー等を支える機能材料の中心となることは間違いない。例えば、燃料電池や太陽電池、水浄化システム、ヘルスケア、自動車や航空機などの部材はもちろん、外部刺激に応答して自ら機能を

発現する材料等への展開が期待される。高度に機能化された材料を創製するには、高分子を精密にデザインし、合成する必要がある。また、その高分子の自己秩序化による凝集状態およびダイナミクスを局所領域で制御し、巨視的に組織化しなければならない。これらの複雑さを理解し予測するには、マルチスケールのシミュレーションも必要となる。筆者らは束縛領域における高分子の構造と物性に興味を持ち、研究を展開している。ここで束縛領域とは、三次元バルク状態と異なっているという意味で、表面・界面や分子鎖の空間的広がりより薄い超薄膜を意味している。束縛場における高分子の構造と物性は、異種相と接するためエネルギー状態が著しく異なるため、三次元バルク試料を用いて蓄積されてきた科学では説明できない場合が多い。したがって、ナノサイエンスの進行とともにそれらに応用した高分子材料が製品化されれば、現状からは予想できない問題に発展する可能性も否定できない。

高分子材料に基づく製品が事故を生ずると、消費者、メーカーはもちろん、材料研究者もダメージを受けるであろう。このようなことがあってはならない。とはいえ、事故は様々な要因が複合的に重なって発生するため、その解明や対策は容易でなく、さらには、迅速性が要求される。知識と経験に基づく研究者が最新の設備で取り組んでこそ、解決できる課題である。消費者、メーカー、大学人からの化学物質評価研究機構への信頼と期待は大きい。

CERI 財団法人 化学物質評価研究機構

CONTENTS

●巻頭言	ソフトナノマターと化学物質評価研究機構への期待 九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 教授 田中 敬二
●技術紹介	低密度ポリエチレン (LDPE) の生分解挙動
●業務紹介	微量水分計 (1vol ppm 以下) の校正 新たな分解シミュレーション試験 (OECD TG314B/TG314D) のご紹介
●トピックス	ストックホルム条約第4回締約国会議の結果について
●事業部門紹介	クロマト技術部門 — 東京事業所 —
●シリーズ解説	化学物質の環境影響評価(5) — 環境モニタリング —

●本機構の活動から	第14回化学物質評価研究機構研究発表会開催 平成21年度 CERI 公募型研究助成の研究テーマ決定
●お知らせ	CERI 若手奨励賞及び最優秀発表論文賞表彰報告 日本分析化学会先端分析技術賞 2009年度受賞者決定及び2010年度候補者推薦受付 クロマトセミナー2009のご案内
●編集後記	

低密度ポリエチレン（LDPE）の生分解挙動

東京事業所高分子技術部 渡邊智子

1. はじめに

ポリエチレン（PE）は、世界で最も生産量の多いプラスチックであり、工業的にも生活必需品としても大量に使用されているかけがえのない重要な材料ですが、その廃棄量も莫大です。PEフィルムを土壌やカビで処理した従来の実験では、分解されるのは分子量1000～1300のオリゴマーまでで、それ以上の高分子量PEは生分解しないとされてきました。PEはゴムやポリ塩化ビニル（PVC）のように可塑剤の添加もなく、非極性で水分も寄せ付けず、主鎖がC-C結合であるため微生物の影響を受け難いのがその理由です。もしもこのPEが、現在上市されている生分解性プラスチック同様の生分解性を示すのであれば、地球環境保全に非常に大きな役割を果たすと思われます。

2. 32年以上埋設されたLDPEと他ポリマー成形品の生分解挙動^{1,2,3,4)}

LDPEの生分解挙動とその分解メカニズムを把握するために、山林や畑等でフィールド調査を実施し、32～37年間土壌中に埋設していたLDPE、PVC、ポリスチレン（PS）、尿素樹脂（UF）成形品を試料として、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）、顕微鏡付フーリエ変換赤外分光光度計（顕微FT-IR）を用いて詳細に分析しました。PVC、PS、UFは32年以上微生物活性な土壌に埋設していても、ほとんど微生物劣化を生じませんが、LDPEの土壌に接していた部分は白化し、重量減少を伴い著しく劣化していることを確認しました。SEM観察から分解途上の白化部分には酵素分解跡（微生物の体形をフィルム表面に写し出すボディーマーク）が認められたのに対して（図1）、土壌に接触していなかつ

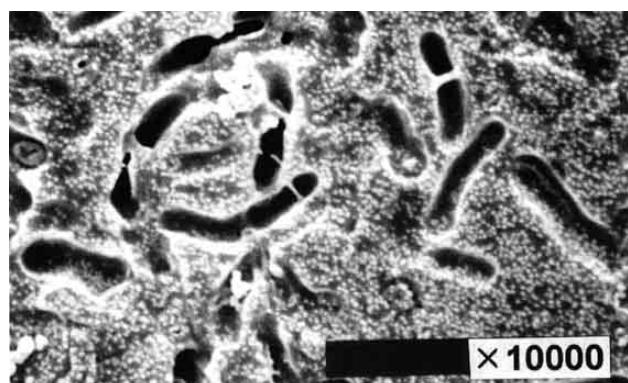


図1 分解の初期時LDPE表面上に酵素分解により生ずる特徴的なボディーマーク

た無変化部分に酵素分解跡は皆無でした。厚みのあるLDPE成形品のGPCによる分子量及び分子量分布を測定し、表面部分と空気に影響されない中心部分を比較すると、土壌接触表面部分では数平均分子量の低下と分子量分布の低分子側へのテーリング現象が認められました。顕微FT-IRによる表面分析より、LDPEは土壌接触部と非接触部では酸化劣化の機構に明白な差があり、土壌非接触部の無変化部分は、酸化生成物のほとんどがカルボン酸、ケトンで、土壌接触部である白化部分では、カルボニル基に由来する吸収が減少し、その分、炭素-炭素二重結合による吸収の増加が認められました（図2）。土壌非接触部では通常の酸化劣化が生じているのに対し、土壌接触部では劣化が酸化劣化と微生物分解との複合機構で進行すると結論づけられました。微生物の存在下では通常の酸化で起こるアルコキシラジカルの β 開裂のほかに、 γ 開裂によって末端ビニル基と揮発生成物を生じる機構の存在が示唆されました。以上の結果は、一般に微生物分解しないといわれている高分子量LDPEでさえも、微生物活性な土壌中に数十年という長期間埋設していれば、微生物が関与した酸化分解によって低分子化することを示しています。また、微生物分解の加速には、通常の酸化反応を促進して活性点を増やし微生物がより分解し易くなる条件を作ることが不可欠であることを確認しました。フィールドに廃棄され、日光に暴露されて光劣化が進行したLDPEフィルム等の成形品は、分子鎖中にカルボニル基、水酸基等の親水基を生成して、土壌中の水分をフィルム表面に吸着します。その結果、フィルム表面と微生物との間に親和性が生じ、微生物が生育しやすい環境になり、土壌中の微生物が徐々にLDPEフィルム表面に誘引され、ゆっくりと生分解が進行します。

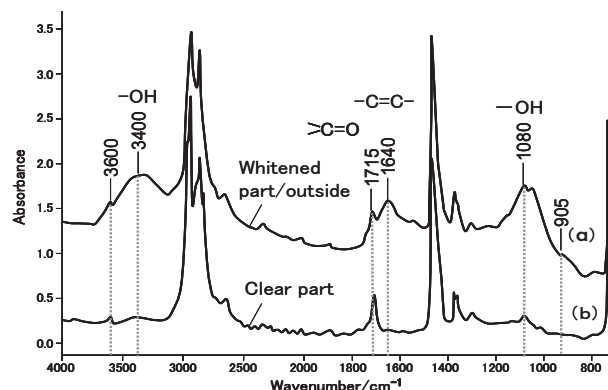


図2 32年以上土壌埋設されたLDPEフィルムのFT-IRスペクトル
(a) 土壌接触部：白色部 (b) 土壌非接触部：透明部

3. LDPEの分解能を有する微生物の単離・同定⁵⁾

LDPEは微生物活性な土壌に接触して埋設されると生分解が進行することから、LDPE分解能を有する微生物の分離用試料として、農業用マルチフィルムとして使用後、トラクターで畑に鋤き込まれて分解途上のLDPEフィルムや、ゴミ捨て場に埋設されて分解途上のLDPEフィルムと、その付着土壌を用いました。集積振とう培養法によりLDPEを特異的に分解する微生物として、バシラス・サーキュランス (*Bacillus circulans*)、バシラス・ブレーブス (*Bacillus brevis*)、バシラス・スフェリカス (*Bacillus sphaericus*) の3種類を同定しました。これらは、稲ワラに付着している納豆菌の一種であり土壌中に常在します。同定された3種類の微生物についてLDPEに対する資化試験を行いLDPE分解能力の確認を行いました。増殖させた大量の菌体を、屋外暴露により劣化させたLDPEフィルムを添加した液体培地に植菌し、培養3ヵ月後に採取して分解状況をSEM観察により評価しました。図3 c) はLDPEフィルム表面のバシラス・サーキュランスの周囲が分解されている様子で、偶然にも成形時の金型による微細なダイラインが、同じ視野のLDPEフィルム表面に観察されました。この結果は、液体培地に投入した高分子量のLDPE成形フィルム表面をバシラス・サーキュランスが資化している決定的な証拠となりました。以上のLDPEの生分解メカニズムの掌握と分解菌の同定により、LDPEは時間を要しますが確実に生分解が進行することを明らかにしました。

4. 生分解誘引剤の開発と長期土壌埋設による有効性の評価⁶⁾

生分解メカニズム解析結果を基に、LDPEの生分解を促進するためのシランカップリング処理したでんぶん、酸化分解促進剤としての酸化植物油、ステアリン酸鉄、酸化ワックス、成形加工時の吸湿剤としての酸化カルシウムを配合した生分解誘引剤を開発しました。13年間土壌埋設した生分解誘引剤添加LDPEフィルムは、生分解の進行による微細な空孔が生成して、フィルム全体が、生分解途上に発現する特有の著しい白化現象を生じて破片化し、多くの部分が消失していました。採取された試料は埋設当初の一部分のみであったことから、残存していたフィルムは、土壌との接触状況、菌相の分布の違いなどにより分解の進行が比較的遅かった部分であると考えられます。フィルム断面のSEM観察から、生分解誘引剤の存在している部分を中心にLDPEの分解が進行している様子が認められ、特に澱粉存在部を起点として、その周囲に分解が拡大され、部分的にポリマーの欠損も見られました (図4)。GPC測定では13年間の埋設で土壌接触部における数平均分子量が非接触部との比較で約13%低下するとともに、顕微FT-IR測定では通常の酸化劣化で生じるカルボニル基 (カルボン酸及

びケトン) の生成と同時に主鎖中の炭素 - 炭素二重結合、アルコール由来の-OH基の生成等、LDPEの生分解特有の顕著な現象を示しています。一方、土壌非接触部では添加した酸化植物油等による通常の劣化現象特有のカルボニル基の生成が顕著に認められます。すなわち、土壌接触部分と非接触部分では、酸化劣化の機構に明白な差異があり、生分解誘引剤を添加したLDPEフィルムは比較的短期間で、32年以上微生物活性な土壌に埋設していたLDPEフィルムと同様の劣化・生分解挙動をたどります。一般に使用されているLDPEフィルムは、劣化・分解が進行して破片化するまでに32年以上の土壌埋設期間を要しますが、生分解誘引剤添加LDPEフィルムは、13年間の土壌埋設期間で破片化することから、生分解誘引効果は極めて有効と考えられます。これら生分解誘引剤添加LDPEは他の生分解プラスチックと比べ、その分解スピードは遅いものの、分解が著しく促進され、土壌埋設時の条件さえ整えば十分に分解することが明らかとなりました。

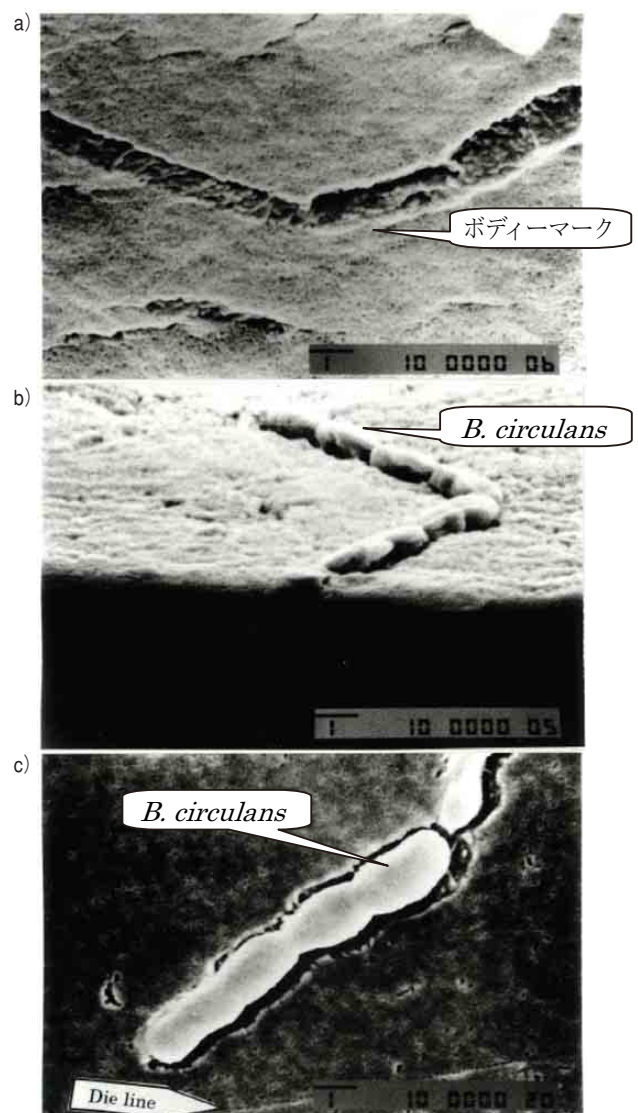


図3 B. circulansによるLDPE分解能力の確認

- a) 洗浄後のLDPEフィルム表面
- b) 洗浄前のLDPEフィルム表面
- c) B. circulans周囲の分解とダイライン

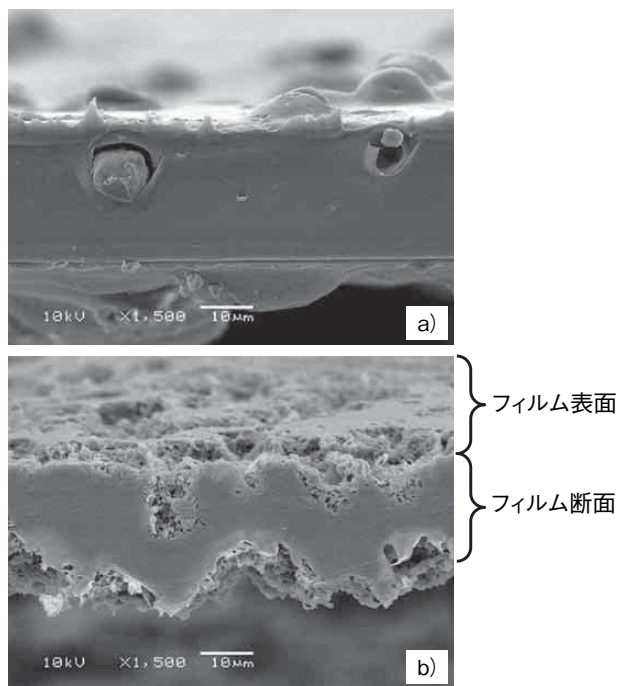


図4 13年間土壌埋設前後の生分解誘引剤添加LDPE フィルム断面のSEM観察
a) 埋設前の生分解誘引剤添加LDPE フィルム断面
b) 13年間埋設後の生分解誘引剤添加LDPE フィルム断面

5. 結論と今後の展望

LDPEは、これまで生分解しないとされてきましたが、長期間土壌埋設されていたLDPEを詳細に分析することにより、生分解が進行することを確認し、分解機構を提案し、分解菌を同定しました。さらに、明らかにした生分解メカニズムに基づき、新規な生分解誘引剤を開発し、生分解誘引剤添加LDPEを13年間土壌埋設し、その有効性を明らかにしました。これら一連のLDPEの研究は、生分解プラスチックばかりではなく、土壌に接するさまざまな成形品、工業材料の信頼性、耐久性等の評価にもつながり、極めて有益と考えられます。

- 1) Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N.; Ono, K.: J. Appl. Polym. Sci., 56, 1789 (1995)
- 2) Ohtake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N.; Ono, K.: J. Appl. Polym. Sci., 70, 1643 (1998)
- 3) Ohtake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N.: Polym. Degrad. Stab., 60, 79 (1998)
- 4) 大武義人, 小林智子, 浅部仁志, 矢吹増男, 村上信直, 小野勝道: 日本化学会誌, 4, 325 (1996)
- 5) Watanabe, T.; Ohtake, Y.; Asabe, H.; Murakami, N.; Furukawa, M.: J. Appl. Polym. Sci., 111, 551 (2009)
- 6) 渡邊智子, 大武義人, 浅部仁志, 小山文夫, 村上信直, 古川睦久: 日本ゴム協会誌, 81 (6), 204 (2008)

業 務 紹 介

微量水分計（1 vol ppm 以下）の校正

東京事業所化学標準部 西野朋恵

1. はじめに

半導体の製造工程では、製品の品質を確保するため、製造ラインで使用されるガスに不純物として含まれる水分量を一定量以下に抑える必要があります。また、半導体業界向けに限らず、ガスメーカーが販売している純ガスは、不純物として含まれる水分が一定値未満（例えば、1 vol ppm 未満など）であることが製品規格として決められている場合があります。

従来から、微量水分領域（1 vol ppm（露点温度 約 -75℃）以下）の測定が可能な装置は市販されていましたが、その領域のトレーサビリティが明確な水分標準は未整備であり、装置の校正、あるいは正確に測定が行われているかどうかの確認ができませんでした。

近年、キャビティリングダウ分光法（CRDS）を用いた分析計の登場や水分発生法の開発により、微量水分領域の標準の開発が可能になりました。今年、独立行政法人産業技術総合研究所（以下、産総研）が、12～1200 vol ppb（露点温度 約 -100～-75℃）の範囲で微量水分標準を整備しました。化学標準部では、微量水分計校正装置を導入し、微量水分計の校正業務を開始します。

2. 微量水分計校正装置の概要

校正装置（図1）は、微量水分計と水分発生装置から構成されます。

微量水分計は、CRDSを原理とする Tiger Optics 社製 HALO+（測定範囲 0.4 vol ppb～20 vol ppm）を使用しています。CRDSは分光光度法的一种です。測定セルに入射したパルスレーザー光は2枚の高反射率ミラーの間を往復しながら減衰します。反射するごとにミラーから漏れ出す光の強度も減衰し、その減衰にかかる時間は水分の濃度が高いほど短くなります。この現象を利用して、水分濃度を測定します。測定セルの実効光路長は数kmと非常に長いので、高感度な測定が可能です。また、従来の水分計よりもレスポンスが早い点も大きな特徴です。

水分発生装置では、拡散管法により水分を発生します。液溜めと呼ばれる容器から細長い管（拡散管）が伸びており、管の先端から水分が拡散していきます（図2）。温度や圧力等の条件が一定であれば、拡散する水分量は一定になります。さらに、水分含有量を極力抑えた窒素ガスで希釈することにより、水分量の調整が可能です。



図1 微量水分計校正装置

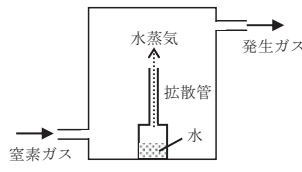


図2 拡散管法の概念図

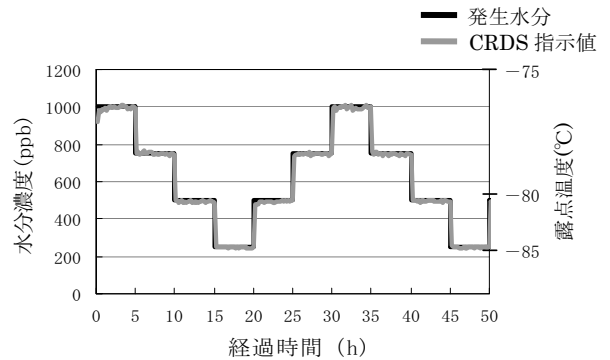


図4 測定例

3. 校正方法

微量水分発生装置に本機構のCRDSと依頼品の分析計を接続します。微量水分発生装置で発生させた水分を双方の水分計で測定し、その出力値の違いから依頼品の校正を行います。本機構のCRDSは産総研で校正されていますので、校正結果は国家計量機関である産総研へトレーサブルになります。校正範囲は10～1200ppbです。この範囲内のご指定いただいた濃度について校正を行います。また、希釈ガスは窒素のみとなります。

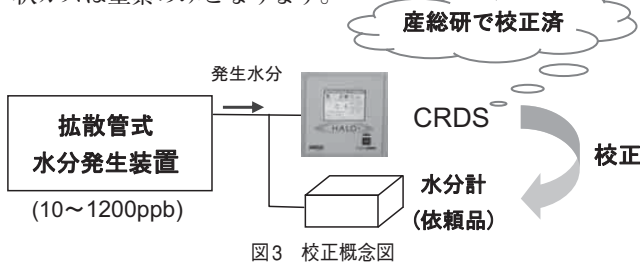


図3 校正概念図

4. 校正依頼品について

依頼品については、CRDS式、五酸化リン式、静電容量式、水晶振発式、光学露点式等の各種水分計に対応予定です。ただし、一定時間内（5～10時間）に出力値が安定しない依頼品については、校正を実施できない場合があります。

また、水分計だけでなく、水分除去装置の性能評価、容器詰め純ガス（窒素、ヘリウム等）に不純物として含まれる水分の測定にも対応します。

5. 最後に

本業務は平成21年7月に受付を開始しました。簡単なリーフレットも用意していますので、ご不明な点等ございましたらお気軽にお問い合わせください。

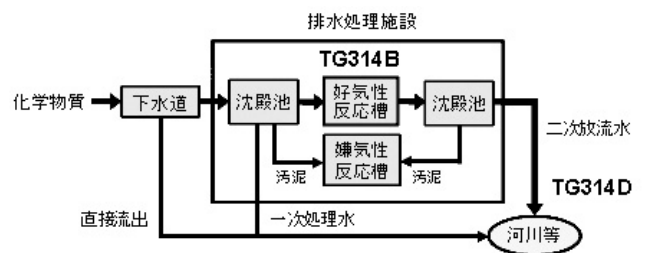
新たな分解シミュレーション試験（OECD TG314B/TG314D）のご紹介

久留米事業所 吉田智彦

1. はじめに

2008年10月3日にOECDにおいて新たな試験法として採択されたOECDテストガイドライン314（TG314）「Simulation tests to assess the biodegradability of chemicals discharged in wastewater」は、化学物質が下水道経由で水圏に流出する際の環境運命を評価できるシミュレーション試験（模擬する環境中における化学物質の消失速度、無機化速度、半減期等を算出することを主たる目的とした試験）です。多くの化学物質の場合、自然環境中への主たる流出経路は下水道経由での水圏への流出と考えられることから、化学物質管理を行う際の様々な目的において、今後はTG314が活用される可能性が考えられます。

TG314はA～E法の5つの試験法から成っており、下水道に流入した化学物質が水圏に流出するまでの経路中の5つの領域における化学物質の運命を評価することができます（図1参照）。この度、本機構では、5つの試験法のうち、TG314B及びTG314Dの受託を開始しましたので、これらの試験法についてご紹介します。



OECDテストガイドライン314より(2008)

図1 化学物質の下水道を経由した水圏への流出経路

2. OECD TG 314B/TG314D

TG314Bは、排水処理施設の好気性反応槽中における化学物質の運命をシミュレートする試験であり、排水処理施設における化学物質の除去の程度（排水処理施設から河川等への流出状況）を把握することができます。一方、TG314Dは、排水処理施設の二次放流水と河川等との混合領域における化学物質の運命をシミュレートする試験であり、化学物質が排水処理施設から河川等に流出した場合の下流域への移行状況を把握することができます。

TG314Bが対象とする好気性反応槽はTG314の5つの試験領域の中でも最も分解が活発に生じる領域であり、TG314Dが対象とする領域は化学物質が水圏に流出する部分に相当することから、下水道を経由して水圏に流出する際の化学物質の運命を評価する上で、TG314B及びTG314Dは、TG314の5つの試験法の中でも特に重要な試験法であると言えます。

3. 試験法の概要

TG314Bでは好気性反応槽から採取した活性汚泥を、TG314Dでは二次放流水及び活性汚泥と河川水等を混合したものを試験液として用います。これらの試験液に化学物質を添加した「生物系」と、生物系を滅菌した「非生物系」について、一定期間培養を行います。培養期間中に、化学物質の残留、分解中間体の生成、バイオマスへの吸着及び取り込み、無機化等の状況について定期的に確認することにより、排水処理施設の好気性反応槽中や二次放流水と河川等との混合領域における化学物質の運命を評価します（図2参照）。

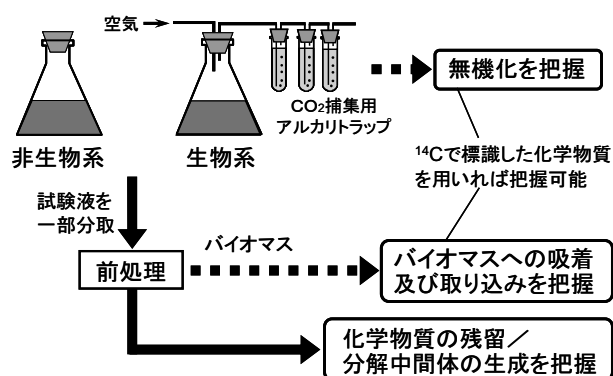


図2 TG314B/TG314Dの試験実施手順

4. 活用方法

（1）排水の適切な管理

多くの化学物質の製造工場では、製造している化学物質を含む排水を工場内で処理し、河川等に排出していますが、TG314B及びTG314Dを実施することにより、工場で当該

物質の製造を開始する前に、河川等への流出状況及び河川等に流出した場合の下流域への移行状況を評価することができます。

また、化学物質の製造工場の排水処理施設の運転条件（微生物濃度、排水滞留時間等）を、TG314Bで得られる試験結果（当該物質の半減期等）を用いて最適化することにより、工場から河川等に流出する化学物質の量を削減することができます。

さらに、エンドユーザーから下水道に排出されることが予想される化学物質について、TG314B及びTG314Dを実施することにより、当該物質を上市する前に、河川等への流出状況及び河川等に流出した場合の下流域への移行状況を評価することができます。

（2）欧州及び米国における医薬品の環境リスク評価

欧州及び米国では、医薬品を上市する際に環境リスク評価を行うことが義務づけられていますが、医薬品はその使用形態から下水道を経由して水圏に流出する可能性があるため、TG314B及びTG314Dで得られた半減期を分解速度パラメータとして用いることで、より現実的な環境リスク評価を行うことができます。

（3）欧州の化学物質規制

欧州の化学物質規制であるREACH（Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals）では、100トン/年以上製造又は輸入する化学物質で環境残留性が無いことを証明できない場合に、暴露シナリオを考慮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。その試験の1つとして、TG314BやTG314Dをご利用頂けます。

上記の活用方法以外にも化学物質管理に関する様々な目的にTG314B及びTG314Dを活用できると考えられます。GLP試験として実施できる体制も整備していますので、お気軽にご相談ください。

トピックス

ストックホルム条約第4回締約国会議の結果について

1. 新規POPs物質の追加

本年5月にストックホルム条約（POPs条約）の第4回締約国会議が開催され、新たに9種類（*）の物質が附属書に追加されました。POPs条約とは、残留性有機汚染物質（POPs：Persistent Organic Pollutants）の製造・使用の禁止、排出削減等を規制している条約です。対象となる

POPsにはPCB、DDTなど、環境中での難分解性（残留性）、高蓄積性（生物濃縮性）、長距離移動性、毒性の高い物質が指定されています。

（*）ストックホルム条約においては9種類の物質に分類されている

附属書A（廃絶）への追加

物質名	主な用途	主な規制内容	除外規定
テトラブロモジフェニルエーテル、ペンタブロモジフェニルエーテル	プラスチック難燃剤	製造・使用等の禁止	当該物質を含有する製品のリサイクル
クロルデコン CAS No. : 143-50-0	農薬	製造・使用等の禁止	—
ヘキサブロモビフェニル CAS No. : 36355-01-8	プラスチック難燃剤	製造・使用等の禁止	—
リンデン（ γ -HCH） CAS No. : 58-89-9	農薬	製造・使用等の禁止	アタマジラミ、疥癬の医薬品用の製造と使用
α -ヘキサクロロシクロヘキサン CAS No. : 319-84-6	リンデンの副生物	製造・使用等の禁止	—
β -ヘキサクロロシクロヘキサン CAS No. : 319-85-7	リンデンの副生物	製造・使用等の禁止	—
ヘキサブロモジフェニルエーテル、ヘプタブロモジフェニルエーテル	プラスチック難燃剤	製造・使用等の禁止	当該物質を含有する製品のリサイクル

附属書B（制限）への追加

物質名	主な用途	主な規制内容	除外規定
ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とその塩、ペルフルオロオクタンスルホンフルオリド酸（PFOSF） CAS No. : 1763-23-1 CAS No. : 307-35-7	撥水撥油剤、界面活性剤	製造・使用等の禁止	（以下の目的・用途） ・写真感光材料 ・半導体用途 ・フォトマスク ・医療機器 ・金属メッキ ・泡消火剤 ・カラープリンター用電気電子部品 ・医療用 CCD カラーフィルター など

「PFOSとその塩及びPFOSF」については現時点で代替の見通しが立たない用途があることから、附属書Bに追加することとなりました。今後、代替技術の開発を進めつつ、将来的な廃絶に取り組んでいくことになります。

附属書A（廃絶）及びC（非意図的生成物）への追加

物質名	主な用途	主な規制内容	除外規定
ペンタクロロベンゼン CAS No. : 608-93-5	農薬	・製造・使用等の禁止 ・非意図的生成による排出の削減	—

2. 今後の予定

改正される附属書の発効は、事務局による各国への通報

が到着してから1年後になりますが、平成21年6月26日に開催された化学物質審議会において、これらの物質は「化学物質審査規正法」に基づく第一種特定化学物質として指定することが適当であるとの結論が得られました。指定された物質については、その製造・輸入について事前の許可が必要となり、使用についても認められた用途以外は禁止され、使用されている製品については輸入を禁止する等の措置が講じられます。

今回附属書Bに追加された「PFOSとその塩及びPFOSF」については、条約で認められた範囲のなかで、日本に必須の特定の用途について適用除外の登録等を行う予定になっています。上記情報に関する詳細は、経済産業省報道発表資料（平成21年5月12日：『ストックホルム条約第4回締約国会議（COP4）の結果について』）をご覧ください。

3. 本機構での対応

本機構では、経済産業省より「第一種特定化学物質含有製品等安全性調査」事業を平成18年より受託しています。この事業は、市販工業製品に含有する第一種特定化学物質や第一種監視化学物質の試験方法を開発し、含有試験・溶出試験等から環境への化学物質の影響を評価するというものです。第一種特定化学物質は、製造、輸入及び使用が原則禁止されていますが、他の化学物質を製造する際に副生することがあり問題となっています。微量であってもその有害性から製品中の微量分析が必要となってきています。本機構では、豊富な経験と実績から、これら市販工業製品に含有する有害化学物質の微量分析のほか暴露評価・リスク評価も行っています。上記以外の物質に関しても製品中の化学物質のリスク評価が可能ですので、お気軽にお問い合わせください。

（東京事業所環境技術部 中村利美、和田丈晴）

事業部門紹介

クロマト技術部門 —東京事業所—

1. はじめに

クロマト技術部門は高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用カラム及びガスクロマトグラフィー（GC）用カラムの開発、製造、供給を行っています。

HPLC用カラムとしてはL-columnを1990年に、GC用カラムとしてはG-columnを1987年に上市しました。以来、その高い性能から今日までロングセラーを続けています。2007年にはL-columnを大幅にグレードアップしたL-column2を上市し、こちらも高い評価をいただいています。ここでは、これらの高性能カラムの特徴をご紹介します。

2. L-columnとL-column2

1) L-column

L-columnはシリカゲル系逆相HPLC用カラムであり、シリカゲル表面に存在するシラノール基にオクタデシルシリル基あるいはオクチルシリル基を化学結合させた充填剤を用いています。シラノール基にオクタデシルシリル基を結合させた充填剤はODSと呼ばれ、数多いHPLC充填剤の中でも分離性能が高く、最も多く用いられています。

シリカゲル系逆相カラムでは、充填剤シリカゲル表面に残存している未反応のシラノール基を不活性化するためトリメチルシリル化しています。これをエンドキャップ

ングと呼んでいますが、この処理が十分でなく、酸性であるシラノール基が残っていると塩基性分析対象物が吸着するため、ピークがテーリングし、保持時間が異常に長くなるとともに、シリカゲル自身の溶出も起こりやすくなるという問題が発生します。このように、エンドキャッピングの達成度はカラム性能を左右する最大の因子です。

本機構は20年以上前に、従来とは全く異なる発想による非常に反応率の高い新規エンドキャッピング法を開発しました。従来のエンドキャッピング法では立体障害のため未反応のシラノール基が多く残存していましたが、この新規法ではほとんどのシラノール基をエンドキャッピングでき塩基性分析対象物のピークテーリングもほとんどない高性能カラムができ、これを *L-column* として上市しました。以来、ユーザーの皆様から高い評価をいただき、長く使用していただいています。

2) *L-column*2

近年、LC/MS/MSが残留農薬分析の公定法に使用されるなど広く普及し、極低濃度の分析が日常的に行われるようになりました。このような分析においてODSカラムを使用する場合、シラノール基がわずかに残っていても、その影響が無視できなくなってきました。そこで、*L-column*で用いているエンドキャッピング法に代わる、より反応効率の高いエンドキャッピング法を開発しました。この方法を用いて製造されたカラムが *L-column*2です。このカラムではエンドキャッピングを究極まで高め、極低濃度の塩基性分析対象物でもテーリングなく、良好な定量性を実現しています。また、高密度にエンドキャッピング基を導入できたことにより、シリカゲルの欠点がほとんどなくなり、塩基性移動相でのカラム劣化を低減し、強酸性下での修飾基の加水分解もさらに起こり難くなりました。また、製造法の改善、品質管理の厳格化によりロット間のばらつきも低減しました。その結果、*L-column*2は *L-column*を超える低吸着性、高耐久性(経済的)、高再現性のカラムとなりました。

*L-column*2においても、内径0.075mm~20mm、長さ35mm~250mmと幅広いカラムサイズをカバーしており、ガードカラム及びマイクロカラム用のトラップカラムを取り揃えています。修飾基はODSのみですが、C8基やフェニル基など修飾基の種類も増やしていく予定です。

充填剤粒子径は3 μ m及び5 μ mですが、近く粒子径2 μ mの超高速カラムを上市予定です。2 μ mでは現行の5 μ mに比べ分離度の向上、分析時間の大幅短縮、感度の向上、溶媒使用量の大幅低減が期待できます(図1)。また、他社カラムと比べて、カラム圧が低いいため通常のHPLC装置で使用できる点も超高速カラムとしては画期的なものとなっています。

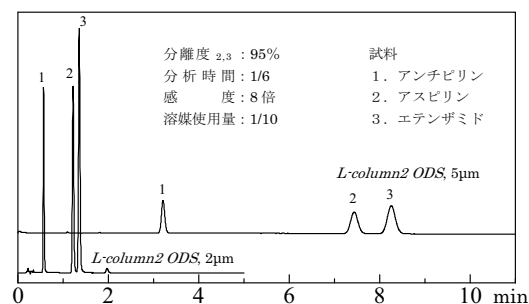


図1 2 μ m充填剤カラムの高速分析

【分析条件】 2 μ m: カラムサイズ2.1 $\times$ 50mm; 流量: 0.6mL/min
5 μ m: カラムサイズ4.6 $\times$ 100mm; 流量: 1.0mL/min
移動相: アセトニトリル/20mMリン酸(20/80); 温度: 25 $^{\circ}$ C;
検出: UV220nm

2. *G-column*

G-column は内径1.2 mmのバイレックスガラスカラムの内面に液相を化学結合させた、パックドカラムやキャピラリーカラムにないユニークな特徴をもったガスクロマトグラフ用カラムです。

充填剤を用いないオープンチューブラーであるためカラム圧が低く、カラムを長くすることが可能なため、パックドカラムに比較してはるかに高い理論段数を実現し、高分離能、高感度となっています(図2)。製造上の制約から40mが最長ですが、2本つなげて80mにして使用することも可能です。パックドカラムのように充填剤の担体の珪藻土に極性物質が吸着してピークがテーリングすることはありません。

内径1.2mmの大口径によりキャリヤーガス流量をパックドカラム並みの20mL/minとすることができ、 μ Lオーダーの試料溶液を全量注入できます。当然、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーにも最適です。キャピラリーカラムのようにスプリット等の試料注入テクニックが不要で、しかも全量注入であるため、再現性及び定量性は良好です。また、試料濃縮といった前処理が簡素化できます。さらに、試料はスムーズにカラム内に導入されるので熱分解化合物の分析に最適です。

液相はガラス管内壁に化学結合によって固定化しているため使用温度範囲が広く、ブリーディング(液相の排出)が少ないので長期間安定して使用できます。液相は無極性から強極性まで取り揃えています。

*G-column*はパックドカラム仕様あるいはキャピラリー仕様のガスクロマトグラフにも装着できます。

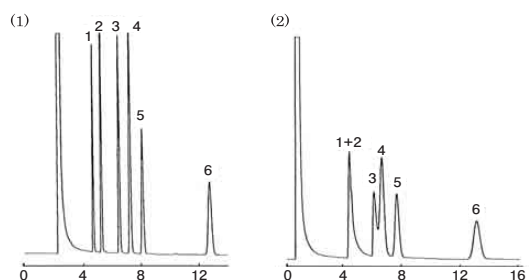


図2 *G-column*とパックドカラムのクロマトグラムの比較

【分析条件】 カラム: (1) *G-column* G-100 (40m, 1 μ m), (2) SE-30 (3mm I.D. $\times$ 2 m)
キャリヤーガス: He 20mL/min; カラム温度: 120 $^{\circ}$ C; 検出: FID
試料: 1.1-オクタノール, 2,2,6-ジメチルフェノール, 3,6-ジメチルアニリン
4.ナフタレン, 5.ドデカン, 6.トリデカン

3. クロマトグラフィー技術の普及活動

クロマト技術部では、クロマトグラフィー技術の進歩と普及のため、毎年クロマトセミナーを各地で開催しています。クロマトグラフィーの専門家を講師としてお招きして、クロマトグラフィーに関する専門的な事柄を分かり易く講演していただいています。さらに、本機構で蓄積したクロマトグラフィーの使用上のノウハウやトラブルシューティングをご紹介します。

また、クロマトグラフィーを行う上で役に立つ情報を「Technical Report」というリーフレットにご提供しています。アプリケーションデータも随時追加しており、これらは本機構のホームページでご覧いただけます。ホームページではこのほか、各製品の詳しい説明と価格を掲載しています。ホームページを通してEメールでのお問合せも受け付けています。URLは<http://www.cerij.or.jp>です。

(東京事業所クロマト技術部 須藤良久)

シ リ ー ズ 解 説

化学物質の環境影響評価 (5) —環境モニタリング—

久留米事業所 本橋勝紀

1. はじめに

化学物質の環境への影響を評価するには、環境中にどの程度存在していて、生物や人がどの程度暴露されているのかを把握する必要があります。まだ、世の中に出ていない新規の物質では、その物性値やシミュレーション試験等により環境中の存在量を予測することになりますが、すでに世の中に出ている物質については、環境モニタリングを行い、実態を把握することにより物性値等からの予測値より正確に環境への影響を評価することが可能です。

また、環境モニタリングは化学物質の工場等から環境への排出量を把握するためにもよく用いられ、化学物質のリスクを削減し、管理していくため、有効に利用することが必要であると考えられます。

ここでは、環境モニタリングの実際について解説します。

2. 環境モニタリングの概要

環境モニタリングは、サンプリングと分析の二つに分けることができ、サンプリングはモニタリングの対象となる試料（大気、河川水等）を採取する操作で、採取した試料中に対象とする化学物質がどれだけ含まれているのかを調べるのが分析です。

サンプリングにおいては、モニタリングの目的や対象物質によりサンプリングの地点、時期、方法を適切に選択しなければなりません。一般に、化学物質の環境中の濃度は場所により変化しており、さらに時間によっても異なります。その変化を正確に把握するには、場所、時間をかなり密にしてサンプリングすることが必要ですが、それは実際にはかなり難しく、代表的な場所と時間でサンプリングすることになります。そのため、モニタリングの目的に応じて採取する場所と時間を適切に設定することが重要となります。

分析においては、モニタリングの目的に応じてどの程度の濃度レベルまで分析する必要があるのかを考え、分析対

象物質によりガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法等様々な方法から適切な方法を選択しなければなりません。正確で迅速であることが重要となりますが、サンプリングと同様にモニタリングの目的、対象物質により適切なものを選択しなければなりません。

モニタリングを実際に行う場合には、対象物質ごとにサンプリング方法及び分析方法を選択し、組み合わせて行いますが、その方法によっては時間と費用が莫大となり、得られた結果が実態を正確に反映していないというような事態になることがあります。モニタリングを行う際には、計画立案時に十分検討し、効率的で効果的なモニタリングができるようにすることが大切です。

3. サンプリング技術

サンプリングにおいて重要なのは、いかに代表的な試料を採取するかということであり、先ほど述べたように場所、時間により変化しているので、どこで、いつ採取するのかをよく検討し、適切な場所、時間を設定することです。

サンプリングの方法としては、現在、表1に示すような容器に採取する方法等様々な方法があり、分析しよう

表1 サンプリング方法

気体試料	直接容器に採取する方法 (真空ビン、キャニスター等) 吸着・吸収によって捕集する方法 (固相吸着、液体捕集等) 反応によって捕集する方法
水質試料	直接容器に採取する方法 採水器を用いる方法 (ハイロート採水器等) 吸着・吸収によって捕集する方法
土壌試料	直接採取する方法 採取装置による方法 (柱状採泥器等)



写真 河川でのサンプリング

とする物質、試料の形態により、最適な方法を選択します。その際、採取量等を考慮して対象物質が分析するまでに変化しないような方法を選択しなければなりません。

4. 分析技術

分析は、正確さ、迅速さが重要になります。現在、分析方法としては、表2に示すようにガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法のような分析機器を用いる方法が主流となっています。これらの機器では、 $\mu\text{g/L}$ (ppb)、 ng/L (ppt) といった低い濃度レベルまで検出が可能ですが、通常、試料を機器に導入する前に、試料から分析対象物質を抽出する操作や、分析の支障になる共存物質を取り除く精製操作等の前処理を施す必要があります。分析対象物質により、これらの分析機器、前処理方法の中から適切な方法を選択します。その際には、再現性のある結果が得られるかどうか、結果に偏りがないかどうか等について十分検討して決めなくてはならず、また、可能であれば、分析結果に含まれている誤差（不確かさ）を評価することも必要になります。必ずしも低い濃度まで分析できる方法がよいというわけではなく、目的に応じて正確さ、感度、迅

速さの面から適切な方法を選択することが大切です。

表2 モニタリングに用いる主な分析方法

分析方法	分析機器
ガスクロマトグラフ法	ガスクロマトグラフ ガスクロマトグラフ質量分析計
液体クロマトグラフ法	高速液体クロマトグラフ イオンクロマトグラフ 液体クロマトグラフ質量分析計
原子吸光法、発光分析法	原子吸光光度計 ICP発光分光光度計 ICP質量分析計



写真 液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計

5. 本機構の対応

本機構では、環境モニタリングについて大気、河川等豊富な経験と実績を持っています。また、モニタリングに必要となる高い分析技術を持っており、まだ分析方法の確立していない新たな物質についても対応可能です。

調査地点の選定、調査時期の設定等の計画立案からサンプリング、分析まで一貫してモニタリングを実施することができますので、お気軽にお問合せください。

本機構の活動から

第14回化学物質評価研究機構研究発表会開催

平成21年6月5日、第14回化学物質評価研究機構研究発表会を経済産業省のご後援により開催しました。今回から新築移転した経団連会館に会場を移して、約300名の方々にご参加いただきました。

発表会は、本機構理事長近藤雅臣の挨拶で始まり、基調講演として経済産業省化学物質管理課長 福島洋様に「化学物質管理の国際潮流と化審法改正について」という題目でご講演いただきました。

その後、本機構職員による研究発表を3題、昨年度CERI公募型研究助成の研究成果発表を3題、最後に、本機構の各部門の技術報告6題を発表しました。

発表会に引き続き行われた懇親会では、会場に各部門

のパネル等を展示し、日頃のご質問等にお答えできる場を設け、発表会の限ら



れた時間で討議できなかった内容や本機構の業務に関連した話題について熱心な議論が交わされていました。皆様にとりまして有意義な研究発表会にしたいと考えておりますので、今後ともよろしくお願いいたします。

(企画部 渡邊美保里)

平成21年度CERI公募型研究助成の研究テーマ決定

CERI公募型研究助成の平成21年度研究テーマを平成21年1月9日から2月27日まで募集しました。たくさんのご応募ありがとうございました。厳正なる審査の結果、次の研究テーマが本年度の研究助成のテーマとして採用されました。

題名：臭素系難燃剤HBCDのライフサイクルを考慮したリスク及びベネフィットの比較解析

研究者：横浜国立大学 環境情報研究院
特任教員 真名垣 聡 氏

題名：化学物質の胎児生殖細胞への暴露による世代を超えたリスク評価系の構築

研究者：関西学院大学理工学部 生命科学科
専任講師 関 由行 氏

採用されたテーマの研究者の方々には、本機構研究発表会に出席していただき、授与式を執り行いました。

(企画部 渡邊美保里)

お 知 ら せ

CERI 若手奨励賞及び最優秀発表論文賞表彰報告

本機構の研究表彰事業の一つである社団法人日本ゴム協会のCERI若手奨励賞の第2回目の表彰が5月21日開催された社団法人日本ゴム協会第76回通常総会において行われました。受賞者は次のとおりです。

受賞者：小椎尾 謙 氏

(長崎大学工学部材料工学科 准教授)

研究名称：ポリウレタン固体および薄膜の凝集構造と物性

次大会において、最優秀発表論文賞の第4回表彰式が行われました。この賞は、昨年12月に開催された社団法人日本ゴム協会第20回エラストマー討論会において発表された研究発表の中で最も優秀な発表に贈られたものです。受賞した発表は、次のとおりです。

発表内容：「磁性微粒子を含む高分子ゲルの弾性率の磁場応答性」

発表者：山形大学 三俣 哲 氏・阿部 憲幸 氏

(企画部 渡邊美保里)

また、5月21日通常総会に引き続き開催された2009年年

日本分析化学会先端分析技術賞
2009年度受賞者決定及び2010年度候補者推薦受付

本機構の研究表彰事業の一つである日本分析化学会の先端分析技術賞CERI評価技術賞の2009年度受賞候補者につきまして、日本分析化学会において先般来その規定に従って審査を進めていましたが、この度以下のとおり受賞者が決定されました。詳細は日本分析化学会機関誌「ぶんせき」8号に掲載されます。

・ CERI 評価技術賞

森 勝伸 氏 (群馬大学大学院工学研究科)

業績「イオン排除型イオンクロマトグラフィーによる光触媒環境材料の性能評価試験法の確立」

また、日本分析化学会では2010年度の先端分析技術賞受賞候補者の推薦の受け付けを開始しました。CERI評価技術賞につきましては、本機構でも推薦を受け付けておりますので、候補者の推薦を希望される方は、詳細を確認のうえ、10月末日までに本機構担当理事あてにお申し出ください。詳細は日本分析化学会機関誌「ぶんせき」7号に掲載されています。

<日本分析化学会先端分析技術賞の概要>

(1) 賞の趣旨：先端的分析技術の開発や実用化において、

優秀な業績と展開性を示した個人又はグループに贈呈する。(社)日本分析機器工業会のスポンサーシップによるJAIMA機器開発賞と本機構のスポンサーシップによるCERI評価技術賞により構成される。

(2) 推薦受付期間：10月末日まで

(3) 推薦の申し出先：

- ①日本分析化学会の支部の支部長
- ②日本分析化学会の研究懇談会の委員長
- ③(社)日本分析機器工業会専務理事
(JAIMA 機器開発賞)
- ④本機構担当理事 (CERI評価技術賞)

(4) 推薦に必要な書類：

- a) 推薦書 [所定の用紙]
- b) 推薦理由書 [A4判用紙を縦 (1行45字×40行) に使用し、本文及び業績リスト (主要なものはそれぞれ2枚以内で作成すること)]
- c) 被推薦者履歴書 [所定の用紙]
- d) 説明資料 [特に重要な報告の別刷など審査の参考となる資料]

(企画部 渡邊美保里)

クロマトセミナー 2009のご案内

講演内容

「LC/MSの基礎と実践」

高橋豊先生(工学博士) 日本電子(株)

エレクトロスプレーイオン化法(ESI)や大気圧化学イオン化法(APCI)などの開発によってLC/MSの操作性や安定性は飛躍的に向上し、プロテオミクス、薬物動態解析、環境分析などの分野を中心にルーチン的に用いられるまでになりました。しかし、分析上の制限やノウハウが多く、HPLCユーザーにとってはまだ敷居が高いと思われます。ここでは、LC/MSに関する基礎的な事項や、分析の際に役立つであろう実践的な内容について紹介します。

「逆相HPLCのノウハウ」

本機構職員

逆相HPLC分析に役立つノウハウを多くの実例を基に紹介します。さらによく起こるトラブルについて、原因と解決策を分かりやすく解説します。

「新製品 L-column2 ODS の紹介」

本機構職員

低圧・高理論段数の「L-column2 ODS 2 μ m」ついに登場! 最高水準のエンドキャッピングと粒子径のそろった2 μ mシリカゲルがもたらす高い性能を紹介します。

スケジュール 開場 13:00 講演開始 13:20(終了予定 16:45)

日程及び開場 10月 6日(火) 東京会場 薬業健保会館 講堂(第74回)

東京都千代田区永田町2-17-2

(交通) 東京メトロ 銀座線・丸の内線「赤坂見附駅」徒歩5分

東京メトロ 有楽町線・半蔵門線・南北線「永田町駅」徒歩5分

東京メトロ 千代田線「赤坂駅」徒歩7分

10月26日(月) 大阪会場 大阪科学技術センター中ホール(第75回)

大阪市西区靱本町1-8-4

(交通) 地下鉄四ツ橋線「本町駅」徒歩3分

参加費 無料

申込方法 FAX申込: ご氏名、貴社名、ご所属、ご住所、TEL、FAX番号、ご希望の日程をご記入の上、お申込ください。

Web申込: 下記ホームページからお申込ください。

定員になり次第、受付を締め切らせていただきます。

2009分析展(幕張メッセ)新技術説明会にて発表

「新発売の低圧・高理論段数2 μ mODSカラムの上手な使い方」

新発売の2 μ mODSカラムの高い性能を100%引出す使用法を解説します。

9月2日(水) 15:55~16:20

APAホテル&リゾート東京ベイ幕張A-10

9月4日(金) 11:10~11:35

APAホテル&リゾート東京ベイ幕張A-2

「逆相HPLC分析のノウハウ一挙公開! 未公開情報も満載!!」

ODSの構造と特性の関係、緩衝液の正しい調整方法や使い方、解離性化合物の分析法などの逆相HPLCの基礎及びHPLC分析で起きやすいトラブルの原因と解決法等を紹介します。

9月3日(木) 14:50~15:40

APAホテル&リゾート東京ベイ幕張A-6

◆ クロマトセミナー及び新技術説明会のお問い合わせ先: 東京事業所クロマト技術部 E-mail: chromato@ceri.jp

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66号夏季号をお届けいたします。

巻頭言は、「ソフトナノマターと化学物質評価研究機構への期待」について、九州大学大学院工学研究院応用化学部門教授 田中 敬二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、9月2日(水)から9月4日(金)の3日間幕張メッセで開催される「2009分析展」ソリューションコーナーに出展いたします。9月4日14:10から「タンパク質の質的变化の解析を目指したプロテオーム解析の新しい利用方法」について、プレゼンテーションを行う予定です。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 渡邊美保里)

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

CERI NEWS

発行日 平成21年7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 E-mail: cerinews@ceri.jp