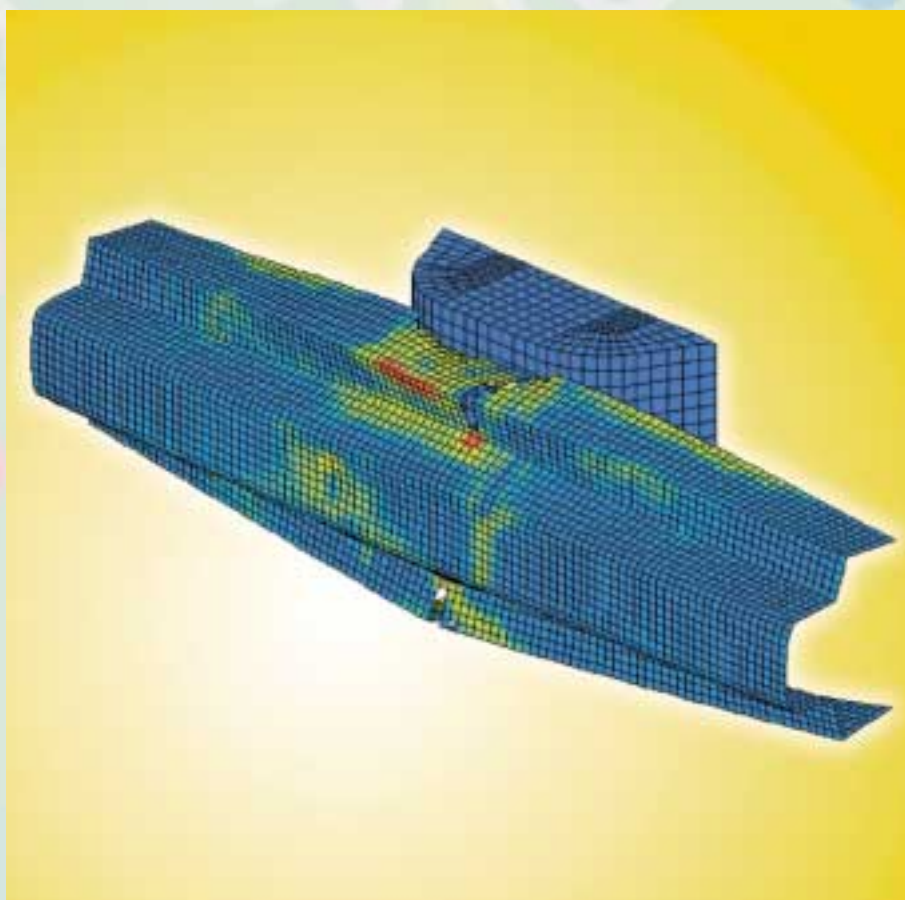


住友化学

2000-II 技術誌

特集

環境・安全関連



プラスチック成形品の衝撃解析(コンピュータ・シミュレーション)



住友化学

目次 2000-II

随 想

別子銅山300年の歴史に思う

住友化学工業株式会社 取締役 林 正 憲 2

総説・解説

特集 環境・安全関連

ポリオレフィンの複合化による環境分野への展開	4
微細藻類による二酸化炭素の固定と有効利用	12
アルミナ製品による環境負荷低減	19
植物生育促進菌類(PGPF)入り資材の開発	28
PRTRへの化学産業の取組み	35
精密化学品の工程管理におけるホルムアルデヒド分析法	40
小型サルのコモンマーモセットを用いた安全性評価	45
●技術紹介	
熱分析による医薬品の安定性予測	51
2層構造ペレットの開発	54
害虫駆除製剤	57

トピックス

PCSコンデンセートスプリッターを新設	59
LCPならびにPESプラントの増強	59

製品紹介

高純度アルミニウム、超高純度アルミニウム	60
エチレン系機能樹脂	60
環境対応型 紙加工用樹脂	61
イネいもち病防除剤 デラウス®	61

工場・研究所紹介

基礎化学品研究所	62
----------------	----

外部表彰受賞紹介

第18回 日本植物細胞分子生物学会技術賞	63
----------------------------	----

外部発表紹介

.....	64
-------	----



住友化学 抄録

■ポリオレフィンの複合化による環境分野への展開

藤田 晴教, 白谷 英助, 杉本 博之,
柳瀬 幸一, 宮崎 洋介 4 ~ 11

最近、ポリオレフィン系素材は、軽量、低環境負荷性、易リサイクル性などの特徴から環境分野への展開が広がってきている。本稿では、機能性エチレン系共重合体、新規軟質ポリプロピレンおよびポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを例にとり、それらを複合化することにより性能を発揮させている事例につき紹介する。

■微細藻類による二酸化炭素の固定と有効利用

村中 俊哉, 西出 哲也, 村上 仁一 12 ~ 18

野外からの微細藻類の大規模スクリーニングによって、高温、高CO₂条件下で高効率にCO₂を固定する *Chlorella* sp. を取得し、本株の特性評価を行うとともに、遺伝子解析などにより新しいタイプの *Chlorella* sp. である可能性を示した。さらに、高密度培養に適した色素変異株の育種、および、将来的な *Chlorella* sp. の分子育種に向けた脂肪酸不飽和化酵素遺伝子のクローニングなどを行った。

■アルミナ製品による環境負荷低減

友政 敬雄, 杉本 昭治, 山西 修,
新葉 智, 蘆谷 俊夫 19 ~ 27

環境意識の高まりの中、環境負荷低減技術の開発が進み、アルミナ製品の用途においても環境に貢献する応用例が広がりつつある。水質汚濁浄化用途では、吸着効果を持つ活性アルミナが、浄水からAs, Fなど毒性を有する元素の除去に利用されている。また、大気汚染浄化用途では、水酸化アルミニウムを焼却炉中に投入し生成する活性アルミナは、ダイオキシン類の発生抑制、飛散防止に効果を有することを見出した。活性アルミナハニカムや、ノンハロ難燃剤等とともにアルミナ製品を用いる環境負荷低減用途への応用例を紹介する。

■植物生育促進菌類 (PGPF) 入り資材の開発

大内 誠悟, 大平 崇文 28 ~ 34

土壌中には、植物の根圏に生息して植物の生育を促進させる作用を有する菌類が存在し、それらは植物生育促進菌類 (PGPF) と呼ばれている。PGPF の中には

生育促進効果ばかりか植物の耐病性を向上させる作用を有するものも多い。植物生育促進菌類入り資材 (PGPF 資材) とは、PGPF のなかでも特に効果の優れたフォーマ属の菌株を含有した農業資材であり、健苗の育成や土壌病害発生圃場での植物の耐病性の向上などに貢献することを目的としている。

本稿では、PGPF 資材の開発経緯、現地農家圃場での検討結果などについて紹介する。

■PRTR への化学産業の取組み

福永 忠恒 35 ~ 39

PRTR 制度導入の背景、OECD 加盟国の PRTR への取組み状況、日本化学工業協会の PRTR への取組みとその内容、PRTR 法の内容、PRTR 法への対応と課題について述べる。

■精密化学品の工程管理におけるホルムアルデヒド分析法

田口 敏, 山本 潔, 吉田 優美
吉村 千鶴, 広瀬 崇, 滝川 宏司 40 ~ 44

精密化学品の合成工程におけるホルムアルデヒド分析法を検討した。滴定法、吸光光度法、ガスクロマトグラフ法、液体クロマトグラフ法が適用可能であるが、方法の選択は、試料に共存する生成物が分解してホルムアルデヒドを生成しないようにしなければならない。検討した中では、前処理にアセチルアセトンを用いる温和な誘導体化法と吸光光度法あるいは液体クロマトグラフィーを組み合わせる方法が、共存する生成物からのホルムアルデヒドの生成を抑え、良好な選択性と感度を示すことがわかった。

■小型サルのコモンマーモセットを用いた安全性評価

福岡 俊文, 祝迫 隆行, 松本 淳, 中野 実 45 ~ 50

小型サルであるコモンマーモセットの安全性評価研究への導入を検討した。実験手技では、器具や試薬を工夫することにより、カニクイザルと同様に幅広い検査への使用が可能であった。実験動物としての特性では、従来の動物種では予測が困難であった抗精神病薬の副作用を予測するモデルになることが明らかとなった。このように小型で取扱いやすく、ヒトに近い霊長類としてのデータが容易に得られるため、安全性評価に加え薬効評価等の幅広い分野での展開が期待できる。

別子銅山 300 年の歴史に思う

住友化学工業株式会社
取締役
林 正 憲
Masanori HAYASHI



今年の4月、会社の見学会で端出場（はでば）に行った。端出場は新居浜側から別子銅山への登り口にあたり、古くから銅鉱石の搬出基地および最終的には採鉱本部が置かれた所である。

我々の乗ったマイクロバスの車窓に赤いレンガ建ての水力発電所が迫ってきた。この赤レンガの建物は創建当時の姿を保っており、緑の風景に溶け込むとともに、時代の流れがその重々しさを感じさせる。

端出場水力発電所は明治45年に操業を始め、別子銅山で使用する電力をまかない、昭和45年まで使用されていたものである。建物の中には今も水車や発電機が遺されており、稼動時の面影を知ることができる。

水車、発電機、導水管は当時の日本にはその技術が無く、ドイツからの輸入品である。驚くことに周波数が30ヘルツと特殊であり、当時の日本では未だ電気が一般的に普及されていなかったことが推測される。

住友共同電力の河合取締役にご案内して頂いたが、説明を何う内に興味が増し、質問を繰り返す。河合さんのお話にも一段と熱が帯びてくる。

取水は山向こうの吉野川水系から取り、坑道（正確には日浦通洞および第3通洞）を利用して新居浜側へ導水し、山上から端出場へ597メートル一気に落としで発電するというもので、当時としては画期的な技術であった。3000キロワットという規模もさる事ながら落差597メートルの水力発電は当時日本一であり、その後20年間一位の座にあったとのことである。

坑道内を走る水は坑内の冷却にも使用され、発電した後の水は国領川へ流された。現在の水の流れは別子ダムから東平発電所へというルートに変ったが、今もなおその水は新居浜を潤しているのである。今年の夏、新居浜は記録的な小雨であったにも関わらず、飲み水や工業用水に困らなかったのも、山向こうの水のおかげと先人に感謝をしている。



別子銅山が1691年に開坑して以来300年以上が経過するが、その間大きな変革が遂げられてきた。採鉱技術や製錬技術の変革は当然であるが、むしろ我々の目にとまるのは物流、動力、情報といったインフラの変革である。

山の上からの運搬は、仲持(人)から牛車へ、さらに索道および鉱山鉄道へと変遷する。動力は人力から家畜力(牛)、蒸気、電力へ。情報の点では当時大阪へ銅を運ぶ銅船がその帰り便で最先端の情報を別子にもたらしたという。

広瀬幸平はフランスから鉱山技師ラロックを迎え入れるなど、西洋の進んだ技術を取り入れた。

これらの変革が300年の間途絶えることなく継続されていたこと、これがまさに別子銅山300年の歴史と言えるのではないかと思う。その間幾度となく大きな壁に突き当たりながらもそれを乗り越え、事業が継続されたのである。変革なくしては単に鉱脈があったとしても事業の継続はできなかった筈である。

ただしその変革のスピードは時代の経過とともに加速度的に早まってきている。すなわち明治以降の100年に大変革が集中し、産銅量も飛躍的に増加している。産銅量の累計は300年間でおよそ70万トンであるが、おそらくその90%近くが明治以降の100年間に集中していると思われる。ちなみに住友金属鉱山の東予工場では今も輸入鉱石から銅を生産しているが、その生産量は年間20万トンすなわち300年間の産銅量をわずか3~4年で生産するというから驚きである。世の中の動きが加速度的に早まっていることを実感させる数字である。

このような加速度的な展開からはとすると歪みが生ずるものである。別子銅山の場合も産銅量の急激な伸びに伴い、深刻な煙害をもたらした。その煙害解決に当り本質的な手が打たれたことによって、事業の

継続のみならず住友化学、住友林業といったグループ会社を興す基礎を築いたのである。

「煙害を根絶する」、「山をもとの緑に復す」という基本精神は、今強く求められているレスポンシブルケアの精神そのものなのである。

住友史料館主席研究員であり新居浜市立広瀬歴史記念館の名誉館長でもある末岡照啓さんにお話を伺える機会が時々ある。末岡さんは広瀬幸平や伊庭貞剛の研究で知られる方である。別子銅山については多くの産業遺産や書物等が遺されているが、末岡さんのお話からはその背後にある経営者達のフィロソフィーが読み取れる。

広瀬幸平も伊庭貞剛も滋賀県近江の出身であるが、近江商人には「商(あきない)は三方よしでなければならぬ」という家訓がある。すなわち「売り手よし」、「買い手よし」は当たり前であるが、さらに「世間よし」つまり商(あきない)によって地域も潤わなければならないということであり、これは後の鷲尾勘解治の「共存共栄」の精神に引き継がれるのである。

広瀬幸平、伊庭貞剛、鷲尾勘解治は別子銅山の代表的な経営者であったが、それぞれ異なる社会情勢、経営環境のもとで登場し、事業を強引に牽引し現在の住友グループの基礎を築いた。3人はその性格も考え方も大きく異なるし、やり方も違うが3人に共通しているのは「強い信念」を持っていたと末岡さんは言う。小生も全く同感である。リーダーに「信念」が欠かれないのはいつの時代にも変ることがないように思う。

今年の8月、新居浜で近代化産業遺産全国フォーラムが開催された。近年別子銅山の産業遺産に脚光が当たりつつあるが、その背後にある先人達の信念を汲み取ることができれば意義は大きい。

ポリオレフィンの複合化による 環境分野への展開

住友化学工業(株) 石油化学品研究所
藤 田 晴 教
白 谷 英 助
杉 本 博 之
樹脂開発センター
柳 瀬 幸 一
宮 崎 洋 介

Development of Environment Friendly Polyolefinic Products using Combination Technologies

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Harunori FUJITA
Eisuke SHIRATANI
Hiroyuki SUGIMOTO
Plastics Technical Center
Koichi YANASE
Yosuke MIYAZAKI

Recently, application of polyolefin type materials has been widely spread to the environmental field due to its lightness, low environmental load at incineration because of their halogen free characteristicity and recyclability. In this paper, we show several examples of application of our olefin type materials, such as functional ethylene copolymer, new type soft polypropylene and polyolefin type thermoplastic elastomer(TPO). Key technologies for attaining performance are combination of materials; blending, compounding or multi-layer technologies.

はじめに

社会状況ならびにそれを取り巻く環境は、ここに来て大きく変化してきている。その変化とは「ライフスタイルの変化」、「産業構造の変化」ならびに「環境・安全への意識の変化」である。「ライフスタイルの変化」とは少子化、高齢化等に伴う人口構成の変化、女性の社会進出およびニューファミリー世帯の登場である。これらの変化に対応して高分子素材に関しても自動車分野や包装分野を中心に高性能化が図られてきている。「産業構造の変化」とは、物流形態、販売形態の変化およびさらなる経済性の追求が挙げられる。さらに、「環境・安全への意識の変化」も脱ハロゲンや脱溶剤といった環境負荷の低減や省エネルギー、省資源およびリサイクル性への考慮がさらに進んできた。

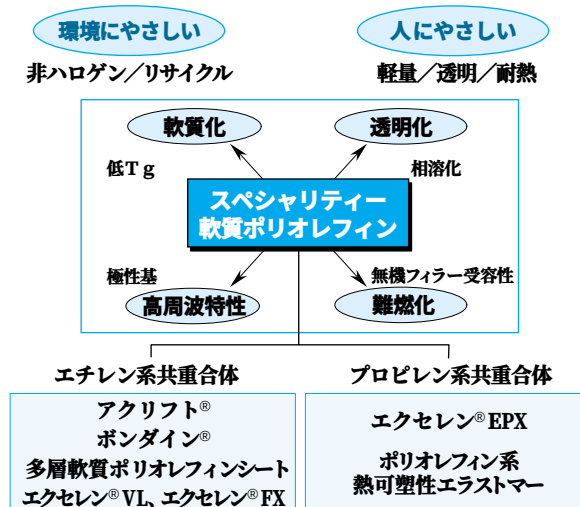
一方、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン、成形しやすく安価で透明性に優れ柔軟性のコントロールが比較的容易であり、また、ある程度の耐熱性、耐薬品性を有し、大型汎用樹脂として成熟素材となってきた。近年、新規な触媒や新しい製造法による高性能なポリオレフィンの開

発^{1,2)}も活発におこなわれている。

さらに、ポリオレフィン系樹脂は軽量性や燃焼時低環境負荷性、また、易リサイクル性などの特徴から環境対応素材として展開が広がってきた。

このような環境分野への広がりの中、当社は、第1図に示すように、「環境にやさしい」、「人にやさしい」

第1図 スペシャルティ軟質ポリオレフィンの展開



をキーワードとして、“スペシャリティー軟質ポリオレフィン”のラインナップをおこなっている。

これらのスペシャリティー軟質ポリオレフィンをキーマテリアルとして、柔軟性、透明性、高周波特性さらには難燃性などの性能を付加し、さらには制御する事によって、目的に応じた素材設計をおこなっている。しかし、製品においては、通常それらの性能を組み合わせる特性が要求されるため、単一素材で設計する事は困難な場合が多く、ブレンドや多層化を中心とした複合化技術によって、初めて大きく展開が広がってきたといえる。

本稿ではスペシャリティー軟質ポリオレフィンの中で、エチレン系素材であるアクリフト、プロピレン系素材であるエクセレンEPXおよびポリオレフィン系熱可塑性エラストマーを取り上げ、複合化することによって環境分野へ展開している例につき紹介していきたい。

エチレン系共重合体の環境分野への展開

1. エチレン系共重合体の特徴

ポリオレフィンは、成形しやすく機械的物性が良好で軽く、耐水・耐薬品性にも優れており、大きな市場を形成しているが、極性がないため、接着性・印刷塗装性などの2次加工性に劣り、また、結晶性を有するため柔軟性の点でもゴムや軟質塩ビなどに比較すると不十分であり、用途展開に制約があった。それらを改良し、付加価値を高めるために種々の工夫がおこなわれてきた。

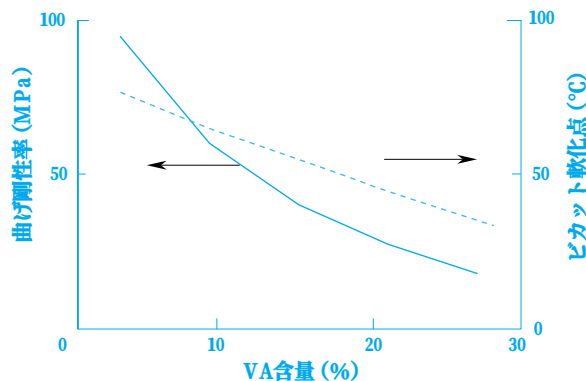
ポリオレフィンの改良手法としては、極性基を有するコモノマーとの共重合や、グラフト反応や有機反応、高分子反応などによる改質、さらには他の素材との複合化等が広く用いられている。なかでも、共重合は、機能性官能基を多く導入できるので、機能化の手法としてはグラフトに比較して有利である。一方、グラフト反応や溶液での有機反応の利用は一旦製造した樹脂に、さらに改質工程を付加することが必要となるので製造コストの面で不利である。

さて、柔軟性・しなやかさの付与の点であるが、エチレン系共重合体の場合は、コモノマーを共重合し、結晶化度を低下させる方法により柔軟化が達成される。共重合成分の量と剛性との関係は第2図に示す通りであり、EVAの場合、VA濃度が45～60重量%で結晶性がなくなるといわれている³⁾。コモノマー含量が増えるに従い軟化点も低下し、取り扱い性や加工性などが大きく変化するので、用途ごとに最適なコモノマー量を設計することにより、有用な製品群を創出している。

また、透明性に関しても、エチレン系共重合体は

柔軟性の場合と同様に、結晶化度の低下により透明化が達成される。このため厚さが増しても透明性の悪化がなく、成形方法や条件によらず透明性の良好な製品が得られる。

第2図 EVAのVA含量と曲げ剛性率および軟化点との関係



2. 高周波シール対応ポリオレフィンシート

文具や雑貨シート、たとえば衣類包装用の袋、手帳の表紙、貯金通帳のケースなど従来塩ビが用いられていた分野においては、高周波シールによりシート同士を溶着加工する事が多い。

高周波シールとは樹脂を重ね合せ、接合するに際し、

- ①周波数が数MHzから数10MHzの高周波を印加
- ②被着体の誘電損失を利用して発熱させる（内部加熱）

ことにより樹脂を溶着させるシール方法である。

これらの特徴から高周波シールは通常ポリオレフィン系樹脂に利用されるヒートシールに比較して以下の利点がある⁴⁾。

- ①樹脂の内部、特にシール面を中心に加熱することができる
- ②熱伝導に関係なく高周波電力に比例して急速に加熱することができる
- ③熱を伴わない高周波電界エネルギーで加熱できるすなわち、ヒートシールと異なり内部発熱であるため、効率がよく、熱伝導の悪い厚いシートでも、シール部のつぶれなどをおこさず容易に溶着できる。

高周波シールとは、原理的に高周波によって、誘電体を構成する各分子が振動し摩擦によって発生する熱を利用するシール方法であり、単位面積あたりの発熱量は以下の式で表せる。

$$W = k \cdot E^2 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot \tan \delta \quad (1)$$

W：誘電損失(発熱) k：定数
E：印加電圧 f：周波数
 ε ：誘電率 $\tan \delta$ ：誘電正接

この式からわかるように、樹脂の特性としては誘電率(ϵ)が高いだけでなく、誘電正接($\tan \delta$)も高い必要がある。EVAはVA部分の極性に起因し、誘電率が比較的高く塩ビに近い値を示すが、誘電正接の値が塩ビより低いため、高周波シールは可能であるが、シールのし易さの点では塩ビに劣る。

高周波シール性が良好であるためには電力損失が大きく樹脂の発熱が高いだけでなく、熱容量が小さく、軟化点(融点)が低いほど有利であることは言うまでもないことであるが、共重合体はモノマー含量が高いほど融点は下がるのでこの点も考慮して設計すればよい。近年では、外部加熱を併用するなど、装置上の工夫も進められてきており、エチレン系共重合体でも十分実用的なシール強度が達成され、市場で一定の評価を得るに至っている。しかし、用途によってはブロッキングや傷つき性に問題が生じる場合があった。

そこで、エチレン共重合体をポリエチレンで挟んだ3層構造のフィルムを開発した。3層フィルムの層構成とその物性を第1表にまとめたが、表から、高周波シール性および柔軟性はEVAと同等であり、耐傷付き性および耐ブロッキング性はポリエチレン並みのシートが得られている事が分かる。この多層シートは先述の文具、雑貨用途さらには繊維を挟み込んだターポリンシートとしてなど各方面で採用となっている。

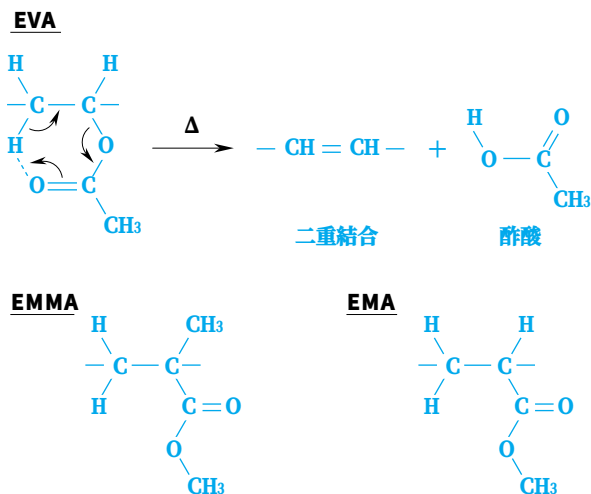
第1表 高周波シール対応3層シートの物性

層構成	高周波シール強度 (g/cm)	透明性 HAZE (%)	傷付 Δ HAZE (%)	耐ブロッキング性	柔軟性 1%SM (MPa)
PE-1/EVA/PE-1	720	0.7	○	○	36
PE-2/EVA/PE-2	725	0.7	○	○	35
PE-3/EVA/PE-3	655	1.3	○	○	45
EVA	895	6.5	×	×	30
PE-1	0	2.8	○	○	64
PE-2	0	1	9.2	○	70
EVA: エバテート K2010 MFR=3, VA=25重量%					
PE-1: スミカセンE FV401 密度=902kg/m ³ , MFR=4.1					
PE-2: スミカセンHiα CW2004 密度=909kg/m ³ , MFR=2.1					
PE-3: スミカセンα FZ201-0 密度=911kg/m ³ , MFR=2.0					

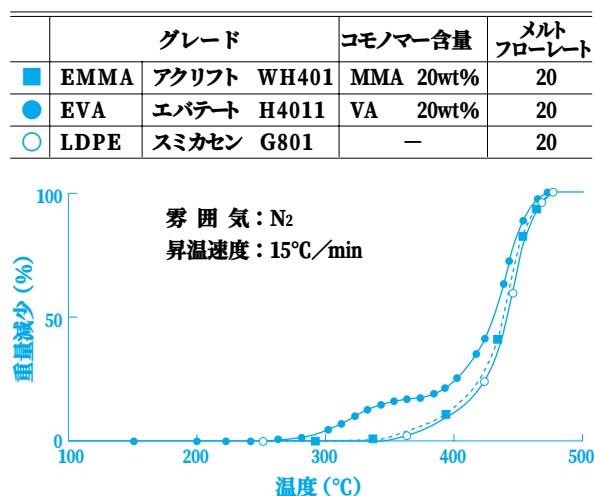
3. リサイクル対応カーペットバックキング材

EVAは、フィラー受容性および加工性がよいので、炭酸カルシウムとの組み合わせでカーペットのバックキング材として利用されている。通常カーペットは、所定の形状に打ち抜かれ製品となるが、その際、端材がでる。EVAはその構造的特徴によりある温度以上では脱酢酸がおこり、二重結合を生じるため、架橋が進行する。そのため、成形加工が困難になるだけ

第3図 EVA、EMMAおよびEMAの構造の比較

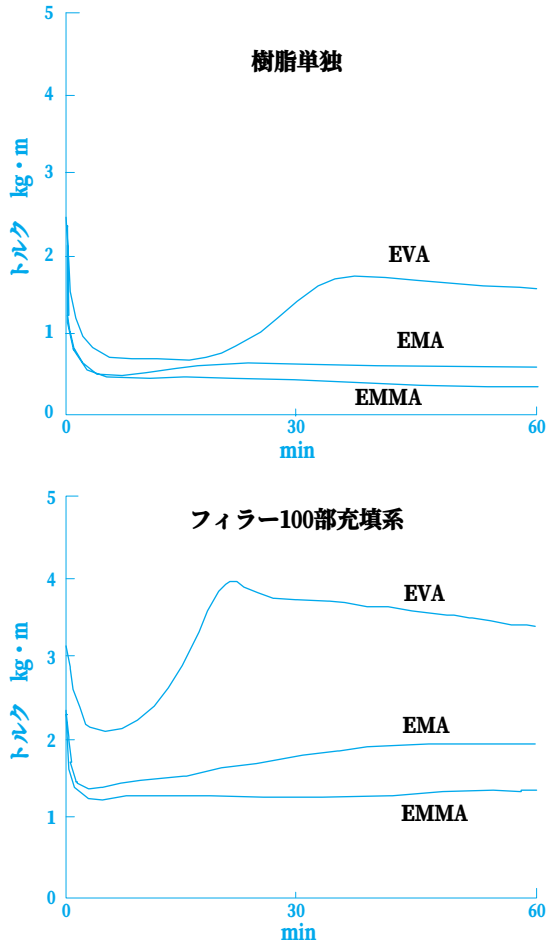


第4図 エチレン共重合体の熱減量曲線



でなく、酸による装置の腐食や臭気による環境問題などがあり、端材は再使用が困難で従来埋め立て処理がおこなわれていた。一方、エチレンとメチルメタクリレートとの共重合体であるアクリフト(EMMA)などのアクリル酸エステル構造を有するものはその構造的特徴により安定であり再造粒が可能である。EVAとEMMA、EMA(エチレン-メチルアクリレート共重合体)の構造を第3図に示す。また、第4図にLDPE、EVAおよびアクリフトの熱減量曲線を示す。第3図から、EVAは、熱がかかると脱酢酸が生じ酢酸が抜けた後二重結合となり架橋点が生じるが、(メタ)アクリル酸エステル系は脱酢酸が生ぜず安定である事が分かる。第4図からEVAは200℃付近から酢酸が抜け始め、酢酸の含有重量分が減少してから主鎖切断が開始する事が分かる。一方、アクリフトはほぼLDPEと同様な分解挙動を示す。それぞれの樹脂単独の混練時のトルク変化を第5図に示す。EVAでは架橋反応に起因するトルクの急激な立ち上がりが観察

第5図 各樹脂の混練トルクの時間変化 (200℃)



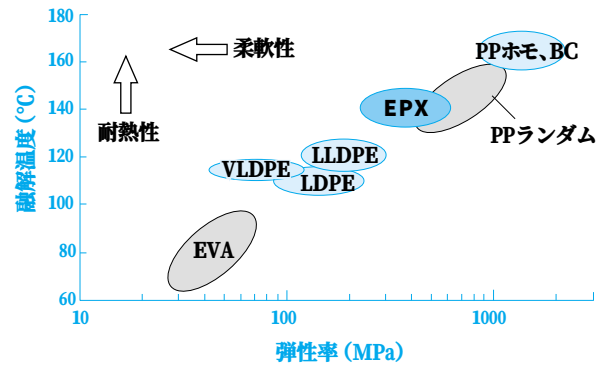
される。一方、(メタ)アクリル酸エステル系は安定であり、EMMAはEMAよりさらに安定性に優れる。さらに、パッキングのようなフィラー充填組成物では、樹脂が受けるせん断応力が増大し、樹脂単独の場合にくらべて、その差がいっそう顕著になる。以上の事から、カーペットのパッキング材にアクリフトを用いる事により、端材のリサイクルが可能となる。今後リサイクル用途、特に建装材、電線などのフィラー充填分野において、リサイクル時に安定で粘度変化の少ないアクリフトの特徴を活かして用途開拓を行っていく予定である。

ポリプロピレン系軟質新素材を用いた環境対応製品の開発

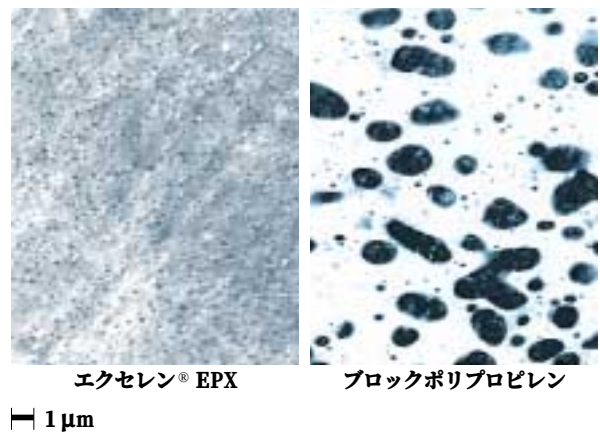
1. エクセレンEPX

EPXは当社が開発したポリプロピレン系の軟質樹脂であり、耐熱性と柔軟性のバランスに優れる特徴を有する。一般にポリオレフィン樹脂では第6図に示すように、柔軟性(低弾性率)に富むほど耐熱性(融解温度)が低下する関係にあるが、EPXは比較的柔軟でありながら耐熱性に優れるという位置づけにある。

第6図 エクセレン® EPXの位置付け



第7図 エクセレン® EPXの構造



EPXのポリマー構造は、マトリックス中にゴムが分散したいわゆるブロックポリプロピレンであるがその分散粒径は、従来のブロックポリプロピレンと比較してはるかに小さく(第7図)、透明性に優れる特徴も有する。さらに、マトリックス部およびゴム部の組成の制御により、透明性重視あるいは耐衝撃性重視など物性の調整を可能としている。

2. レンジ対応食品用ラップの開発

家庭用ラップフィルムはおよそ6.4万t/yの市場を有しているが、その60%をPVDC(ポリ塩化ビニリデン)製品が占めており、PVC(ポリ塩化ビニル)製品と合わせ、塩素含有樹脂を素材とする製品の割合は80%に達している。しかし近年、環境問題に関する意識の高まりから、ポリオレフィン系への代替ニーズが高まっている。

ポリオレフィン系製品としては古くからLDPEを素材とするラップフィルムが無添加系をセールスポイントに一定の市場を確保はしているものの、耐熱の必要な用途への展開は制限されており、より性能の高いポリオレフィン系ラップフィルムの開発が望まれていた。

ここでは、エクセレンEPXを適用して開発したラップフィルムについて紹介する。

(1) ラップフィルムの要求性能

ラップフィルムには、適度な柔軟性と粘着性、耐熱性、ノコ刃によるカット性、透明性などの特性が要求される。ポリオレフィン系樹脂では破断点伸びが大きいいため良好なカット性が得られ、また、耐熱性を向上させると柔軟性が損なわれるなど、要求性能すべてを満足させる事は容易ではない。

(2) 樹脂押出製品の製品化技術

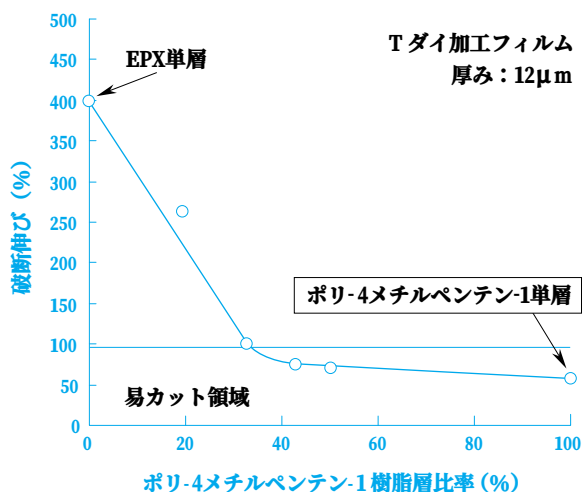
既述のごとく柔軟性と耐熱性のバランスに優れるエクセレンEPXはラップフィルムに対して有利な材料であるが、これだけではカット性(あるいは保香性)を確保することはできない。そこで、フィルムの多層化技術を用いて第8図に示すようなEPXを表面層、低伸度樹脂を芯層に用いた2種3層フィルムを開発した。

低伸度樹脂とは破断点伸びが小さい性質を持つ樹脂材料を意味し、EPXと多層化することによって、カット性の発現が見込める他、適用する樹脂によってはさらに高い耐熱性や保香性の発現も期待できる。第9図にポリオレフィン系でかつ耐熱性に優れる、ポリ(4-メチルペンテン-1)樹脂を芯層に適用し、共押出Tダイ法で加工して得たフィルムの層比と破断点伸びの関係を示す。この構成では芯層の層比が30%で目標のカット性が得られ、EPXの柔軟性とあいまってトータル性能の良好なフィルムが得られた。

第8図 開発フィルムの層構成



第9図 芯層比率と破断伸びの関係



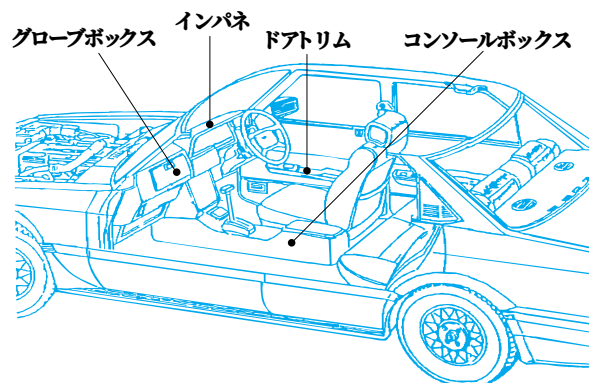
以上に示した通り、EPXの持つ特徴はラップフィルムに対して非常に有用であり、低伸度樹脂との多層化によって、レンジ適性をもった高性能ラップを得ることができた。

ラップフィルム市場は、依然としてPVDC製品の寡占状態にありつつも、着実にポリオレフィン化が進んでいる。今後もEPXを軸に、加工技術との組み合わせによる幅広い製品設計技術を活かし、さらなる高性能製品や低コスト品の開発など市場のニーズに応えていきたい。

熱可塑性エラストマーの自動車内装材への展開

現在、インパネ等の自動車内装材料の表皮層の多くは、塩ビ系材料を、粉末スラッシュ成形法や真空成形法等の方法で成形することにより製造されている。しかし、地球環境問題等から、自動車内装材料にも軽量性やリサイクル性等が要求されるようになり、これらに優位性を有するポリオレフィン系の材料へ移行する動きが活発になってきた。このような背景の中、当社は先に述べた各種ポリオレフィン系素材での豊富な技術、および塩ビ系材料での豊富な経験を活かし、第10図に示す自動車内装材料向けのポリオレフィン系熱可塑性エラストマー(TPO)の開発を広く行っている(第2表)。本章では、当社が開発した(1)ポリオ

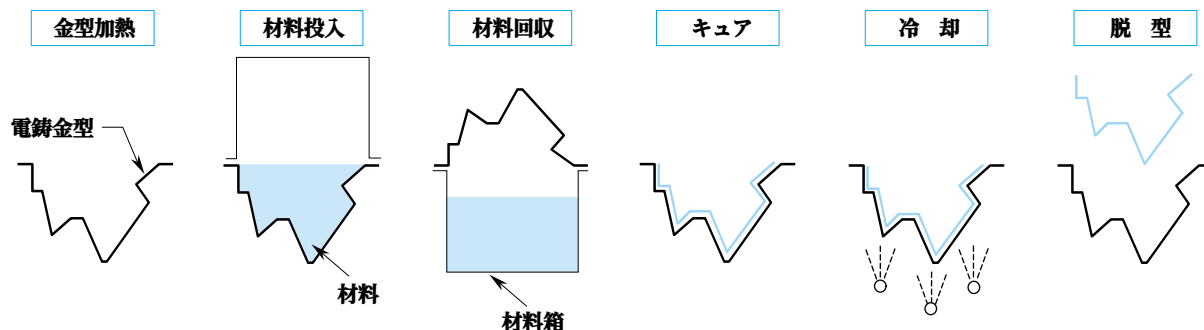
第10図 自動車内装材料



第2表 自動車内装材料のポリオレフィン化の動き

車格	自動車内装材料表皮層の成形方法	優位性を有するポリオレフィン系材料
高級車	粉末スラッシュ成形	粉末スラッシュ成形用材料 ＜ESPOLEX™:新規上市＞
中級車	真空成形、SPM貼合成形	シート成形用材料 ＜住友TPE:販売中＞

第 11 図 粉末スラッシュ成形法



レフィン系粉末スラッシュ成形用材料 (ESPOLEX™)、および真空成形用等の (2) ポリオレフィン系シート成形用熱可塑性エラストマーの特徴について解説する。

1. ポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料 ＜ESPOLEX™＞

粉末スラッシュ成形法とは、第 11 図に示すように、樹脂の熔融温度以上に加熱された金型上に樹脂パウダーを投入し、金型上に付着したパウダー同士を熔融凝着させることによりシート状の成形体を得る方法である。本成形法では、樹脂パウダーが金型の複雑形状部（例えばインパネのメーターバイザー部やコーナー部）に入り込みやすく、金型上での熔融特性に優れるため、複雑な形状や表面しば模様を有する高級感ある成形体を得ることができる。近年、自動車内装材料の安全性向上が求められており、エアバッグ搭載インパネが標準化されつつある。しかし、現行の塩ビ系材料は低温環境下では脆性破壊しやすいためエアバッグが正常に機能しない恐れがあり、低温衝撃性に優れるポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料が求められていた。

このような背景から、当社ではすでに上市されている塩ビ系粉末スラッシュ成形用材料（スミリット FLX）および TPO に関する卓越した知見を生かし、環境問題および安全性を配慮したポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料（ESPOLEX™）を開発した。

ESPOLEX™ の粉末は、高流動性ポリプロピレン、特殊ポリオレフィン系ゴム、添加剤および顔料を押出機で混練して得たペレットを冷凍粉碎した後に、互着防止剤を配合することにより製造される。

第 3 表に、現行の塩ビ系材料（スミリット FLX）と新開発のポリオレフィン系材料（ESPOLEX™）の成形性、および得られた成形体の物性比較結果を示す⁶⁾。

ESPOLEX™ の粉末は、粉体流動性および熔融特性に優れるため、欠肉やピンホール等の不具合のない成形体を得ることができる。また、ESPOLEX™

第 3 表 塩ビ系材料（スミリット FLX）およびポリオレフィン系材料（ESPOLEX™）の物性比較

	塩ビ系材料 (スミリット FLX)	ポリオレフィン 系材料 (ESPOLEX™)
粉末スラッシュ 成形性	良好 (欠肉、ピンホール等の不具合のない成形体得られる)	
密度 (kg/m ³)	1,200	900
曲げ弾性率 (MPa)	20	45
室温における 引張強度 (MPa)	10	8
脆化温度 (°C)	−30	−60
−40°C における 引張伸び率 (%)	30	260
耐熱性 (120 °C 雰囲気下 2000 h 保管)	外観変化なし	外観変化なし

は、塩ビ系材料よりも比重が低いことから自動車内装材料の軽量化が可能となる。さらに、塩ビ系材料と比べてやや硬いものの、市販の TPO と比較して柔軟性に優れるため、折り曲げられた部分にシワや白化が生じにくい。ESPOLEX™ の脆化温度は −60 °C と低く、低温衝撃性に優れるためエアバッグ搭載インパネの表皮材に使用することができる。さらに、長期耐熱性にも優れ、120 °C 環境下で 2000 時間程度保管しても、外観（光沢、色）の変化は見られない。

2. ポリオレフィン系シート成形用材料

ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー (TPO) は、①ブレンドタイプ、②重合タイプ（通常リアクター TPO と呼ばれる）、③動的架橋タイプ (TPV) の 3 種に大別されるが、その性能、コスト、および当社製品との関係は第 4 表のようになる。これらは、用途に応じて使い分けされているが、本用途は真空成形等の 2 次成形を経て製品化されるので、③の動的架橋タイプが中心素材としてより好ましく用いられる。これは、以下の理由による。

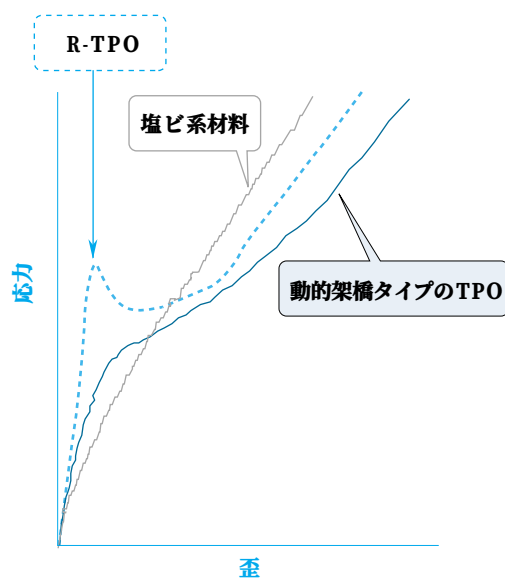
即ち、2 次成形における延伸加工の際には、シボ

第4表 TPOのタイプとコスト、および性能

タイプ	コスト	性能	当社製品名称
①ブレンドタイプ	○	○	住友TPE
②重合タイプ(R-TPO)	◎	△	エクセレンEPX
③動的架橋タイプ(TPV)	△	◎	住友TPE

と呼ばれる表面の装飾模様が局部的に伸ばされて外観が損なわれないこと、また厚みが薄くなり破れないことが求められる。塩ビ系材料は、結晶性のポリオレフィン系樹脂と異なり、応力-歪曲線に於いて降伏点を持たないが、この挙動が有利に働いていると考えられる(第12図)。動的架橋タイプのTPOは、この点で他のTPOに比べて塩ビ系材料により近い挙動を示す。またこの種の加工では、より広い加工温度領域を有することが求められるが、動的架橋タイプのTPOは塩ビ系材料同様、粘度の温度依存性が小さく、加工が容易な材料となっている。

第12図 TPOの応力-歪曲線比較



第5表に当社の代表的グレードを示す。これらはあくまでベースになる材料であり、シート加工を行う際に、求められるシートの柔軟性、コスト、および適用される加工方法に応じて、PP、PE、更には重合タイプのTPO等、ポリオレフィン系の材料を適宜ブレンドしてシートに加工できる。また、これらのベースグレード同士のブレンド使用もちろん可能である。より詳細な加工法に応じた材料の使用方法は本報では割愛するが、当社はこの用途で既に15年以上の実績を有しており、状況に応じた提案ができる。なお、本材料も耐光性、耐熱老化性等の長期耐久物性に優れており、また、塩ビ系材料で問題となるガラス

第5表 シート成形用〈住友TPE〉の物性

物性項目	測定法・条件	単位	低硬度品		中硬度品
			3652	4552	WT312B/D
密度	JIS K7112	kg/m ³	880	880	880
MFR	JIS K7210 (230°C、98.07N)	g/10min	20	10	8
硬度	ASTM D2240	Shore A	56	50	80
引張100%	JIS K6301 200mm/min	MPa	1.5	1.6	3.4
引張破断強度		MPa	6.4	7.9	11.1
引張破断点伸び	(Tensile) №3 Dumbbell	%	700	770	770
脆化温度	JIS K6301	°C	<-60	<-60	<-60
ガラス曇り性	ISO 5452 100°C、20hr、光沢	%	>90	>90	>90

曇り(フォギング)も発生しない。

本章では、当社が開発した①ポリオレフィン系粉末スラッシュ成形用材料(ESPOLEXTM)、および②ポリオレフィン系シート成形用材料(住友TPE)について概説した。自動車内装材料の脱塩ビ化、安全性向上の流れは、日欧米とも共通しており、今後の自動車業界の再編の流れも受けて、本材料が世界的に広まることが期待される。

おわりに

以上、スペシャリティー軟質ポリオレフィンの中で、アクリフト、エクセレンEPXおよびポリオレフィン系熱可塑性エラストマーについて紹介してきた。

ポリオレフィンは歴史のある樹脂であるが、今後ますます市場ニーズが高度化、多様化していく中において、「環境に優しい」というキーワードが加わり、新製品、新システム創生のためのキーマテリアルとして、展開はさらに一段と広がっていくと思われる。

当社石油化学部門の研究所では、ポリオレフィン系の材料を主体として、循環使用も意識した、ポリマーや組成物の設計、或いはそれら材料の成形加工技術の開発・提案、更には、特徴ある樹脂加工製品の開発を進めている。これらの開発は、ポリマー素材の合成のための重合触媒技術や製造プロセス技術、素材の分子レベルに至る構造解析技術や材料特性の把握測定技術など、各種の高分子関連技術が土台になっているからこそ、合目的に進められるものであり、この分野の当社研究開発組織が基礎技術から応用技術まで一貫して、同じ最終目的に向かって努力することによって現実の成果として結実しつつあると自負している。今後共、製品の開発段階から、製品のライフサイクルを意識した、技術検討を進める、いわゆる“Product Stewardship”の精神を

堅持しつつ、産業経済や生活快適性と地球環境保全との両面で 整合性のある、製品・技術開発を進めて行きたいと考えている。

引用文献

- 1) 宮竹 達也, 今井 昭夫: 住友化学誌, 1998-I, P31 (1998)
- 2) 近成 謙三, 鈴木 靖朗: 住友化学誌, 1999-I, P42 (1999)
- 3) 角五 正弘: 住友化学誌, 1971-I, P36 (1971)
- 4) 「高周波の工業への応用 —誘導加熱・誘電加熱・超音波—」東京電気大学出版局 (1984)
- 5) 浜中 達郎, 大山 博, 小島 啓太郎, 菊地 利注, 日笠 忠: 住友化学誌, 1997-II, P24 (1997)
- 6) A. Imai, Y. Nakatsuji, H. Shimizu, H. Sugimoto: SPE Automotive TPO Global Conference 99, 71 (1999)

PROFILE



藤田 晴教
Harunori FUJITA
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



柳瀬 幸一
Koichi YANASE
住友化学工業株式会社
樹脂開発センター
主任研究員



白谷 英助
Eisuke SHIRATANI
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所



宮崎 洋介
Yosuke MIYAZAKI
住友化学工業株式会社
樹脂開発センター



杉本 博之
Hiroyuki SUGIMOTO
住友化学工業株式会社
石油化学品研究所
主任研究員

微細藻類による二酸化炭素の固定と有効利用

住友化学工業(株) 生命工学研究所

村 中 俊 哉*1

西 出 哲 也*2

村 上 仁 一*3

Biological CO₂ Fixation and Utilization with Microalgae.

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Biotechnology Laboratory

Toshiya MURANAKA

Tetsuya NISHIDE

Masakazu MURAKAMI

New type of *Chlorella* sp. with high efficient in fixing CO₂ under high temperature and high CO₂ concentration were isolated after large-scale screening of microalgae in various natural environments. A low chlorophyll-content mutant of the *Chlorella* sp. showed a high performance of light-utilization efficiency under the high-cell-density culture with high illumination. We also cloned a desaturase gene of the alga, as a first step for the molecular breeding of green algae.

はじめに

大気中の二酸化炭素 (CO₂) 濃度は、産業革命以前は280ppm程度であったが、石油・石炭などの化石燃料の燃焼により増大し、現在では360ppmになり、この間に地球全体の気温が0.5℃上昇した。今後、開発途上国での経済発展に伴い、CO₂濃度は急速に増大し、地球温暖化による生態系への深刻な影響が懸念される。CO₂削減対策を講じない場合、2100年にはCO₂濃度が800ppmにまで増加することにより、気温が現在よりも2.5℃上昇し、海面は約0.5m上昇するといわれている¹⁾。CO₂の削減対策として、石油などの化石燃料のエネルギー変換効率向上による省エネ効果に伴う間接的な削減や、植林によるCO₂吸収源の拡大などの他に、火力発電所などのCO₂固定発生源からの高濃度CO₂を直接的に回収し有効利用することも、CO₂削減策として検討されている。

植物や藻類などの光合成生物は、太陽エネルギーを利用してCO₂と水とから有機物を合成し酸素を発生する光合成を行っている。これら光合成生物によるCO₂固定量は年間1000億トン以上にもおよび、地球

上での炭素循環に大きな役割を果たしている。太陽エネルギーの理論的な最大利用効率は約10%であるが、自然環境における植物によるそれは、一般に1%以下という非常に低い値である。一方、主に水中で光合成する緑藻・ラン藻などの微細藻類は、陸上植物よりも太陽エネルギー利用効率が高く、培養する液体に分散して利用することができるため、他の微生物と同様、工業的に扱いやすい性質を持っている。また、一部の微細藻類については、遺伝子導入系が確立されている。

私たちは、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託研究「細菌・藻類等利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」(以下、PJとする)の一環として、火力発電所などから大気中に排出される高濃度のCO₂を含むガスを、細菌や藻類の光合成を利用して有機物の形で固定し、それを有効活用することにより化石資源由来の物質に代替することで、直接的、あるいは、間接的にCO₂を削減するための技術開発を目指した研究を実施した²⁾。PJには、民間16社が参加し、大学・国立研究所との共同研究として1989年から実施され、2000年3月に終了した。

PJにおいて、私たちは、野外からの微細藻類の大規模スクリーニングによって、高効率にCO₂を固定する*Chlorella* sp.を取得し、本株の特性評価を行う

現職 *1：農業化学品研究所
*2：住友製薬(株)ゲノム科学研究所
*3：技術・経営企画室

とともに、遺伝子解析などにより新しいタイプの *Chlorella* sp.である可能性を示した。さらに、高密度培養に適した色素変異株の育種、および、将来的な *Chlorella* sp.の分子育種に向けた脂肪酸不飽和化酵素遺伝子のクローニングなどを行った。本稿ではこれらの研究成果について紹介するとともに、PJ全体の評価、今後の課題について述べる。

高効率 CO₂ 固定微細藻類の探索

1. 野外からの微細藻類の大規模スクリーニング

本PJがスタートする時点において、微細藻類に関するそれまでの応用研究例について検索したが、微細藻類は果たして火力発電所などの排ガス中に含まれる高濃度CO₂かつ高温中で効率よくCO₂を固定化する能力を持っているのか？また、どのような微細藻類がそれに適しているのか？といった問いに対する答えは見つからなかった。そこで、「考える限りの生育環境から微細藻類を網羅的にサンプリングする」というコンセプトの基にPJ参加団体間で分担を決め、微細藻類の大規模スクリーニングを開始した。私たちは、日本国内における淡水に生息する微細藻類のスクリーニングを担当し、PJ前半は、微細藻類の採取・培養・分離・同定・評価といった作業に集中した。約3年間で、北海道から鹿児島までの温泉（49地点、72サンプル）、鍾乳洞（15地点、39サンプル）、湖沼（11地点15サンプル）から藻類を含む水・泥を採取した。これらのサンプルを、組成の異なる複数の微細藻類用培地で予備培養を行い、増殖が確認できたものを「混合株」として、約800株をスクリーニングに供した。まず、1次スクリーニングとし

て25℃ないし35℃での増殖評価、続いて2次スクリーニングとして¹⁴Cラベルした炭酸水素ナトリウムの取り込みによる光合成能の評価により、比較的光合成能が高い混合株を選抜した。混合株には、複数の藻類が混在している可能性が考えられたため、マイクロマニピュレーターの使用、希釈法などにより単一藻類への単離を行った後、三次スクリーニングとして40℃の温度耐性、4次スクリーニングとして10%のCO₂耐性を指標としたスクリーニングにより、高温・高CO₂耐性藻類、計18株を選抜した。これらはいずれも緑藻に分類され、*Chlorella* 属11株、*Chlorococcum* 属5株、*Scenedesmus* 属1株、*Chlamydomonas* 属1株であった。

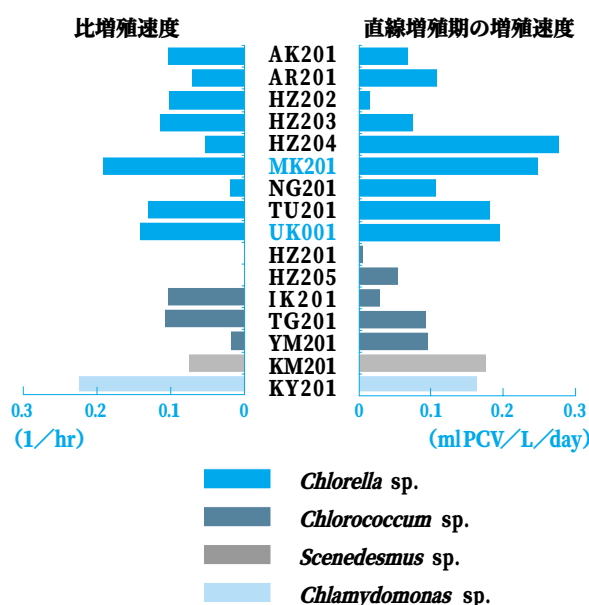
4次スクリーニングに残った微細藻類を、40℃、10%CO₂通気条件で培養し、比増殖速度、直線増殖期の増殖速度のいずれにおいても優れた株として *Chlorella* sp.UK001株およびMK201株を取得した（第1図）。

2. 増殖特性評価

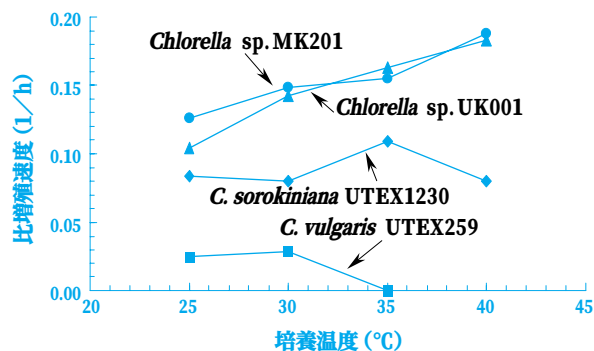
次に、高温・高CO₂耐性を指標としたスクリーニングにより選抜された *Chlorella* sp.UK001株およびMK201株（以下、それぞれ、UK001株、MK201株とする）の増殖特性評価を行った。通常用いられている藻類の培地は維持培養用に開発されたものが主であり、UK001株およびMK201株の増殖特性評価の培地としては適さないと考えられた。そこで、藻体組成分析、および、藻体によって消費される栄養塩の量から、藻体増殖に必要な無機栄養塩類の培地中濃度を求め、高密度まで安定して増殖させることが可能な培地（MC+培地とした）を新たに作製した³⁾。また、微細藻類の特性検討を行う際の装置として、4～8本のサンプルを同時に通気、攪拌、光照射強度、温度を制御して培養することが可能な多検体培養システムを開発し、一方向からの光が均一に当たるように両面が平らな扁平フラスコも新たに設計した。

MC+培地、多検体培養システムを用いて、UK001株およびMK201株の光、温度、CO₂、pH、および、塩濃度特性などについて検討した。まず、UK001株およびMK201株と細胞構造の類似した *Chlorella* sp.である *C. vulgaris*、*C. sorokiniana*との温度特性について比較した。その結果、*C. vulgaris*は35℃以上の高温では生育できないのに対し、UK001株およびMK201株は、*C. sorokiniana*と同様25℃～40℃までの幅広い温度で増殖することがわかった。この時、UK001株およびMK201株の比増殖速度は、*C. sorokiniana*のそれを大きく上回った（第2図）。また、50～1600 μE/m²/sの光照射条件下での増殖を検討した結果、UK001株およびMK201株は、

第1図 高温・高CO₂耐性微細藻類のスクリーニング



第2図 *Chlorella* sp.の培養温度による増殖速度の比較

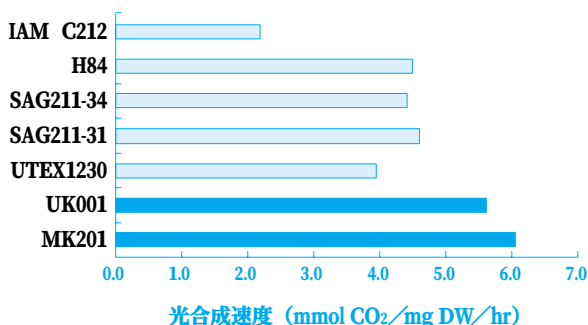


培養条件：光量子密度 $200\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ 、温度 $25\sim 40^\circ\text{C}$ 、 CO_2 濃度5% (1vvm)、MC+培地

ともに、強光条件下でも増殖が抑制されず、強光耐性も有することがわかった。比増殖速度は $800\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ まで増加し、その後ほぼ一定の値を示した。また、最大比増殖速度は、UK001株が $0.32(1/\text{hr})$ 、MK201が $0.35(1/\text{h})$ であった。このことは、これらの*Chlorella* sp.の倍加時間が約2時間であることを意味する。真核生物でしかも培地に有機物を含まない光独立培養条件下で、このようにバクテリアなみの脅威的な増殖速度を示す微細藻類は極めて珍しいと言える。

これまで、高温環境下で優れた増殖能を示す*Chlorella* sp.が他の研究者らにより報告されている⁴⁻⁶⁾。私たちが野外から単離したUK001株、MK201株は、既存の高温耐性*Chlorella* sp.と比較しても確かに増殖能が高いのであろうか？そこで、各種研究機関で単離・同定された計10株の高温耐性藻類である*C. sorokiniana*と増殖速度および光合成速度を比較検討した。その結果、UK001株およびMK201株は、比増殖速度、直線増殖期の増殖速度、最大到達濃度、光合成速度のすべてにおいて、その他の*C. sorokiniana*のそれよりも最も高い値を示した(第3図)。

第3図 高温耐性*Chlorella* sp.の光合成速度



第1表 *Chlorella* sp. UK001株とMK201株との特性比較

	UK001	MK201
最大比増殖速度 ($1/\text{h}$)	0.32	0.35
半飽和定数 ($\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$)	110	140
光補焦点 ($\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$)	8.2	3.0
至適温度 ($^\circ\text{C}$)	$25\sim 40$	$25\sim 40$
至適pH	$5\sim 8.5$	$5\sim 8.5$
至適 CO_2 濃度 (%)	$5\sim 20$	$5\sim 20$
3%塩濃度耐性	なし	あり
発泡性	±	—
付着・分散性	—	—

以上の結果から、UK001株およびMK201株は、従来から高温耐性株として同定されていた*C. sorokiniana*株よりも増殖能および光合成能に優れた株であることがわかった。

第1表にUK001株とMK201株との特性をまとめた。両株はほぼ同様な培養特性を持っており、至適温度 $25\sim 40^\circ\text{C}$ 、至適 CO_2 濃度 $5\sim 20\%$ 、 $\text{pH}5\sim 8.5$ とさまざまな環境下で増殖可能な微細藻類であることがわかった。特にMK201株は、①光補償点(補償点以下の光強度では呼吸により放出される CO_2 が光合成で固定される CO_2 量を上回る)がUK001株の約 $1/3$ と低い値を示し、光供給が不十分な条件での生産性も有利であること、②3% NaCl濃度でも生育可能であり、培地として海水の利用が考えられること、③培養時の発泡性が少なく大量培養に適していること、などの点でUK001株よりも優れていた⁷⁾。

3. 遺伝子配列による種分類

電子顕微鏡観察の結果、*Chlorella* sp. UK001株、MK201株の両株とも、カップ状の葉緑体を持ち、細胞表面に模様がなくチラコイド膜がピレノイドを貫通していた(第4図)。このような構造の*Chlorella* sp.には、*C. vulgaris*、*C. sorokiniana*の2種がある。しかしながら、UK001株、MK201株は、ルテニウムによる細胞壁中の糖成分の染色性では陽性となり*C. vulgaris*との類似性を示すのに対し、温度特性に

第4図 *Chlorella* sp. UK001株



第5図 16S rRNA 遺伝子の配列比較 (配列の異なる部分のみのを示す)

Chlorella sp. UK001, MK201 5'-AATGAATTGGCTTGGCAAAATTTA-3'
C. sorokiniana UTEX1230 5'-AATGCAATGAGGCTTGGCTTCAATTGTA-3'
C. vulgaris UTEX259 5'-CATGCAATTGGCTTGGCAGATTGCG-3'

おいては高温耐性であり *C. sorokiniana* に近い特性を示したことから、種の同定ができなかった。

そこで、本株がどの *Chlorella* sp. に属するのかを検討するために、細菌の分類によく使用される 16S リボソーマル RNA (16S rRNA) 遺伝子の塩基配列をマーカーとして検討した。その結果、UK001 株、MK201 株の両株は、遺伝子データベース Genbank に登録されている *C. vulgaris*、*C. sorokiniana* の 16S rRNA 遺伝子配列の一部配列 (以下、それぞれ 16S-CV、16S-CS とする) において、そのいずれとも異なった配列 (以下、16S-MK とする) を持つことがわかった (第5図)。さらに、私たちが野外から単離したその他の高温・高 CO₂ 耐性 *Chlorella* sp. および各種研究機関で保管されている *C. sorokiniana* について変異領域のシーケンスを行った結果、これらの株は、16S-CS 型と 16S-MK 型の 2 つに分類されることがわかった (第6図)。このことより、高温耐性 *Chlorella* sp. には、これまで知られていた *C. sorokiniana* を含め、少なくとも 2 種類あることが示唆された。興味深いことに、3% 塩濃度耐性を示した株は、全て 16S-MK 型であった。また、16S-CS 型、16S-MK 型 *Chlorella* sp. は、同一の採取地からも単離されたことから、混在して生息していることが示唆された。

また、高温・高 CO₂ 条件下で高い増殖能を示す *Chlorella* sp. は、16S-MK 型であったことから、16S rRNA 遺伝子配列を指標としたスクリーニングによって UK001 株や MK201 株に匹敵する高効率

Chlorella sp. を野外から迅速に単離できるのではないかと考えた。そこで、16S-MK、16S-CS、16S-CV に対する特異的 PCR プライマーをデザインし、3 種の *Chlorella* sp. のゲノム DNA あるいは藻体そのまゝを鋳型とした PCR を行った結果、バンドの増幅の有無により、16S-MK、16S-CS、16S-CV を識別できることが分かった⁸⁾。さらに、野外から採取した藻体混合物の PCR によるスクリーニングにより、16S-MK、16S-CS、16S-CV を持つ *Chlorella* sp. をそれぞれ単離でき、16S-MK を持つ *Chlorella* sp. は、高温・高 CO₂ 条件下で、高い増殖能を示した。以上の結果より、今後、本配列を指標とした微細藻類のスクリーニングを実施することにより、MK201 株あるいは UK001 株を上回る高効率 *Chlorella* sp. を取得できる可能性が示された。

4. 凍結保存

これまで、微細藻類の系統維持は、継代培養が行われてきたが、継代培養は多大な労力とコストがかかるとともに、培養過程での増殖不良や変異出現の可能性があった。そこで、私たちが野外から単離した高効率 CO₂ 固定 *Chlorella* sp. の長期系統維持の方法として、哺乳動物などの培養細胞で長期保存法として有効である凍結保存法について検討した。微細藻類の凍結保存に関する文献が少なかったため、培養細胞、微生物などの凍結保存に関する研究例を参考に、凍結保存で重要となる因子 (凍結細胞状態、凍結速度、凍害防御剤の種類・濃度、融解温度など) を洗い出し検討した。その結果、UK001 株、MK201 株の両株とも、凍結防御剤として安価な DMSO を用い、簡便に作業できる液体窒素浸漬凍結法で 2 年以上の長期間維持できることを確認した⁷⁾。

高効率 CO₂ 固定 *Chlorella* sp. の育種研究

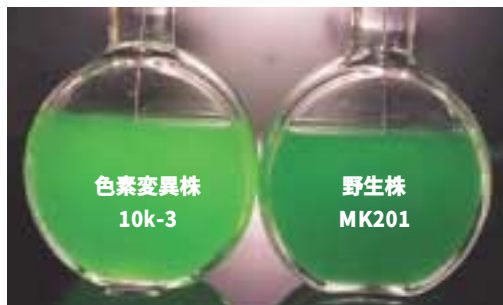
1. 変異処理による色素変異株の育種

光合成微細藻類の培養において、光量子の持つエネルギーは、クロロフィルなどのアンテナ色素に捉えられ、光合成系を経て最終的に化学エネルギーに変換される。強光下では、アンテナ色素が光量子を捕捉する速度が最大光合成速度を上回るため、過剰に捕捉された光量子は、光合成系には入らず、蛍光や熱として浪費されてしまう。すなわち、太陽光などの強光下では、色素は過剰量存在していることになる。一方、光合成微細藻類を高密度培養した際、藻体相互の遮蔽効果により、培養槽の深部にまで光が十分供給されず、光律速となり増殖能が低下すると考えられる。したがって、色素含量を人為的に減らすことができれば、藻体相互の遮蔽効果を抑え、強光培

第6図 16S rRNA 遺伝子配列による *Chlorella* sp. の分類

	16S rRNA	RR 染色	40°C 耐性
CV	<i>C. vulgaris</i> UTEX259, IAM C-27	+	-
MK	<i>C. sorokiniana</i> SAG211-31, 34 <i>Chlorella</i> sp. UK001, MK201, AK201 HZ202, AR201, HZ203	+	+
CS	<i>C. sorokiniana</i> UTEX1230, IAM C-212 SAG211-32, 40 <i>Chlorella</i> sp. HZ204, NG201, TU201	-	+

第7図 *Chlorella* sp. MK201株と色素変異株



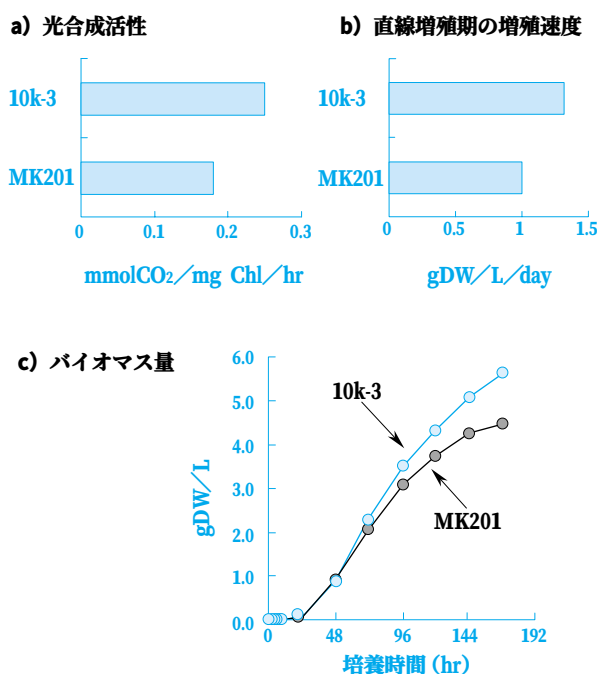
クロロフィル量 (mg/gDW)	a	b	a	b
	14.8	2.9	25.8	7.5

養に適した微細藻類を育種できると考えた。そこで、突然変異処理により、MK201の色素含量が減少した変異株を作出し、その特性について検討した。

MK201株に2～10kRadの軟X線を処理し、野生株(MK201株)よりも肉眼で色の薄くなった色素変異株をスクリーニングした。このうち、無機培地においてMK201株と同等もしくは高い増殖特性を示す5株を選抜し、最終的に、幅広い光強度で増殖能の高いMK201 10k-3株(以下、10k-3株とする)を以下の実験に用いた。

光強度200 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ で培養した時の藻体およびクロロフィル含量を第7図に示す。MK201株が濃い緑色であるのに対し、10k-3株は薄い緑色であるのがわかる。10k-3株のクロロフィルa, b含量は、MK201株の約半分に減少していた。また、10k-3株におけるクロロフィルあたりの光合成速度は、野生株に比べ

第8図 野生株(MK201)と色素変異株(10K-3)との特性比較



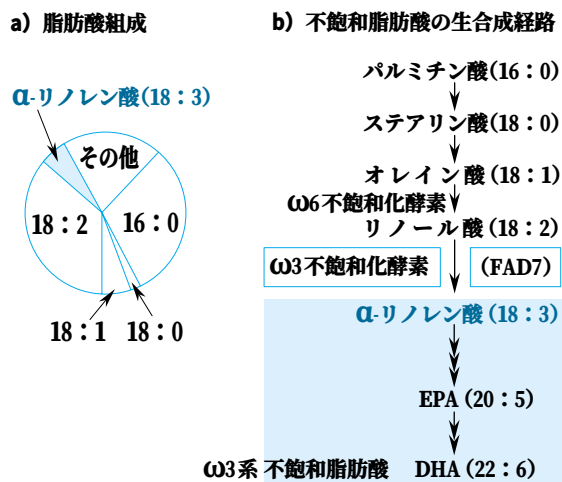
て、約1.4倍向上していた(第8図a)。

直線増殖期の増殖速度(第8図b)は、200～1600 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ の光照射強度では10k-3株の方が高い値を示した。このような強光下での培養では、細胞密度が増すと、MK201株では、藻体相互の遮蔽効果により、培養槽内部の光源から離れた部分には光が十分に供給されず増殖速度の低下が生じる。それに対して10k-3株では、クロロフィル含量が低いため、MK201株の培養時よりも培養槽のより内部に光が供給され、結果として、直線増殖期の増殖速度が野生株を上回ったと考えられる。第8図cに400 $\mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ の光強度で培養した時の乾燥重量の推移を示す。10k-3株の直線期の増殖速度は、MK201株のそれに比べて3割程度も高い値を示し、また最終到達濃度も上回った。以上のように、色素変異の利用により、強光下での高密度培養に適した株を育種することができた⁷⁾。

2. 脂肪酸不飽和化酵素遺伝子のクローニング

微細藻類の培養によってCO₂は、バイオマスとして固定される。得られた大量のバイオマスをいかに有効利用するかは、PJにおける大きな課題の一つである。UK001およびMK201株はタンパク質を50%程度含有し、動物にとって必須のアミノ酸や脂肪酸などの含量も高く、飼料・餌料としての利用が可能であることが明らかとなった⁹⁾。さらに、脂肪酸組成について分析した結果、パルミチン酸、リノール酸などの ω 6系不飽和脂肪酸含量は高いものの、 ω 3系の不飽和脂肪酸である α -リノレン酸の含量は低下していた(第9図a)。マグロ、ハマチなどの海産性魚類の稚魚では、 ω 3系不飽和脂肪酸であるエイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)などの高度不飽和脂肪酸は必須脂肪酸である。

第9図 *Chlorella* sp. MK201株の脂肪酸組成



分子生物学的手法を用いて、CO₂固定能の高い微細藻類に ω 3不飽和脂肪酸合成能を付与することは、藻体の飼料・餌料としての付加価値を大きく高め、有効利用の観点から非常に重要である。そこで、高効率 *Chlorella* sp. の分子育種の第一段階として、MK201株から、 ω 3系脂肪酸合成の初発酵素である ω 3脂肪酸不飽和化酵素遺伝子(第9図b)のクローニングを行った。サンプルの調製温度、遺伝子クローニング用プライマーのデザインなどの検討を行い、RT-PCR法により、緑藻では初めての ω 3脂肪酸不飽和化酵素(以下、MK-FAD7とする)のcDNAおよび遺伝子をクローニングした¹⁰⁾。

これまでに単離された高等植物および、ラン藻の ω 3脂肪酸不飽和化酵素との構造比較の結果、MK-FAD7は、葉緑体型 ω 3脂肪酸不飽和化酵素であると推定した。UPGMA法による系統樹の作成を行った結果、MK-FAD7は、ラン藻と高等植物の間に位置することがわかった。また、大腸菌で産生させたMK-FAD7タンパクは、 ω 3脂肪酸不飽和化酵素活性を有することがわかった¹⁰⁾。

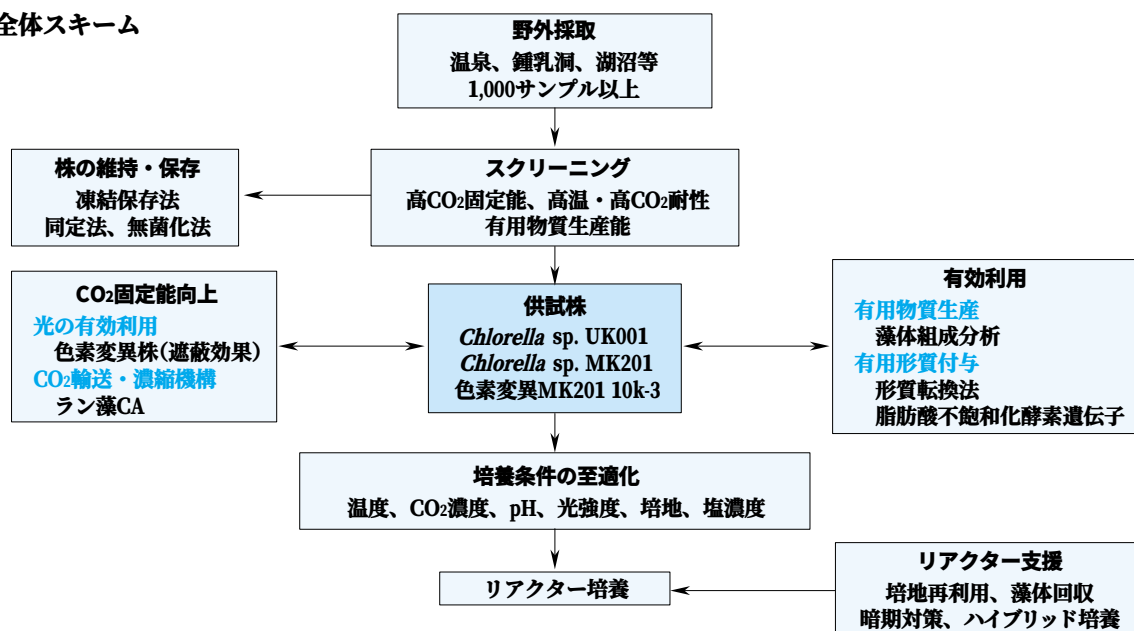
おわりに

私たちは、微細藻類の大規模スクリーニングを実施し、これまでに単離された *Chlorella* sp. のうち、高温・高CO₂条件下で最も優れた増殖能を有する *Chlorella* sp. UK001株、およびMK201株を取得した。さらにMK201株の突然変異処理により強光下での高密度培養に適した色素変異株 *Chlorella* sp. MK201 10k-3株を育種することができた。これらの3株はPJの供試株として登録された。特にUK001株

は、PJの比較的早い段階で取得することができ、大型バイオリアクターでの培養試験、有効利用法の開発試験、トータルシステム検討など、PJ全体に幅広く用いられた。また、大型バイオリアクターの支援研究として、培地再利用の検討、夜間のバイオマス低下抑制検討、異なる集光色素を持つ緑藻とラン藻の混合培養などについても検討した。さらに、高効率 *Chlorella* sp. から、 ω 3脂肪酸不飽和化酵素遺伝子をクローニングすることができた。本稿では紙面の都合上触れなかったが、私たちは、形質転換法が確立されているラン藻を用いて、いくつか興味深い知見を見出すことができた^{11, 12)}。 *Chlorella* sp. 形質転換法の確立について今後の技術開発が待たれるところである。微細藻類の野外採取から高効率 *Chlorella* sp. リアクター培養までの全体のスキームを第10図に示す。

Chlorella sp. UK001株、MK201株、MK201 10k-3株など、本PJでの探索研究によって得られた計7株の微細藻類は、太陽光をモデルにした10時間照明で1g CO₂/L/day以上の高いCO₂固定能を示した。また、UK001株、および、ラン藻 *Synechocystis aquatilis* SI-2株¹³⁾については、200L規模のバイオリアクターを用いた試験で森林のCO₂固定の約10倍である50g CO₂/L/dayもの固定能を示した。さらに、100万kw級の液化天然ガス火力発電所からの排出CO₂の固定をモデルとして、エネルギー収支、CO₂収支が成り立つことが確認できた。経済収支については、飼料としての利用を想定した場合、現在の飼料価格の10倍程度となったが、よりいっそうの技術開発を行うとともに炭素税、補助金などの資金援助を得ることができれば、経済的にも成り立つ可能性がある。PJの成果報告書は、NEDO技術情報データ

第10図 全体スキーム



ベースからダウンロードできるので参考にされたい¹⁴⁾。

本PJは、2000年3月に終了し、その後、通産省の産業技術審議会において評価を受けた¹⁵⁾。今後は、これらの評価をふまえた上で、PJで得られた遺伝資源、技術、ノウハウなどの財産を生かした微細藻類によるCO₂固定の新たな展開に期待したい。

引用文献

- 1) 周 瑋生：CO₂削減技術開発プロジェクト成果報告会要旨集, p1 (2000)
- 2) 村上 仁一, 池上 雄二：バイオサイエンスとインダストリー, 57, 460 (1999)
- 3) 瀧本 善之, 村上 仁一, 山田 文博：特開平10-155478 (1998)
- 4) E. Kessler and V. A. R. Huss：J. Phycol., 28, 550 (1992)
- 5) 坂本 庸一郎, 軽部 征夫：特開平7-313141 (1995)
- 6) 木村 直和, 小俣 浩次：特開平8-116965 (1996)
- 7) 村上 仁一, 村中 俊哉：特開2000-078966 (2000)
- 8) 村中 俊哉, 村上 仁一：特開2000-069970 (2000)
- 9) M. Murakami, F. Yamada, T. Nishide, T. Muranaka, N. Yamaguchi, Y. Takimoto：Advances. in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide Studies in Surface Science and Catalysis, 114, 315 (1997)
- 10) 村中 俊哉, 村上 仁一：特願平11-344447 (1999)
- 11) M. Murakami, N. Yamaguchi, T. Nishide, T. Muranaka, Y. Takimoto：Advances. in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide Studies in Surface Science and Catalysis, 114, 629 (1997)
- 12) 瀧本 善之, 村上 仁一, 山口 典子：特開平10-023891 (1998)
- 13) K. Zhang, N. Kurano, S. Miyachi：Appl. Microbiol. Biotechnol., 52, 781 (1998)
- 14) 細菌・藻類等利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発 成果報告書
<http://www.tech.nedo.go.jp/>
- 15) 審議会報告書：「細菌・藻類等利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」最終評価報告書
<http://www.miti.go.jp/report-j/g-menu-j.htm>

PROFILE



村中 俊哉
Toshiya MURAKAMI
住友化学工業株式会社
農業化学品研究所
主席研究員、農学博士



村上 仁一
Masakazu MURAKAMI
住友化学工業株式会社
技術・経営企画室
主席部員



西出 哲也
Tetsuya NISHIDE
住友製薬株式会社
ゲノム科学研究所

アルミナ製品による環境負荷低減

住友化学工業(株) アルミナ製品・複合材料部
友 政 敬 雄
杉 本 昭 治
基礎化学品研究所
山 西 修
新 葉 智
(株)イージーエス 蘆 谷 俊 夫

Alumina Products to Reduce Environmental Impact

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Alumina Products & Composite Materials Department
Yoshio TOMOMASA
Shoji SUGIMOTO
Basic Chemicals Research Laboratory
Osamu YAMANISHI
Satoru NIPPA
EGS Co. Ltd. Toshio ASHITANI

Rising consciousness on environment has urged to develop various technologies that reduce environmental impact. The situation applies to alumina products and there are growing number of the applications that improve environment. In water the activated alumina is being used to reduce toxic chemicals such as arsenic and fluorine because it catches ions and hydrophilic compounds on its surface. The activated alumina is also effective to suppress generation and emission of dioxins in an incinerator. Here we introduce the applications of alumina products along with the other environment-conscious products such as honeycomb and halogen-free flame-retardant.

はじめに

地球環境意識の高まりの中、当社は経営方針に研究開発、製造、物流、廃棄の各段階で環境保護に努めることを宣言し、地球環境への貢献に取り組んでいる。また、技術的に環境規制の強化に対応する環境負荷低減が求められ、負荷低減効果を持つ材料、プロセスの検討開発が進んでいる。その中でアルミナ製品は、吸着特性等優れた機能を活かして環境負荷低減に関する種々の技術に応用されている。本報では、アルミナ製品を環境負荷低減に応用したプロセスや材料を紹介する。アルミナ製品は、水酸化アルミニウム、それを加熱して得られるアルミナとその成形体および酸、アルカリとの反応で得られるアルミニウム塩で構成される。

アルミナ製品の特徴について

水酸化アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:ギブサイト)は、単斜晶系の0.5～100 μm の白色粉末で、加熱により

210℃付近から300℃にかけて結晶中に約35%含まれている結晶水を急激に放出し熱分解する。この熱分解反応は吸熱反応であり、かつ多量の結晶水(水蒸気)を急速に放出するため、水酸化アルミニウムは樹脂やゴムに難燃性を付与する充填剤として使用されている。

活性アルミナ(Al_2O_3)は、スピネルまたは、スピネル類似構造を持つ、表面積の大きな白色粉末である¹⁾。水酸化アルミニウムの加熱によって活性アルミナが生成する時には、結晶水の脱離による収縮亀裂が粒子内に発生し、直径20～30Åのメソ細孔を作る。また、粒子の空隙に起因するマクロ細孔をもつ。細孔分布は加熱条件、水酸化アルミニウム粒子の大きさを変えることにより制御できる²⁾。活性アルミナの結晶表面はOH基で覆われているため極性が高く、水等の吸着や微量不純物により活性の高い酸点、塩基点を生成する。また、上記細孔を持つため、BET比表面積は100～350 m^2/g と大きい。活性アルミナの高表面積を利用して、触媒金属を細孔に微細に分散担持でき、細孔分布の制御も容易であるため、広く工業用触媒の担体に用いられている。乾燥剤、吸着剤、

第1表 アルミニウム化合物の環境用途への応用例

製品 ○：水酸化アルミニウム △：αアルミナ ▲：活性アルミナ □：アルミニウム塩

環境分野	発生源	物質	対策	アルミナ製品応用例	使用製品
水質汚濁浄化	工業排水	P、N、F、As 濁質	凝集沈殿法 吸着法	As、F等吸着 濁度低減	□、▲
	浄水、飲料水	F、As 濁質	凝集沈殿法 吸着法	As、F等吸着 濁度低減	□、▲
大気汚染浄化	クリーンエネルギー	水素	水素発生触媒	触媒担体	▲
		SOx	燃料脱硫	触媒	○、▲
	自動車等排ガス (移動発生源)	CO ₂	燃費向上	グリーンタイヤ 高強度Al用フィラー 耐圧プラグ センサー	○ △ △ △
				セラミック フィルター原料	△
		PM(粒子状物質)	除塵	触媒担体	△、▲
	工場、発電所等排ガス	水素	燃料電池	セラミックバグ フィルター原料	アルミナ ファイバー
		PM	高温除塵	触媒担体	▲
		NOx	脱硝触媒 (移動発生源も同様)	触媒担体	ハニカム
		HC・CO	酸化触媒	吸着剤	赤泥
		SOx	排煙脱硫	触媒担体 電池隔壁材料	△、▲
	焼却炉等排ガス	ダイオキシン類 (SOx、NOxは 工場排ガスと同様)	ダイオキシン類発生抑制・飛散防止 高温炉 ハロゲン含有量の低減	焼却炉に噴霧 吸着床壁材 ノンハロ難燃剤	家庭用ゴミ袋 (スリアルパワー) ○、▲、△
		ゴミ焼却量削減	生ごみ処理 廃油再生	バイオ担体 吸着剤	▲ ▲
	住居/建築材料	シックハウス 物質等	VOC吸着	吸着剤	▲

担体等には用途に応じて、球形、ハニカム等に成形して用いることが多い。

αアルミナは、0.2～50 μmの六方晶白色粉末で、高温安定性に優れるため耐火物の主原料であり、高耐食性、高絶縁性、高硬度といった機能を利用し、セラミックス原料、研磨剤等に広く使用されている³⁾。

硫酸アルミニウム、PAC等のアルミニウム塩は、通常水溶液として使用される。例えば、硫酸アルミニウム液滴(pH2)は、水(pH6～8)に添加されると加水分解が進行しアコ錯体モノマーを経由して水酸化アルミニウムモノマーになる。アコ錯体モノマーは水素結合による架橋でポリマー化し、微細な水酸化アルミニウムの凝集体に成長する。生成する微細水酸化アルミニウム表面は、pHにより種々のイオンを吸着する。このためアルミニウム塩は凝集沈殿による濁質、微量有害イオンの除去に広く使用されている。

環境負荷低減用途への応用例

アルミナ製品を使用する「環境負荷低減」用途例は多岐にわたっている。ここでは、大気汚染浄化、水

質浄化の分野で対策に用いられているアルミナ製品の環境負荷低減用途の例を第1表に示す。

水質浄化用途では、凝集剤としてアルミニウム塩の凝集・沈殿機能を活用し大規模水処理設備における、浄水、工業排水の処理に使用されている。また、規模の小さい上水浄化設備では、活性アルミナの吸着能力を活かし低コストで、F、As等の微量有害元素の除去が行われている。

大気汚染浄化用途では、燃料の改質、燃焼排ガス浄化や削減等に用いられる。

燃焼炉用燃料としては化石燃料が主として用いられるが、酸性雨の原因の一つである硫酸黄酸化物は、原油等の化石燃料に含まれる硫黄に起因する。石油精製プラントでの、重油からの脱硫に、アルミナが触媒担体として使われている。次世代の究極のクリーンエネルギーとして「水素」が注目されているが、水素の合成(水素気改質)にも、アルミナが触媒担体として用いられる。水素気改質反応は高温水熱条件であり、担体にとって厳しい反応条件であるため改良が進められ、当社でも好適な担体を見出しつつある。

燃焼排ガスの発生源としては、自動車等の移動発生源と、発電所等の化石燃料を用いる固定発生源、ゴミ焼却炉等の廃棄物焼却処理を目的とする固定発生源に大別できる。

移動発生源の排出ガス総量削減はCO₂削減につながる。これには自動車の燃費の向上が効果がある。自動車走行において、空気抵抗とともに転がり抵抗によるエネルギーロスが大きい。タイヤに、シリカ、水酸化アルミニウムなどの微粒子を添加すると、タイヤの転がり摩擦が下がり燃費が向上することが見出されている。乗り物全体の軽量化のためにアルミニウム金属にアルミナ等の微粒子を添加して強度を上げた軽量部品が開発されている。また、燃焼効率の良い希薄燃焼システムでは、繊細な燃焼制御のための燃焼状態検知センサーや着火プラグにアルミナセラミックが用いられ、着火効率改善のためにプラグの高耐電圧化等の改良が進められている。

移動発生源から排ガスを浄化するために、貴金属の排ガス浄化触媒が用いられている。優れた排ガス浄化機構が開発され、アルミナはコージライトハニカムに塗布されて、貴金属を担持する触媒担体として用いられる。ディーゼルエンジンより発生する粒子状固体の除去用セラミックスフィルター、触媒担持ハニカムにはコージライトが用いられる。

発電所のような固定発生源では、排ガス総量削減のための効率向上を目指して種々の技術開発がされている。その一つとして高温排ガスの利用を目的として、その中に含まれる燃焼飛灰を除去するためにアルミナファイバーを使った高温バグフィルター／フィルターが検討されている。また、クリーンエネルギーである水素を燃料とする燃料電池（熔融炭酸塩型）の開発が進められており、リチウムアルミネート等のアルミニウム化合物が、電池部材（隔壁）に用いられる。

廃棄物の焼却炉から出る排ガスの負荷低減のためには、通常の排気ガス処理に加えて、ハロゲンを含む廃棄物の燃焼ガスから発生するダイオキシン類対策が必要である。その一つとして、水酸化アルミニウム／活性アルミナが炉内でのダイオキシン類発生抑制、飛散防止に効果があることを確認し実用化されつつある。一方、ダイオキシン生成を減少させるためには廃棄物中のハロゲンを減らすことも重要である。現在、樹脂用難燃剤はハロゲン化合物とアンチモン化合物の組合せが中心であるが、最近はノンハロ（ノンハロゲン）を目指して水酸化マグネシウムと共に水酸化アルミニウムが環境負荷の低い難燃剤として注目され、オレフィン系樹脂への適用が鋭意検討されている。

以上のようにアルミナ製品は、環境負荷低減に幅広く使われているが、本報ではアルミナ製品の吸着性、凝集性を利用した応用例として、凝集剤の改良、ダ

イオキシン類対策、アルミナハニカム応用、ノンハロ難燃材開発について紹介する。

水質浄化用途について

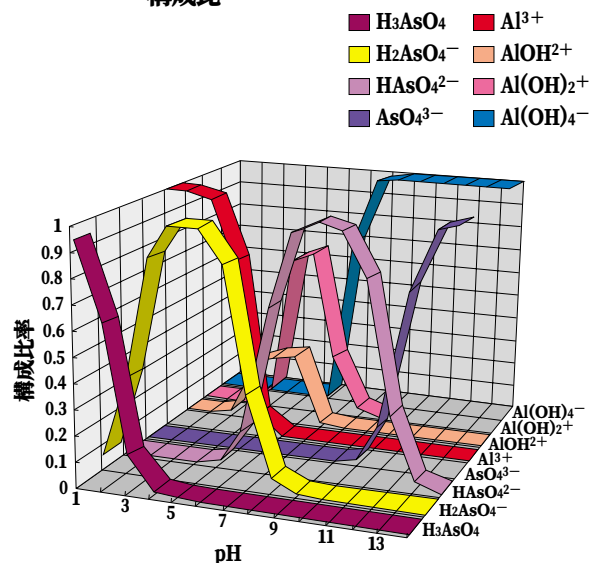
河川水を浄化して水道水を得る上水処理及び工業排水を排水基準に適合させる排水処理には凝集沈殿法が一般的で、通常活性炭吸着とアルミニウム塩による凝集沈殿を併用している。比較的規模が小さく、特定の微量有害イオン（砒素、フッ素、リン等）の除去が求められる浄化設備では、活性アルミナを用いた微量有害イオン除去が行われている。活性アルミナを用いた固定床による吸着法を適用すると設備がコンパクトにできるので処理費を低減できる場合が多い。

1. 大規模処理場での浄水処理機構

大規模浄水場で用いられる凝集沈殿方式は通常塩素による酸化・滅菌作用凝集剤による濁質や砒素などの有害イオン性物質の共沈作用、活性炭による脱色、脱臭作用によって浄化するものである。凝集剤は原水中の濁質（主に珪酸コロイド）除去を目的に添加するが、実質的には凝集剤の添加によって生成する水酸化アルミニウムの沈殿に砒素、弗素等の有害イオンの大部分とフミン酸の一部が吸着されており、濁質除去工程が有害元素やフミン酸除去工程を兼ねる役割を果たしている。

砒素化合物は溶解度が大きいため最も除去し難い元素である²⁾。凝集沈殿法は水酸化アルミニウム表面に砒素を吸着して共沈させ濾過分離する方法である。第1図に水溶液のpHと砒酸種及びアルミニウム種の関係を示す。アルミニウムイオンの加水分解過程で

第1図 砒酸イオン及びアルミニウムイオン種の構成比

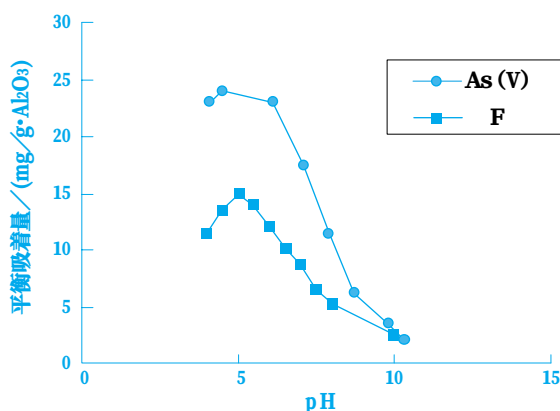


アルミニウム成分は珪酸アルミニウムを生成し、ポリマー鎖の残部は水酸化アルミニウム沈殿に成長するので珪酸アルミニウムが水酸化アルミニウム沈殿表面に吸着共沈する形でとりこまれ水溶液中の砒素はほぼ完全に沈殿する。

2. 吸着法による微量有害元素の除去について

水中で活性アルミナの表面は、水和により水酸化アルミニウムの表面の吸着機能と同等の機能を発現する。これを利用した固定床による飲料水中の砒素(As)、弗素(F)の除去は米国で実用化され、我が国でも普及し始めている。活性アルミナによる吸着では、第2図に示すように平衡吸着量の大きいpH = 5~6に原水pHを調整すると最大の吸着量が得られる。活性アルミナの物性改良による吸着量向上と、実際の使用を仮定したAs、F共存下でのテスト結果について紹介する⁴⁾。

第2図 活性アルミナの平衡吸着量 対 pH



(1) 実験方法

愛媛県新居浜市の地下水(As = 0, F < 0.1, Si = 4.5mg/l)に所定量の珪酸ナトリウム又は弗化ナトリウムを添加し、塩酸又は苛性ソーダでpH5.5又はpH7.5に調製し、第2表に示す5種の原水を調製した。次に内径5cmのカラムに第3表に示す活性アルミナを充填し、第2表に示す条件で5種の原水を通水し吸着テストを行った。ここでアルミナpHは、活性アルミナを水に浸漬した時の浸漬水のpHを示している。

第2表 供試原水と通水条件

区分	項目	原水1	原水2	原水3	原水4	原水5
原水の水質	pH	5.5	7.5	5.5	7.5	5.5
	As (mg/l)	0	0	0.05	0.05	0.05
	F (mg/l)	1.5	1.5	<0.1	<0.1	3.0
通水条件	SV (h ⁻¹)	10	5	10	5	10
	充填厚 (cm)	5	5	5	5	100

第3表 活性アルミナ物性

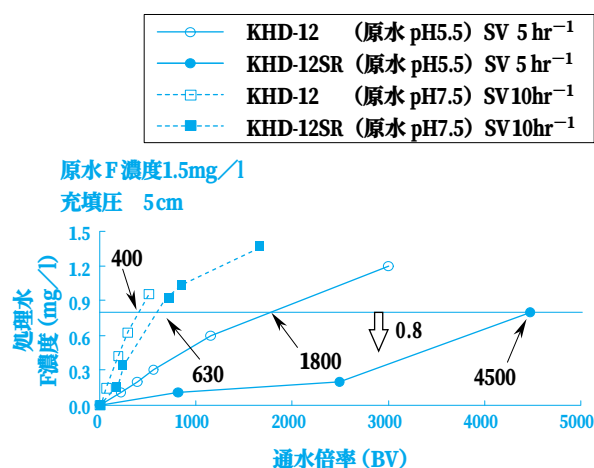
物性項目	アルミナ pH	中心粒径 (mm)	BET比表面積 (m ² /g)	充填密度 (g/cm ³)
サンプル名				
活性アルミナKHD-12	9.8	1.7	306	0.85
活性アルミナKHD-12SR	6.1	1.7	319	0.86

(2) テスト結果

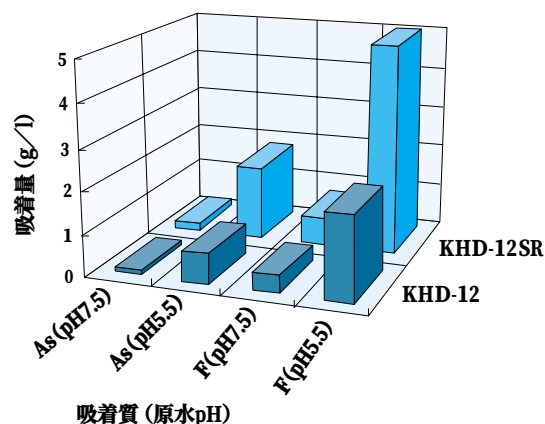
<アルミナpHの吸着量への影響>

Fの活性アルミナによる吸着結果を第3図に示す。Fでは原水pH5.5の吸着量は原水pH7.5の場合より多かった。また、アルミナpHを中性に改良したKHD-12SRの方が高い吸着性能を示した。Asについても同様の傾向であった。破過までの積算した吸着量と比較すると、第4図に示す如くKHD-12SRは、従来品の約2倍のAs及びFを吸着する。アルミナpHは、原水との界面における粒子側のpHに該当すると考えられる。従って原水のpHを変えると同様に、アルミナ自体のpHをアルカリ性から中性に変えると吸着量が向上することがわかった。

第3図 F吸着試験 処理水F濃度 対 通水倍



第4図 破過するまでの吸着量

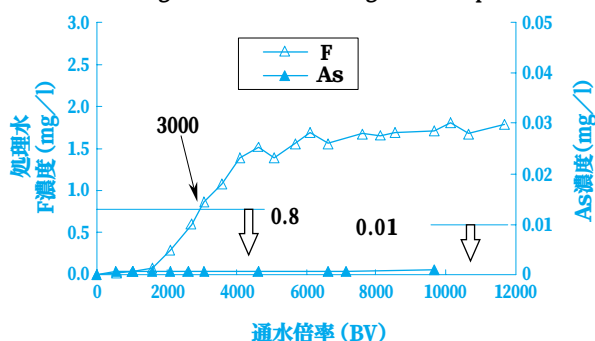


＜As、F 共存下での挙動＞

現実の地下水ではAsとFは共存するため、As、F共存下での吸着挙動を調べた。AsはFより優先的に吸着するのでFが共存してもAsの吸着量は殆ど減少しないことを第5図は示している。従って、通常低As濃度・高F濃度の共存系では、一般的に高濃度であるFによって活性アルミナのライフが決まることがわかった。

第5図 As・F 共存系の吸着試験結果

原水F濃度1.5mg/l、原水As=0.05mg/l、原水pH=5.5



以上より、本来弱アルカリ性の活性アルミナを中性に改良すると、As及びFの吸着量が約2倍に増加すること、地下水中に含まれる程度のFはAs吸着を殆ど妨害しないことがわかり、As、F共存下で有効に使用出来ることが確認できた。

大気浄化用途

酸性雨、地球温暖化、ダイオキシン類問題と大気浄化に関する課題は多く、大気汚染防止のために排出ガス基準は厳しく管理されている。化石燃料を用いる自動車、発電所関係は触媒等で排ガス浄化対策している。廃棄物焼却施設では、規制強化により規模毎の管理が必要となった。さらに、ダイオキシン類対策特別措置法によりダイオキシンに対しては総合対策が必要となった。ダイオキシン類は、生成を防ぐことが最も重要であるが、既存設備を規制に適合させることも急がれている。また、ダイオキシンの原因であるハロゲンを使わない材料の開発の動きも顕著である。

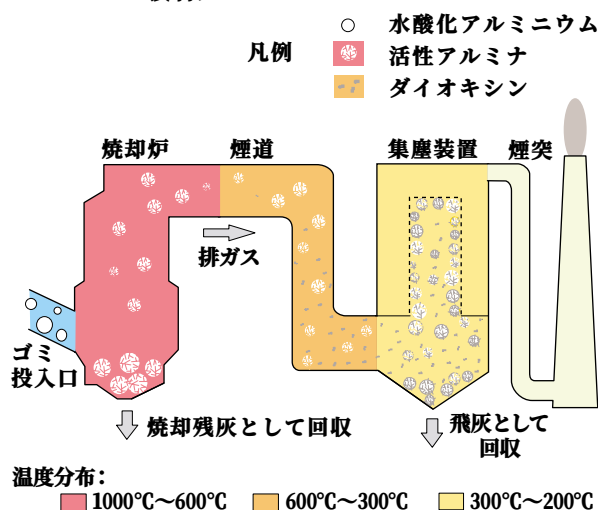
1. 排ガス浄化用途について

既存の焼却炉に使用でき、ダイオキシン類発生抑制・飛散防止効果を持つ水酸化アルミニウム/活性アルミナについて紹介する。また、小型焼却炉等、被毒物質が発生しやすい炉の排ガス処理に用いられる活性アルミナハニカムについて紹介する⁵⁾。

(1) 焼却炉でのダイオキシン発生抑制・飛散防止

ダイオキシン類特別措置法では、従来型の炉においても集塵装置の改良、ダイオキシン類吸着材や分解触媒など対策が求められている。その中で筆者らは焼却炉のダイオキシン発生抑制・飛散防止に水酸化アルミニウムが効果を持つことを見出した。(吸着プロセスモデル：第6図)さらに、特殊水酸化アルミニウムを樹脂と複合化してゴミ袋とすることで、特に設備を必要とせずに水酸化アルミニウムを炉内に投入できるなど応用範囲が広がった。

第6図 水酸化アルミニウムによるダイオキシン吸着プロセス



① 基礎テスト結果

カラムテストによってモデル的にダイオキシン類等排ガス中有毒物質発生抑制効果、飛散防止効果について確認した。

＜ダイオキシン類等発生抑制効果＞

ダイオキシン類は焼却炉排ガス中に含有される未燃焼生成物が前駆体となって発生するため未燃焼生成物を低減することでダイオキシン類の発生が抑制されることが報告されている。COを未燃焼生成物モデルとし活性アルミナによる燃焼促進効果をカラムテストで調べた結果を第7図に示す。CO:100ppm含有高純度Airを600℃に加熱した活性アルミナ充填カラムに流入した結果、30分経過後のカラム出口でCO₂のみが検出されCOが検出されず、その後も継続してCOは検出できなかった。これらのことから活性アルミナが存在で燃焼が促進されCOを酸化したと考えられ、燃焼時、活性アルミナが焼却炉内で可燃物と共存することによって燃焼が促進され、未燃焼生成物の発生を抑制することが予想できる。

＜排ガス中ダイオキシン類等の吸着効果＞

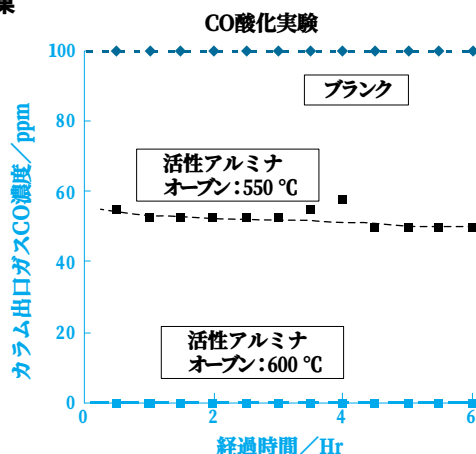
活性アルミナのダイオキシン類吸着能を調べるため、第8図に示したカラムテストを行った。活性アルミナは

第7図 燃焼促進効果実験結果

○実験条件

- ①ガラス製カラムに吸着剤を所定量充填。
- ②550℃～600℃のオープンにカラムを設置、CO：100ppm 含有Airを400cm³/minで流入。
- ③30min経過時点での排ガス中HCl濃度を検知管にて測定。

○実験結果

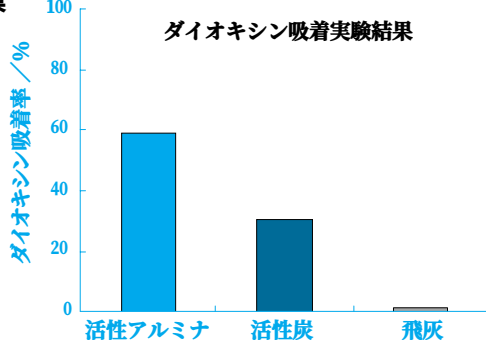


第8図 ダイオキシン吸着効果実験結果

○実験条件

- ①ガラス製カラムに吸着剤を所定量充填。
- ②200℃のオープンにカラムを設置、キャリアガスを流しダイオキシン/n-ヘキサン溶液を注入。
供試ダイオキシンは1,3,6,8, -TCDD、1,2,4,7,8, -PeCDD、1,2,6,7, -TCDF、1,3,4,7,8, -PeCDFを等量混合したもの。
- ③5min経過後オープン进行冷却し、吸着剤に付着したダイオキシン量を分析。

○実験結果



活性炭や飛灰と比較して吸着率が約2倍になっており、優れたダイオキシン類吸着能を示す。テストした活性アルミナ、活性炭の細孔径分布の極大値が活性炭は5Å、活性アルミナは30Åで、飛灰は細孔を持たない。BET比表面積はそれぞれ1200m²/g、120m²/g、1m²/gであった。このことから、活性炭は高比表面積を有するものの細孔径が小さいため分子サイズの大きなダイオキシン類分子に対し十分に吸着能力を発揮できないが、活性アルミナは細孔径が大きく、比較的大きな比表面積を有するため高い吸着能を示すと考えられる。

② 焼却炉での実証テスト

カラムテストで効果を確認した活性アルミナのダイオキシン類吸着能、燃焼促進効果を実証するため、実稼動しているごみ焼却施設にてテストを行った。

テストの手順を第9図実験概要に示した。水酸化アルミニウムをごみホッパーから投入して排ガス及び灰の分析を行い、水酸化アルミニウムを添加しない場合の分析値と比較した。

＜排気ガス及び灰分析結果＞

排ガス分析結果を第9図に挙げた。水酸化アルミニウム添加時は無添加時と比較してダイオキシン濃度、CO濃度、HCl濃度が低減していることが分かった。飛灰に含まれていたダイオキシン濃度も水酸化アルミニウム添加時は低くなっていることが分かった。活性アルミナによるHCl吸着効果、燃焼促進によるダイオキシン類発生抑制効果、ダイオキシン類吸着効果を実証においても確認できた。

第9図 A清掃組合での水酸化アルミ投入実験結果

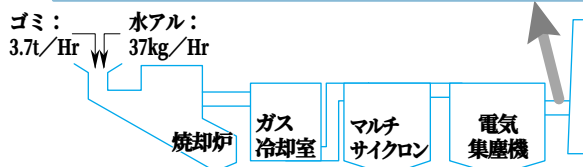
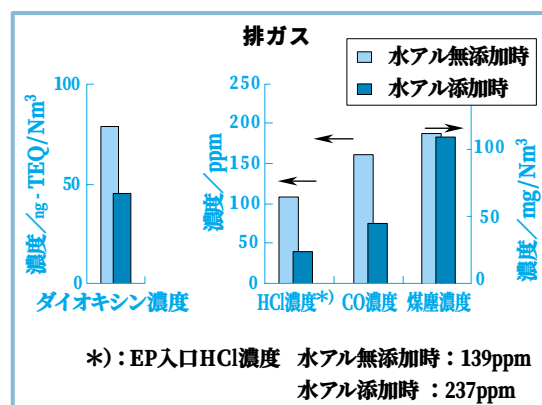
○実験概要

ごみ3.7t/Hrに対し水酸化アルミニウムを37kg/Hrの割合で焼却炉に投入し、排ガス中および灰中ダイオキシン濃度を測定した。

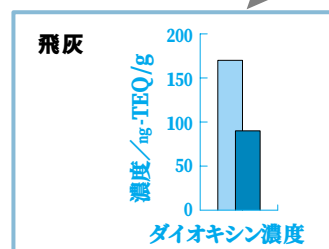
- ・焼却施設概要 焼却炉：全連続型ストーカー式炉 90t/24h 処理
集塵装置：マルチサイクロン、電気集塵機

○結果

・排ガス分析結果



・灰分析結果



＜排気システムへの応用＞

水酸化アルミニウムの炉内への投入だけでなく、活性アルミナ固定床を用いて排ガス中からダイオキシン類の吸着除去を試みた。テスト結果を第4表に示す。活性アルミナを固定床吸着剤に用いることで、処理後の排ガスのダイオキシン類の濃度が3.8ng-TEQ/Nm³から、0.042ng-TEQ/Nm³に減少することが分かった。この値は廃棄物処理法に基づく省令に定めた処理能力4t/Hrの新設焼却炉の維持管理基準である排ガス中ダイオキシン濃度0.1ng/Nm³以下の値であり、活性アルミナが優れたダイオキシン吸着能を示すことがわかった。また、活性炭より吸着効果が大きいことが確認できた。

第4表 固定床吸着剤の比較

測定方法：焼却炉煙道ガスを濾紙により粒子状ダイオキシンを除きテストに用いた。
ガス状ダイオキシンを含む上記ガスを吸着塔に通し、出口濃度測定を行った。

測定条件：固定床体積 1000cm³
ガス流量 0.8Nm³/Hr SV 800Hr⁻¹

測定結果

測定項目			固定床吸着剤		
項目		単位	吸着剤なし	活性アルミナ	活性炭
吸着剤物性	BET比表面積	m/g	—	143	850
	充填量	g	—	789	540
測定値	排ガス中ダイオキシン (等価濃度)	ng-TEQ/Nm³	3.8	0.042	0.21
	排ガス中酸素濃度	%	13.4	13.4	13.4
	比表面積換算吸着量	ng-TEQ/m²	—	0.0704	0.0113

③複合材への応用

粒度分布、熱分解特性を制御した特殊な水酸化アルミニウムを用い、成形・加工条件を工夫することで、発泡などのトラブルなしに、水酸化アルミニウム高充填樹脂成形体を製造する技術を確認した。同時に、その熱分解機構を検討し、加熱時の脱水反応により得られる活性アルミナが吸着材として非常に有効に機能することを見出した。応用製品として水酸化アルミニウムを充填したごみ袋「スイアルパワー®」を上市した。ごみ袋に水酸化アルミニウムを含有させることで、ごみ量に対応した水酸化アルミニウムを焼却施設に特別な投入装置を取り付けることなく投入できる。

また、ポリプロピレン製中空合成樹脂板や発泡樹脂板は曲げ剛性が高く、軽量で、防水耐水性に優れた広い分野で使用されている。水酸化アルミニウムを含有させることにより、これらポリプロピレン製中空

樹脂板や発泡樹脂板は、焼却時に有害物質を発生しない特性に加え、吸着効果により環境負荷物質低減に貢献できると考えている。

(2) 活性アルミナハニカム

通常、気相で用いられる触媒の形状としては、ガス流に対する圧力損失が少ないことがあげられ、これにはハニカム構造が最も適している。

触媒担体として活性アルミナハニカム(第5表)は、ハニカム全体が担持可能な物質であるという特長を生かし、耐被毒性触媒、耐熱性触媒、重金属担持触媒等の担体として展開が期待される^{6,7,8)}。

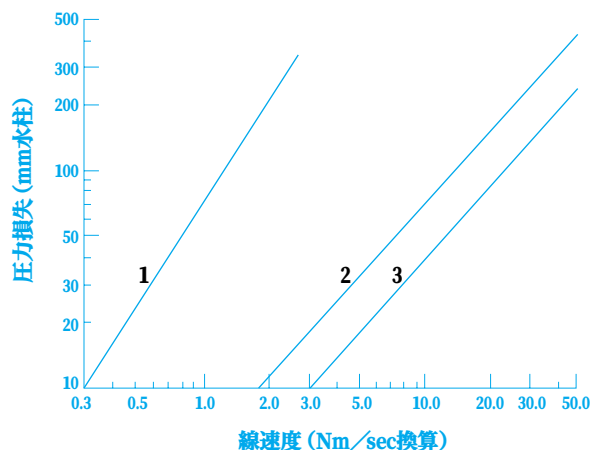
第5表 活性アルミナハニカムの物性

		活性アルミナハニカム
BET比表面積	/m ² g ⁻¹	130
細孔容積	/cm ³ g ⁻¹	0.4
圧壊強度	/kg・cm ⁻²	100
耐熱衝撃性	/°C	300

＜ハニカム担体と球状担体の比較＞

第10図にハニカム担体(当社製造SAH)と市販球状担体の圧力損失を示した。ハニカムは、球状担体とくらべ圧力損失が非常に小さく、高流量条件下でも触媒層高を大きくすることが可能である。通常球状、ペレット状触媒のSV値は20,000hr⁻¹であるが、ハニカム状自動車触媒の場合SV値が100,000hr⁻¹以上の高い領域でも使用出来る。

第10図 ハニカム担体と球状担体の圧力損失

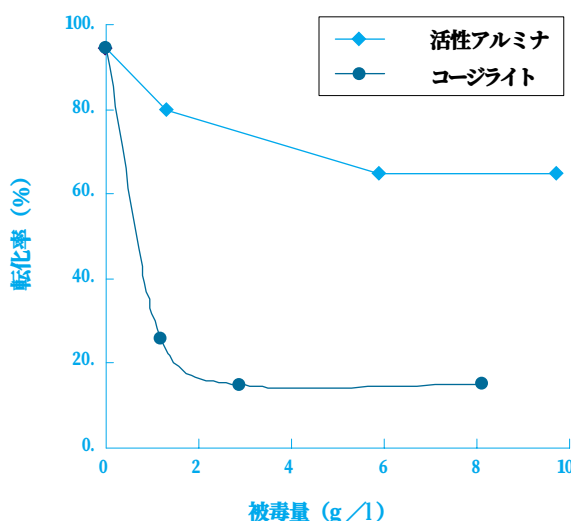


担体	触媒層の高さ
1. 球状 (2~4mmφ)	10 cm
2. ハニカム (2mm孔径)	10 cm
3. ハニカム (2mm孔径)	5 cm

＜ウォッシュコートタイプ触媒との比較＞

コージライトなど表面積の小さいハニカムを触媒化する場合、高表面積のアルミナ等をハニカム表面に塗布（ウォッシュコート）し、塗布したアルミナ層に触媒金属を担持する。活性アルミナハニカムおよび市販コージライトハニカム（活性アルミナをウォッシュコートされたもの）にPtを担持した完全酸化反応触媒として被毒性を比較した。触媒活性（転化率）試験結果を第11図に示す。

第11図 被毒性に対する触媒担体の効果



活性アルミナハニカムより得た触媒は、コージライトハニカムより得た触媒に比較して、被毒耐性が著しく大きかった。排ガスより飛来する毒物は、触媒表面の約20 μ mに析出していた。活性アルミナハニカム触媒ではPtが触媒表面から150 μ m深さまで存在するようPtの分布を制御しているのに対し、コージライトハニカム触媒では、ウォッシュコート層（約10 μ m）のみにしかPtが存在しない。そのため、短時間で触媒が被毒されてしまったと考えられる。以上のテスト結果より、活性アルミナハニカムでは触媒成分を表面から深い部分まで担持でき耐被毒性を向上できることがわかる。

その他、活性アルミナハニカムは、ダストを伴う排気ガスの触媒担体、吸着材等にも優れた特性を示すと考えられる。

2. ハロゲンの削減について

水酸化アルミニウム、アルミナは、樹脂、メタルなどのマトリックスに充填することで、硬度、強度、難燃性、透明感等の物理的性質、化学的性質を付与する用途に用いられる。

水酸化アルミニウムは、従来のハロゲン化合物に変わり低コストでかつノンハロゲンの環境に優しい添

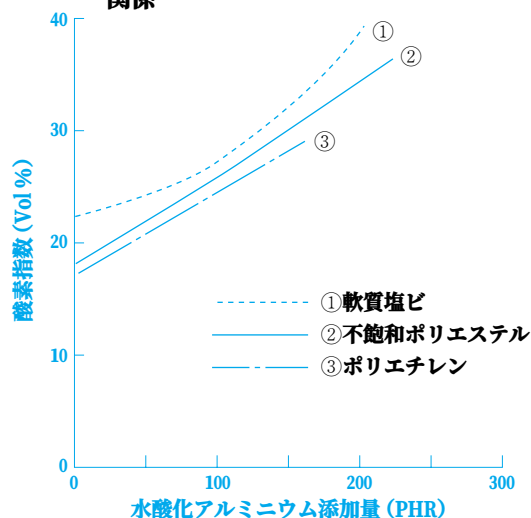
加型難燃剤として注目されている。用途につき紹介する。今後は難燃効果の向上に加え低発煙性、高充填性、高耐熱性、複合化等の技術開発を進めて行く必要があると考える。

（1）プラスチック用難燃剤用途

建材、内装材およびケーブル被覆材等は法規制や業界自主規制により厳しい難燃性が要求されており、規制はさらに発煙性や発生ガスの成分にまで及びつつある。

プラスチックの難燃化指標として、充填部数と酸素指数との関係を第12図に示す。水酸化アルミニウムの配合によって酸素指数が上昇し難燃性を高めていることがわかる。

第12図 水酸化アルミニウム添加量と酸素指数の関係



同じ充填部数でも微粒子ほど難燃効果がある。しかし微粒子化により樹脂との混合分散性に問題が生じる場合がある。この対策として、粒子の形状を改良し樹脂／水酸化アルミニウム混合粘度を下げたり、粒度分布を操作して粒子が密に充填できるよう工夫する方法がとられる。析出法により粒径制御された角のない丸い形状の水酸化アルミニウムは低粘度化に効果的である。一般的には粒子表面を各種カップリング剤、脂肪酸誘導体等で処理して樹脂との親和性を向上させることが実施されている。

（2）電子・電気部品分野用途

電子・電気分野では、水酸化アルミニウムは主にプリント配線板、昇圧トランスのコイル含浸樹脂等に配合されている。この分野での要求物性は、難燃性に加え、電気絶縁性、耐熱性等である。特に、プリント配線板（エポキシ系積層板）では、電子部品実

装時に溶融したハンダで基板に充填した水酸化アルミニウムが熱分解し基板に割れや膨れが生じる可能性がある。そのためハンダ溶融温度まで熱分解を起こさない耐熱性が要求される。水酸化アルミニウムの耐熱性を上げる手法として、含有不純物であるNaを通常の1/4以下にコントロールして脱水開始温度を高温にシフトさせる方法や、粒子の粉碎度を制御する方法等が実施されている。

おわりに

以上、アルミナ製品の環境負荷低減への応用例を紹介した。今回は、既存設備に機能を付加する技術が中心である。今後、規制強化が進むと、既存設備の排出物を低減・除去するプロセスから、本質的に排出物を発生させない新規プロセス設備への転換が必要となる。その用途においても、セラミックス材料として、アルミナ製品に対しニーズが広がっている。排出物発生量を減らすことのできる焼却炉の高温化には、セラミックス技術の進歩が不可欠である。また、焼却炉、内燃機関の管理には、各種セラミックセンサーを使用している。また、触媒開発においても担体への要求が高まっている。これらセラミックス材料としてプロセス・制御技術ニーズに答えることで、環境負荷低減にさらに貢献できると考えている。

また、本報では触れなかったが、当社経営方針に

もあるように、化学メーカーにとって、製品のライフサイクル全体にわたるマネジメントは重要である。ここに紹介した製品についてもライフサイクル全体を見渡し環境負荷を考えた技術開発（使用済み材料の処理方法等）が為されている。

応用例からわかるようにアルミナ製品は装置・プロセスの一部として用いられるため、製品開発にはユーザーニーズの的確な把握が重要である。ニーズにあわせた製品を開発していくことで地球環境問題に貢献していきたいと考えている。

最後に、本報執筆に、助言、協力いただいた、明星化工株式会社 浜野様には、この場を借りてお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 山西 修ら：住友化学Ⅱ, 22(1993)
- 2) 最新吸着便覧, p636
- 3) 堀ノ内 和夫ら：住友化学Ⅱ(1998)
- 4) 芦谷 俊夫ら：第48回全国水道研究発表会要旨集 pp.114(平成9年6月)
- 5) 新葉 智ら：工業材料, 47(5), 95(1999)
- 6) 山田 興一ら：日本化学会誌 No9 1486(1981)
- 7) 山田 興一ら：住友化学Ⅰ 41(1979)
- 8) 浜野 誠一ら：日本工業技術振興協会 新無機材料部会 第64回定例会講演資料 pp.13

PROFILE



友政 敬雄

Yoshio TOMOMASA

住友化学工業株式会社
無機工業事業部 アルミナ製品・複合材料部
主席部員



新葉 智

Satoru NIPPA

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主任研究員



杉本 昭治

Shoji SUGIMOTO

住友化学工業株式会社
無機工業事業部 アルミナ製品・複合材料部
主任部員



蘆谷 俊夫

Toshio ASHITANI

株式会社イージーエス
開発センター
上級専門職



山西 修

Osamu YAMANISHI

住友化学工業株式会社
基礎化学品研究所 無機材料G
主席研究員

植物生育促進菌類(PGPF)入り 資材の開発

住友化学工業(株) 農業化学業務室
大内 誠 悟
農業化学品研究所
大平 崇 文

“ PGPF-SHIZAI ” A New Microorganism - based Product for Agriculture

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Planning & Coordination Office,
Agricultural Chemicals Sector
Seigo OOUCHI
Agricultural Chemicals Research Laboratory
Takafumi OOHIRA

Some rhizosphere fungi which promote plant growth are functionally designated as Plant-Growth-Promoting-Fungi (PGPF). Several species belonging to PGPF also show suppression effect of soil-borne disease in addition to growth promotion.

PGPF-SHIZAI is a new type of microorganism-based product for agriculture, consisting of selected *Phoma* strain which is most efficient PGPF.

Field tests including trial use of PGPF-SHIZAI by farmers showed that PGPF-SHIZAI contributes to raise healthy seedling of vegetables and flowers. It has also been shown that PGPF-SHIZAI can be used to protect several crops from soil-borne disease, resulting in stable crop yields and quality.

Details of the development of PGPF-SHIZAI and examples of its efficacy in field trials are described.

はじめに

同じ種類の作物、特にある種類の野菜を連年栽培すると次第に生育が不良となり、収量や品質が大幅に低下する。この現象は連作障害と呼ばれ、農業の生産現場では大きな問題となっている。連作障害の原因としては、土壌伝染性病害及び空気伝染性病害が全体の70%以上を占め、なかでも土壌伝染性の病害(土壌病害)は約60%に及び最大の原因となっている(第1表)¹⁾。土壌病害とは、土壌中に生息する細菌、糸状菌、ウイルスなどの病原性微生物がもたらす病害である。これら病原性微生物が土壌中で一定以上の密度になると、植物の根や地際部から植物体に侵入・増殖し、根の褐変や導管の閉塞を起こし地上部を萎凋させ枯死させる。一方、多くの病原菌は感染できる作物の種類が限定されており、従って、同一圃場においても作物の種類を変えて栽培(輪作)を行えば特定の病原菌が集積する危険性は少なくなる。しかし、日本のように小規模の耕地面積で多収を得るには収益性の高い作物を回数多く栽培する必

第1表 連作障害の原因別分類

原 因	割合(%)
病害によるもの	
土壌伝染性病害	60.8
空気伝染性病害	11.1
病害らしいもの	12.6
虫害によるもの	
土壌線虫害	6.8
ダニその他虫害	1.2
病虫害以外のもの	
生理障害	5.3
いや地現象	0.2
不明なもの	1.8
合計	100.0

要がある。また、多種類の野菜を栽培すると必要な施設や農業機械が増えて技術も煩雑となりコストが高くなる²⁾。このため多くの産地で連作が行われ、農家は連作障害の対策に苦慮している。

全国で発生している土壌病害の種類は多岐にわたっており(第2表)、ナス科作物の青枯病、アブラナ科作物の根こぶ病などが特に問題となっている³⁾。これら土壌病害が蔓延した場合の対策として、臭化メチ

第2表 主な野菜の土壌病害

区分	作物名	病害名	病原菌名
果 菜	トマト	青枯病	<i>Pseudomonas solanacearum</i>
		萎凋病	<i>Fusarium oxysporum</i>
	ナス	青枯病	<i>Pseudomonas solanacearum</i>
		半身萎凋病	<i>Verticillium dahliae</i>
	キュウリ	つる割病	<i>Fusarium oxysporum</i>
		苗立枯病	<i>Pythium aphanidermatum</i>
			<i>Rhizoctonia solani</i>
	メロン	黒点根腐病	<i>Monosporascus cannonbollus</i>
	スイカ	つる割病	<i>Fusarium oxysporum</i>
	イチゴ	萎黄病	<i>Fusarium oxysporum</i>
葉 菜	キャベツ	根こぶ病	<i>Plasmodiophora brassicae</i>
		黒腐病	<i>Xanthomonas campestris</i>
	ハクサイ	根こぶ病	<i>Plasmodiophora brassicae</i>
根 菜	ダイコン	萎黄病	<i>Fusarium oxysporum</i>
	ジャガイモ	そうか病	<i>Streptomyces scabies</i>

ル剤、クロロピクリン剤などの土壌くん蒸剤による土壌消毒が有効な方法として広く使用されている。しかし、土壌くん蒸剤は殺菌効果が高い反面、人畜に対する毒性や刺激臭が強く、施用作業に困難がともなう。また、土壌くん蒸剤は病原性微生物のみならず土壌中の有用微生物も殺すため、消毒後は土壌が持つ病原性微生物に対する緩衝能が壊れ、かえって土壌病害が増えてしまうケースもある。

このような背景から、環境に配慮し安全性が高くかつ土壌病害に有効な防除法の確立が求められている。なかでも近年、自然界に存在する病原性微生物に拮抗作用を有する微生物を活用する研究が盛んである。しかし、人為的に培養した微生物を自然界の土壌に定着させることは難しく、実用的な効果を示したものは必ずしも多いとは言えない。

一方、土壌中には植物の根圏に生息して、植物の生育を促進する作用のある菌類が存在する。岐阜大学農学部 百町 満朗教授はそれらを総称して植物生育促進菌類(Plant Growth Promoting Fungi、以下PGPFと呼ぶ)と名付けた。また、多くのPGPFは生育促進ばかりでなく植物の耐病性を向上させる作用も確認された⁴⁾。このように植物の生育促進及び耐病性の向上という二つの作用を持つPGPFは人為的な施用によって作物の根圏で増殖し、実際場面においても植物の生育促進と土壌病害の発生を軽減する可能性が期待された。

当社は百町教授と共同研究を行い、PGPFの中から特に優れた効果を有する菌株を選抜するとともにその開発に向けて鋭意検討を重ねた。その結果、1999年5月に植物生育促進菌類(PGPF)入り資材(以下PGPF資材と呼ぶ)を上市するに至った。

本稿ではPGPF資材の開発経緯および基礎効力ならびに現地農家圃場での検討結果について報告する。

PGPFの探索

岐阜大学農学部 百町教授の研究室では、コウライシバ、コムギ、トウモロコシ、ナス、ピーマンの根圏・根面からPGPFの分離を試み、合計1399株の菌類を分離した。次に以下の方法により分離した菌株の植物の生育に及ぼす効果を調査した。

① 培地として各分離菌株を培養した大麦種子を2%(w/w)となるように砂壌土に混和しプラスチックポットに入れる。② そこにベントグラス種子(品種ペンクロス)を播種し、温室で4週間栽培し乾物重を測定する。③ 菌を生育させていない大麦種子のみを加えた土壌を対照として、ベントグラスの乾物重が対照より有意に高い分離菌株をPGPFとする。

調査の結果、1399株のうち44.2%に当たる619株がPGPFと認められた。さらに同様な評価試験を続けてPGPF 619株の中から特に生育促進効果の優れた32菌株を選抜した。これらの菌株について生育促進効果を調査した結果の一部を第3表に示す。供試した菌株はベントグラスばかりでなくキュウリ、コムギ及びトマトに対しても生育促進効果が認められ、なかでも *Phoma* 属菌株処理区の生育指数は4.5～5.0と最も高く、かつ供試した何れの植物に対しても安定した効果を示した。

第3表 各種PGPFのキュウリ、コムギ、トマトに対する生育促進効果

菌株名	キュウリ	コムギ	トマト
<i>Phoma</i> sp. GS-8-2	4.5 a	5.0 a	5.0 a
<i>Phoma</i> sp. GS-12-2	4.5 a	5.0 a	5.0 a
<i>Fusarium</i> sp. GF-19-3	4.0 ab	4.0 a	3.0 bcd
<i>Fusarium</i> sp. GF-19-1	3.0 abc	4.0 a	4.5 ab
<i>Penicillium</i> sp. GP-15-1	2.5 abc	5.0 a	4.5 ab
<i>Trichoderma</i> sp. GT-2-5	4.0 ab	4.0 a	1.0 e
対照	1.0 c	1.0 b	1.0 e

*1 表中の数値は生育指数(1-5)で、1が栄養を含まない土壌と生育が同じ、3が園芸培土と生育が同じ、5が園芸培土の生育を顕著に上回るで評価した。

*2 アルファベットは、ダンカン多重検定において同一英文字間に有意な差が認められないことを示す。

さらに選抜した菌株が植物の耐病性の向上に及ぼす効果を調査した。その結果、生育促進効果と同様 *Phoma* 属の菌株が最も安定した効果を示した。例えば苗立枯病菌の汚染土壌に各種PGPFの培養大麦種子を混和しキュウリを栽培した場合、*Phoma* 属菌の施用区が最も発病程度が低かった(第4表)。

第4表 キュウリ苗立枯病菌 (*Rhizoctonia solani* AG2-2) と各種PGPF混和土壌におけるキュウリ苗の生育

試験区	発病程度
<i>R. solani</i> (病原菌のみ)	2.36 a
<i>R. solani</i> + <i>Phoma</i> sp. GS-10-2	0.36 d
<i>R. solani</i> + <i>Trichoderma</i> sp. GT-3-2	0.94 c
<i>R. solani</i> + <i>Fusarium</i> sp. GF-19-1	1.42 b
<i>R. solani</i> + <i>Penicillium</i> sp. GP-17-2	1.00 bc

*アルファベットは、ダンカン多重検定において同一英文字間に有意な差が認められないことを示す。

PGPF資材の製品化と基礎効力評価

当社は前述したPGPFの探索結果から *Phoma* 属菌に着目し、その中から最も効果の高い1菌株を選定するとともに、その実用化研究に着手した。微生物資材の実用化には低コストの培養基材を用いた増殖技術の確立と増殖した微生物の安定化がポイントである。筆者らは種々の培養基材と増殖条件を検討して、安価で工業的な増殖技術を確立することに成功し、PGPF資材として製品化した(第5表)。

ここでは、PGPF資材の植物の生育促進及び耐病性向上に関する基礎効力と作用メカニズムについて報告する。

第5表 PGPF資材の製品概要

商品名	根剛力*1、デカソイル*2
形状(粒径mm)	①粒(2.0~6.0) ②細粒(0.5~2.0) ③粉(0.5以下)
色	黒褐色
特長	① 植物が病気に罹りにくくなる。 ② 植物の生育を旺盛にする。
使用法	① 農業本圃：10a当たり150~200kgを土壌表面に均一に散布し、全層に混和する。 ② 育苗：用土1L当たり10gを均一に混和し、播種・移植する。 ③ 芝生：10a当たり150~200kgを芝生表面に均一に散布し、灌水する。

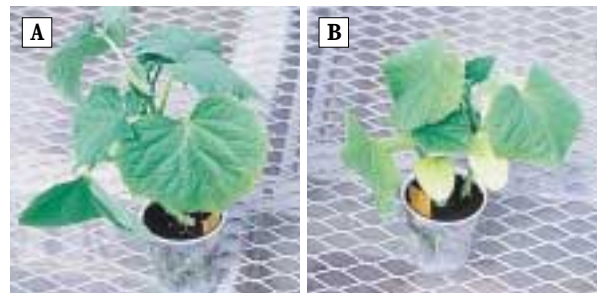
*1は住友化学工業(株)の登録商標

*2は(株)アグロスが商標出願中

1. 生育促進効果

園芸培土にPGPF資材を混和して直径11cmのプラスチック製カップに充填し、そこにキュウリ(品種：聖護院青長節成)の種子を播いてガラス温室内で栽培した。播種21日後に葉数、葉色、草丈を測定した。その結果、PGPF資材区では葉数が多く、葉色が濃く、草丈が高く、無施用と比較して明らかな生育促進効果が認められた(第1図)。

第1図 キュウリ育苗での生育状況



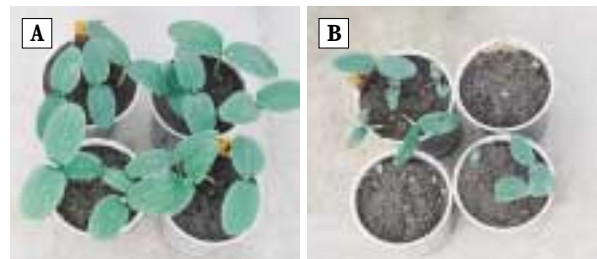
A : PGPF 資材

B : 無施用

2. 耐病性向上

山土に苗立枯病菌(菌名;*Pythium aphanidermatum*)のふすま培養物とPGPF資材を混合して、キュウリ(品種：聖護院青長節成)の種子を播き、ガラス温室内で栽培した。対照として、苗立枯病菌を混合した土壌のみの試験区(無施用区)を設けた。試験の結果、PGPF資材区は無施用区と比較して健全な苗の本数が明らかに多かった(第2図)。

第2図 苗立枯病菌接種土壌におけるキュウリの生育状況



A : PGPF 資材

B : 無施用

3. 作用メカニズム

植物根と土壌の接触界面である根圏では植物根の分泌物などの栄養分を利用して多数の微生物が生息している。一方、植物は微生物が分解した有機物を栄養分として利用する。従って、根圏には有用微生物及び病原菌を問わず微生物の種類・密度が格段に多い。一般に根圏に定着する能力が高い微生物ほど植物との相互作用が大きいと考えられる。

第3図はPGPF資材を混和した培土で栽培したキュウリの根を分離したもので、根の周りに *Phoma* 属菌の菌糸(白い部分)が確認できる。このようにPGPF資材に含有している *Phoma* 属菌は植物の根圏に定着することにより、① 根圏土壌の有機物を分解し植物が養分を吸収することを助ける、② 根圏土壌の保水性、通気性などの物理性を改善する、③ 根を保護し病原菌が根へ侵入しにくくなることが推察されている。

また、近年の研究によると *Phoma* 属などのPGPFが作物に病害に対する免疫を誘導し、作物が病気に

第3図 キュウリ根圏でのフォーマ菌の菌糸

罹りにくくなることも確認されている⁵⁾。PGPFの作用メカニズムについては未解明な部分もあり、今後の研究の進展が期待される。

現地農家におけるPGPF資材の実用性試験

温室レベルの基礎効力試験につづき、PGPF資材の実際の圃場における植物の生育促進及び耐病性の向上に及ぼす効果を確認することを目的として、全国各地の農家、ゴルフ場などで試験を行った。その結果、PGPF資材の施用は、①多くの作物において苗の生育を促進する(健苗の育成が図れる)、②主にナス科作物の土壤病害に対する耐病性を安定して高めることが確認された。

ここでは、キャベツの育苗及び土壌病害発生圃場でのナス及びタバコの生育に対する効果を代表例として紹介する。

1. 苗の生育促進効果

(1) 育苗技術

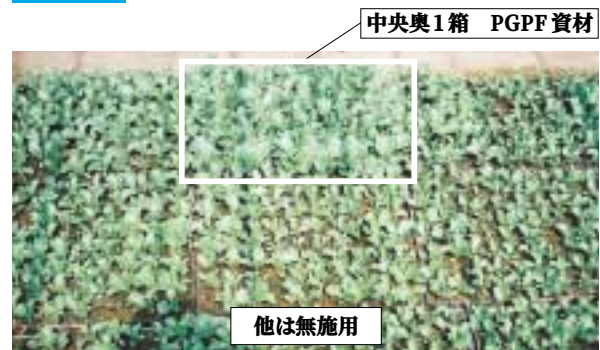
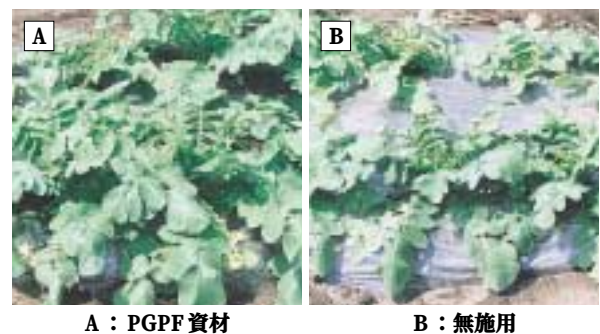
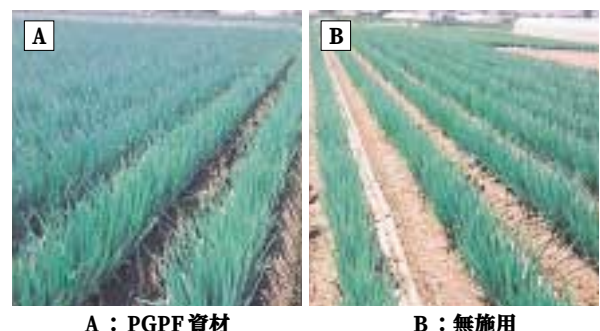
「苗半作」と古くから言われるように育苗は重要な技術であり、多くの作物で苗の良否が作柄を決めると言っても良い。特に近年、高値出荷をめざして促成栽培や抑制栽培が多くなり低温下あるいは高温下で短期に健苗を育成することが求められ、健苗の育成が一層重要となっている。その一方、育苗は細めな管理が必要であり労力がかかるため省力化も求められている。

筆者らは育苗におけるPGPF資材の効果を確認することを目的としてキャベツの試験を福島県西白河郡の農家で行った。キャベツの作型は春播き、夏取りである。この農家は農作物の他に畜産も併営していることから育苗時期は比較的忙しく、育苗の重要性は認識しながらも出来る限り省力化できないかを検討していた。

そこで、PGPF資材を10g混和した市販の園芸培土1kgにキャベツ種子を播種し育苗した。その結果、PGPF資材区のキャベツ苗は「根張りが良くなる」「葉数が増える」など生育が促進された(第4図)。この結果、従来行われていた育苗方法より7日程度育苗期

間が短縮され、健苗が短期に育成された。

この他、レタス(第5図)、ハクサイ、トマト、ナス、キュウリなどの野菜類やマリーゴールド、シクラメンなどの花卉類の育苗でも生育促進効果が確認されている。また、本圃に施用した場合においてもダイコン(第6図)やネギ(第7図)などで生育促進効果が確認されている。

第4図 キャベツ育苗での生育状況**第5図** レタス育苗での生育状況**第6図** ダイコンに対する生育状況**第7図** ネギに対する生育状況

第8図 ナス青枯病



2. 土壌病害発生圃場での作物の耐病性向上

(1) ナス青枯病発生圃場

① ナス青枯病とは(第8図)

連作により多発する土壌病害でありナスの難防除病害の一つである。病徴は、高温期に株の一部の葉が水分を失って青いまま萎凋する。その後株全体が萎れて、ついには枯死する。発生後1週間程度で枯死するので被害は大きく、2週間程度で圃場の50%以上が枯れてしまうことも珍しくない。病原菌は *Pseudomonas solanacearum* で、ナス以外にもトマト、ピーマン、タバコ等のナス科作物を侵す多犯性細菌である^{6,7)}。

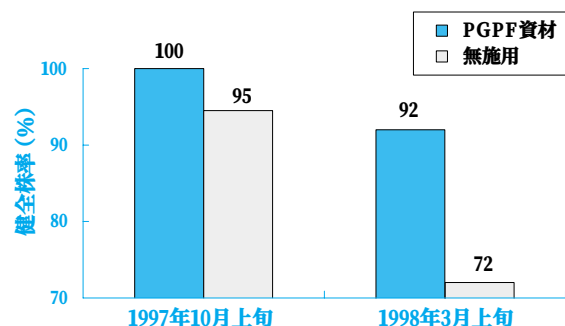
② 地域の概況

試験は1997年に岡山県児島郡の農家圃場で行った。当地域は1950年に農水省直轄による事業として海面干拓され入植がなされた。土壌は細粒グライ土に属し、干拓地特有の重粘で塩基類に富んだ土壌である。入植当初はコムギ、ワタ、スイカ、ダイズなどの比較的耐塩性の高い作物が栽培されていた。現在はイネの他に、収益性の高い作物としてレンコン、ナスが中心に栽培されている。ナスに関しては栽培面積が約30ha、代表品種が千両、作型はハウス促成栽培で定植時期が8月中旬から9月下旬、収穫期が10月中旬から翌6月下旬である。近年、連作による土壌悪化により青枯病が多発傾向にあり各農家はその対策に苦心している⁸⁾。

③ 現地農家の概況

試験を行った農家はこれまで20年以上ナスを栽培しているベテランであり、収量に関しては地区の平均以上で品質も良好であった。しかし、連作の結果として青枯病の発生が次第に深刻になった。対策としてクロルピクリンなどによる土壌処理を行ったが、病原菌を完全に死滅させることは出来ず青枯病を十分に抑えることは出来なかった。他のハウスで輪作することが最善と考えられたが、冬期の栽培を可能とす

第9図 ナス青枯病発生圃場におけるPGPF資材の効果



*健全株率=健全株数/調査株数

る大型暖房機が設置されているハウスは限られており、また収益性の高いナスは毎年作りたいという要望は高く、連作を前提とした対策を講じる必要があった。

④ 試験状況

1997年7月にあらかじめクロルピクリンによる土壌処理を行った後、1997年8月上旬にPGPF資材を10a当たり200kg施用した。同時に、元肥として化成肥料を10aあたり窒素成分として33.4kg施用した。PGPF資材施用10日後の8月中旬に抵抗性台木品種「台太郎」に接いだ千両ナスを定植した。なお、収穫期間は9月下旬から翌6月下旬であった。

結果を第9図に示す。1997年10月上旬の調査では、無施用区には青枯病の発病株が認められたがPGPF資材区の樹勢は旺盛で発病株は認められなかった。1998年3月上旬の調査における健全株率はPGPF資材区で92%、無施用区では72%であった。従って、PGPF資材は圃場レベルにおいても耐病性の向上に効果を有することが示された。

また、PGPF資材区は無施用区と比較して樹勢が旺盛になった。この結果、果実の玉伸びが良く、奇形果の発生が減少して品質向上の面でも効果が認められた。

この事例ではPGPF資材区の健全株率が無施用区より20%高まった。これはナスの平均収量、価格^{9,10)}から換算すると10a当たり2.4t、62万4千円の差である。すなわち、PGPF資材区を施用することにより10a当たり約60万円の減収を避けられたと言える。

(2) タバコ立枯病発生圃場

① タバコ立枯病とは(第10図)

連作によりタバコに発生する難防除病害の一つで、病徴は、まず根が侵されて下位葉が萎凋黄化する。病勢が進行すると萎れのある側の茎が縦に黄色く退色し、やがて部分的に縦に長く黒褐色の条斑が現れる。気温が20℃以上となる頃より発生し、梅雨期後30℃前後の気温が続く頃に蔓延しやすい。病原菌

第10図 タバコ立枯病



はナス青枯病と同種の *Pseudomonas solanacearum* である¹¹⁾。

② タバコ栽培の概要

タバコはナス科タバコ属に分類され、原産地は南アメリカのボリビア・アルゼンチンの国境地域である。日本では17世紀初期から鹿児島県で栽培が始まり、しだいに全国に広まった¹²⁾。1998年度の全国の作付面積は25,300ha、収穫量は64,000tである¹³⁾。栽培は各地域で若干の違いはあるが、概ね春早く育苗して本畑に定植し夏収穫する。近年、タバコも連作される傾向にあり、立枯病が問題になっている。

③ 現地農家の概況

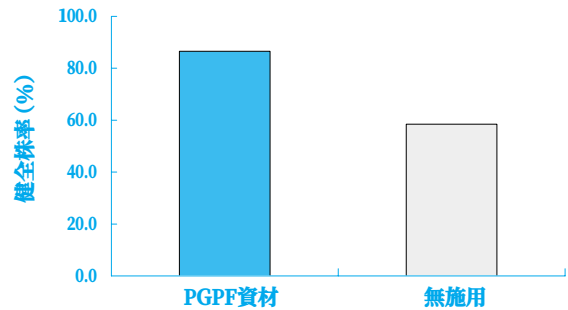
試験は1999年に石川県珠洲郡の農家圃場で行った。この地区では約100haの面積にタバコが栽培されている。近年、連作により立枯病の発生が認められるようになった。今回試験を行った農家は堆肥舎を所有し自ら堆肥を作って施用するなど土づくりに努めており、立枯病対策として土壌の生物相を破壊する恐れのある土壌くん蒸剤は使わない方針であった。従って、土壌くん蒸剤以外の有効な方法を模索している状況であった。

④ 試験状況

1999年4月15日にPGPF資材を10aあたり150kg土壌に全層混和した。その後、畝立てを行いマルチを展張し、タバコ苗を定植した。調査は1999年8月5日に行った。試験区の面積は1区5.0a(300株)である。

試験の結果、PGPF資材区の健全株率は無施用区と比較して30%程度高く明らかな耐病性向上が認められた(第11図)。なお、PGPF資材区には活着が良い、葉色が濃いなどの生育促進効果も認められた。

第11図 タバコ立枯病発生圃場におけるPGPF資材の効果



*健全株率=健全株数/調査株数

(3) その他の事例

この他、ナス科の作物として、ピーマン疫病(兵庫)やナス半身萎凋病(山梨)の発生圃場においてPGPF資材は優れた効果を示している。また、*Phoma*属菌はコウライシバの根圏から分離されたものであるが、実用場面においても同じ種類の芝であるペントグラスで葉腐病に対する耐病性の向上効果が認められた(兵庫)(第12図)。

第12図 葉腐病が発生した芝地におけるPGPF資材の効果



おわりに

この他にも、PGPF資材は様々な作物の育苗、本圃栽培などにおいて多様な利用法が考えられる。現在も、各地域各作物の栽培体系に適した使用法の確立を目指し鋭意検討を進めている。本研究によりPGPF資材が土壌病害発生圃場での植物の耐病性向上や健苗の育成の一助となれば幸甚である。

本研究の遂行にあたり、種々御教示いただいた岐阜大学農学部 百町 満朗教授、また本研究開始当初の基礎検討に従事された当社大分工場 伏見 進主席技師ならびに宇都宮大学農学部 関本 均助教授(元 住友化学工業(株))、また、製造検討において御尽力いただいた(株)イージーエス 藤田 員央技師長ほか本研究に

御協力頂いた関係の方々に、この場をかりて深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 社団法人 農山漁村文化協会：農業技術体系 土壤施肥編 5 土壤管理・土壤病害1
- 2) 西尾 道德：先進型アグリビジネスの創造, 268, 272-27
- 3) 本間 善久：植物防疫 第47巻 第1号, 16-2(1993)
- 4) 百町 満朗：植物防疫 第48巻 第6号, 18 - 23 (1994)
- 5) 百町 満朗：日本農薬学会誌, 23, 422 - 426 (1998)
- 6) 岸 国平 編：作物病害辞典, 307 - 308
- 7) 神納 淨 編：野菜の土壤病害
- 8) 農業技術体系 土壤施肥編 8 実際家の施肥と土づくり：社団法人 農山漁村文化協会
- 9) 農林水産省統計情報部 編：ポケット農林水産統計, 278 - 279
- 10) 農林水産省統計情報部 編：野菜作型別生育ステージ総覧 280
- 11) 岸 国平 編：作物病害辞典, 170 - 171
- 12) 社団法人 農山漁村文化協会：文部省検定教科書「作物」
- 13) 農林水産省統計情報部 編：ポケット農林水産統計, 284

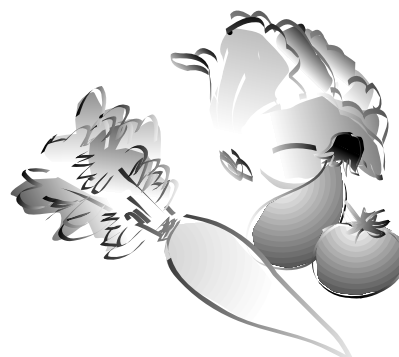
PROFILE



大内 誠悟
Seigo Oouchi
住友化学工業株式会社
農業化学業務室
主席部員, 農学博士



大平 崇文
Takafumi Oohira
住友化学工業株式会社
農業化学品研究所
研究員



PRTRへの化学産業の取組み

住友化学工業(株) レスポンシブルケア室
福 永 忠 恒*

PRTR System in Japan Chemical Industry

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Responsible Care Office
Tadatsune FUKUNAGA

In this report, background of PRTR system introduced in Japan, PRTR system in OECD countries, PRTR system in Japan Chemical Industry Association(JCIA), PRTR Law in Japan and future activities to PRTR Law are mentioned.

はじめに

1999年7月7日、日本でもPRTR^{*1} (Pollutant Release Transfer Resister ; 環境汚染物質排出移動登録)法^{*2}が国会を通過し、2001年4月から施行されることとなった。

ここでは、(社)日本化学工業協会(日化協)が自主的に1992年からPRTRへ取組んできた経験とその内容、さらに諸外国の実施の状況、またこれからのPRTR実施に伴う課題 について述べたいと思います。ここに述べます内容がPRTRに取り組む事業者の方々に参考になれば幸いです。

*1 PRTRとは潜在的に有害な物質の様々な排出源から環境へ排出・移動する量を登録し、それを何らかの形で公表することを内容とする仕組み。

*2 日本のPRTR法の正式名称は「特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律」

PRTR制度導入の背景

1992年、ブラジルのリオデジャネイロで国連環境開発会議「通称；地球サミット」が開催され、21世紀へ向けた人類の行動計画「アジェンダ21」が採択された。「アジェンダ21」の第19章「化学物質の総合安全管理」を具体的に実行して行くための機関として、1994年に「化学物質安全政府間フォーラム(IFCS；

Intergovernmental Forum on Chemical Safety)」が設立された。

IFCSで 第19章の課題毎の行動計画(6つのプログラム)が策定された。その6つのプログラムの概要は次の内容から成っている。

1. 6つのプログラムの概要

- ① A プログラム領域
化学物質のリスクの国際的評価の拡充と促進
(例えば、OECDの既存化学物質点検促進等)
- ② B プログラム領域
化学物質の分類とラベリングの統一
(例えば、国連用語での分類と表示システムの統一等)
- ③ C プログラム領域
化学物質のリスクに関する情報交換
(例えば、化学物質安全データシートの交換促進等)
- ④ D プログラム領域
リスク削減計画の策定
(例えば、リスク管理国際共同行動計画の策定、OECDリスクリダクション計画、PRTR制度の導入、代替物質の開発等)
- ⑤ E プログラム領域
各国の化学物質管理体制の強化
(例えば、他のプログラム達成のための体制整備、化学物質のデータベース設立、事故情報の整備等)
- ⑥ F プログラム領域
国際取り引きにおけるリスク管理支援
(例えば、危険有害性の高い化学物質の国際移動の防止、倫理規範の採択)

* 現職：(株)住化物流西日本 社長

2. PRTRの具体化

D プログラムの中で提案されたPRTRを具体化するため、OECDが加盟国に何らかの形でPRTRに取り組むことと、その取組み状況を1999年2月までにOECDに報告するよう勧告した。

OECD加盟国の取組み状況とその概要

OECDの勧告に先立ち、PRTR制度を導入した国々は1970年代後半から1980年代にかけて各国で化学物質に関するいくつかの事故、例えば、イタリアのセベソ事故、米国のラブ・カナル事故、インドのボパール事故等が発生し、化学物質の的確なリスク管理の必要性から、米国では1986年に「緊急対処計画および地域住民の知る権利法」として、英国では1990年「環境保護法」として、カナダでは1993年に「環境保護法」としてPRTRも含まれた法律が制定された。

一方、化学産業界も化学物質の的確な管理が必要であるとの認識の高まりから、1985年カナダにおいて、自主的な総合環境安全活動がレスポンシブル・ケア(RC)*3として開始され、1990年、37ヶ国の化学産業界が集まり、国際化学協会協議会を設立し、その会員の環境安全活動としてレスポンシブル・ケアへの取組みを開始した。そのRCへの取組みの重要な取組みの一つとしてPRTRへの取組みを開始した。現在では45ヶ国の化学産業界が参加している。

PRTR類似制度および導入中の国も含めると、現在約16ヶ国でPRTRが実施されている。

また、その制度の内容も各国で少しずつ異なっている。大きくは北米型と欧州型に別れる。北米型の特徴は事業所毎の排出データを国が公表するのに対し、欧州型の特徴は事業所毎のデータを国が加工し

て公表する。ただし、請求があれば事業所毎のデータも公表する。その代表的例の比較を第1表に示す。

*3 レスポンシブル・ケア(Responsible Care ; RC)とは「化学物質を製造し、または取り扱う事業者が自己決定、自己責任の原則に基づき、化学物質の開発から製造、流通、使用、最終消費を経て廃棄に至る全ライフサイクルに渡って安全、健康、環境を確保することを経営方針において宣誓し、安全、健康、環境の対策を実行し、改善を図って行く自主活動」である。

現在、45ヶ国の化学産業界が自主的にRCに取り組んでいる。

日化協のPRTRへの取組み内容

1. PRTRへの取組みの経緯

- ① 1992年、欧米のPRTR制度の調査を行い、13物質についてパイロット的に排出量調査を行った。
- ② 1993年、13物質のパイロット調査結果を解析して調査方法の問題点の改善を行い、発ガン性物質を中心に28物質のパイロット調査を行った。
- ③ 1994年、過去2年のパイロット調査の結果を解析して、
 - ・日化協はPRTRをレスポンシブル・ケア活動の重要な自主取組みの方法として位置づけた。
 - ・さらにPRTRの調査方法を統一するため、「化学物質環境排出量調査の指針」および「化学物質環境排出量の算定要領」を作成した。
 - ・調査物質の拡大を計るため、調査対象物質の母集団として259物質を選定した。
- ④ 1995年、259物質の母集団から55物質を調査対象物質に選び排出量の調査を行い、その結果を1997年1月の化学品審議会に報告し、公表した。
- ⑤ 1996年、1995年の調査物質に96物質を追加した

第1表 PRTR実施海外主要国の比較

項 目	北 米 型		欧 州 型	
	米 国	カナダ	英 国	オランダ
法 律	緊急対処計画および地域住民の知る権利法(1986年)	カナダ環境保護法(1993年)と産業界の自主的取組み(NERM、ARET)との組み合わせ	環境保護法(1990年)施設操業許可条件で地方政府に報告されたデータを公表する制度	環境管理法(1997年)で義務化。対象施設を縮小。中小企業、非点源は政府が集計公表
対 象 施 設	事業所 非点源(1998年)	事業所	事業所	事業所、非点源(交通、農業)
対 象 物 質 数	630物質＋ 28化学分類	163物質＋ 13化学分類	420物質＋ 放射性物質	170物質
データの公表	事業所ごとのデータ公表(国)	事業所ごとのデータ公表(国)	加工されたデータの公表(国)	加工されたデータの公表(国)
データの開示	—	—	請求により事業所ごとのデータを開示	請求により事業所ごとのデータを開示

注) ①MERM (National Emission Reduction Master Plan) : カナダ化学品製造者協会の自主的排出削減取組み。

②ARET (Accelerated Reduction/Elimination of Toxics) : 主要8業種の自主的排出削減取組み(カナダ全産業の40%カバー)

151物質について排出量調査を行い、その結果を1998年1月の化学品審議会に報告し公表した。

- ⑥ 1997年、PRTR対象物質を284物質に増加して排出量調査を行い、その結果を1999年4月の化学品審議会に報告し公表した。
- ⑦ 1998年および1999年は1997年の継続として284物質の排出量調査を行った。

2. 日化協の過去4年(96年、97年、98年、99年)のPRTR調査結果について

(1) 報告会社および事業所数、総排出量および原単位、生産および使用段階の総排出量原単位の傾向について(第2表参照)

- ① 報告物質数、報告会社数、報告事業所数は毎年増加傾向にある。
- ② 総排出量は報告物質当たりの総排出量で比較すると、減少傾向にある。
- ③ 生産段階の総排出量原単位は97年から98年については微増しているが、全体として減少傾向にある。
- ④ 使用段階の総排出量原単位は生産段階の原単位と比較し、高い傾向にあるが、自主的な削減努力がなされ毎年減少している。

第2表 PRTR調査結果比較(日化協)
(1996～1999年度)

項 目	96年度	97年度	98年度	99年度
対象物質数	151	286	284	284
報告物質数	103	192	200	202
総排出量 (トン/年)	105,092	120,349	119,507	100,054
報告物質当たりの総排出量 (トン/物質当たり)	1,020	627	598	495
生産段階総排出量原単位(トン/トン)	3.7×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.9×10^{-4}
使用段階総排出量原単位(トン/トン)	3.6×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.5×10^{-3}	2.0×10^{-3}

注) 生産段階および使用段階総排出量原単位＝総排出量(生産段階または使用段階)(トン)／生産量合計または使用量合計(トン)

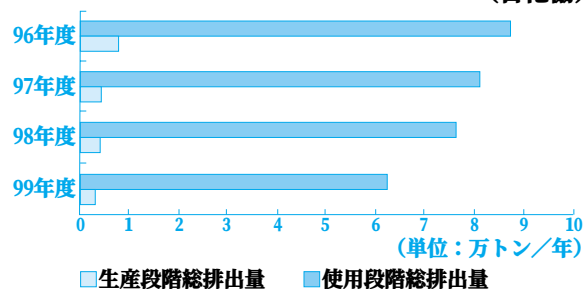
(2) 定点比較(過去4年間の共通する複数事業所のデータ比較)での総排出量および総排出量原単位比較結果について

毎年報告事業所数が増加傾向にあり、その比較誤差を排除するため、過去4年間で共通する事業所のデータを基に定点比較した。その結果、生産段階で49物質、使用段階で65物質について定点比較が可能であった(第1図、第2図参照)。

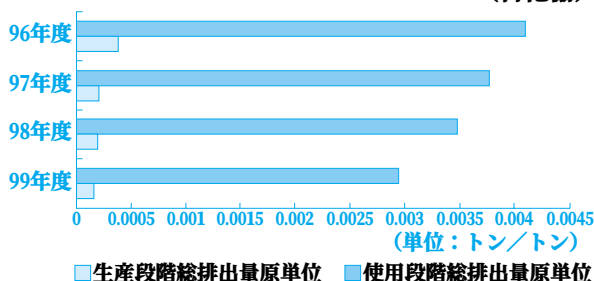
- ① 総排出量については生産段階、使用段階ともに毎年減少傾向にある。

- ② 総排出量原単位についても生産段階、使用段階ともに毎年減少傾向にある。
- ③ この結果は大多数の事業所で自主的な削減努力がなされた結果である。物質毎にその結果を解析すると生産段階では約40%、使用段階では約50%であった。

第1図 生産段階、使用段階での総排出量
(日化協)



第2図 生産段階、使用段階での総排出量原単位
(日化協)



(3) 物質毎のアセスメントデータの結果の公表について

日化協はPRTRのデータの公表のみではその内容の理解が得られにくいため、1995年調査の時点から出来るだけ解りやすい物質毎のアセスメントを実施し、調査結果を公表してきた。このアセスメントはPRTRのリスクコミュニケーションを実施する上での重要な要素であるため、日化協は今後ともその内容の充実に努める予定である。

また、現在のアセスメントは下記の内容からなっている。

- ① 物質名、CAS NO、大気・水系・土壌への排出量、移動量合計、排出量総計、報告事業所数、調査カバー率、排出量原単位につき各年度毎の結果を記載。
- ② アセスメントの内容：物理化学性状、ハザード関連情報、環境中挙動関連情報、リスク管理に関する情報、トレンド情報。
- ③ ハザード関連情報についてはハザードの種々のデータ以外に最新の国際機関での研究情報も含めて解説している。
- ④ 環境中挙動関連情報については排出調査の結果と

関連づけて、例えば大気への排出量が多い場合には一般環境中のモニタリングデータとの対比、水環境への影響については分解性、蓄積性、半減期等のデータとの対比を実施している。

- ⑤ リスク管理に関する情報については物質毎に関連する法律での管理情報、ハザード情報、環境中の挙動情報等も含め、どのようなリスク管理を実施することがより良いリスク管理が出来るかも含め、解説している。
- ⑥ トレンド情報については前年の調査結果との比較を中心に生産段階、使用段階、大気、水系等の排出量、原単位等の比較解析を行っている。

(4) 地域とのコミュニケーション(リスクコミュニケーション)について

日化協は地域とのコミュニケーションについてはRC活動の重要な取組みの一つとして1996年から全国9つの化学コンビナート(鹿島地区、千葉地区、川崎地区、四日市地区、大阪堺泉北地区、水島地区、岩国大竹地区、徳山南陽地区、大分地区)地域を中心に地域とのコミュニケーションに取り組んできた。この地域とのコミュニケーションはそれぞれの地域に立地する各社の工場が中心になり、地域のすべての行政関係者、労働組合、地域の代表者(自治会)、教育関係者に各工場のRCへの取組み状況を説明し、各種の意見を聞き、毎年RCの改善に結びつけるよう努めている。

また、都市地区では1998年から主に消費者、教育関係者とのコミュニケーションを開始している。

化学産業界はRCで進めている地域、都市地区でのコミュニケーションを中心にしてPRTRのコミュニケーションを実施して行く予定である。そのため、より充実したコミュニケーションが出来る体制とするため、地域の参加企業の拡大、対話する内容の充実も含め、今後他産業への呼びかけ等改善の努力が必要である。

PRTR法(特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律)の概要

1999年7月、国会を通過したPRTR法の主要なポイントについて、対象とする物質、排出量の届け出の内容、国の調査内容、国および地方公共団体の支援内容、化学物質安全データシートの提供の義務化内容について下記に述べる。

1. 法律の概要について

(1) 対象物質、対象事業者について

- ① 人の健康を損なう恐れのある等の性質があって、また環境中に継続的に存在する物質を対象物質と

して、第一種指定物質として354物質、第二種指定物質として81物質を3省庁合同審議会で決定した。

② 対象事業者(事業者)について

- ・従業員数(常用雇用者)21人以上の事業者。
- ・第一種の物質を年間5トン以上取扱っている事業所を所有する事業者。ただし、2年後からは取扱量が年間1トン以上となる。
- ・発ガンクラスが1の物質については取扱量が年間0.5トン。

(2) 対象製品について

- ① 第一種化学物質を1%以上含む製品。ただし、発ガンクラス1の物質については0.1%以上とする。
- ② 対象から除外される製品
 - ・容器などに密閉された状態で販売提供される製品
 - ・冷凍機、コンデンサー等密閉された状態で使用される製品
 - ・タンク、組み立て部品、フィルム、板等取扱いの過程で熔融、蒸発または溶解しない製品
 - ・売却され再生される製品

(3) 排出量の届け出内容について

- ① 事業者は化学物質の環境(大気、水系、土壌)への排出量、移動量(廃棄物処理)を都道府県經由で国(事業所管大臣)に届け出る。
 - ・都道府県は経由に際し意見をつけることが出来る。
 - ・また、営業秘密に関する情報は直接、国(事業所管大臣)に届け出る。その際、都道府県はその情報に関し、国に説明を求めることが出来る。
- ② 環境庁、通産省は共同で、届けられた情報を物質毎、業種毎、地域毎等に集計し、公表する。同時にこのデータを都道府県に提供する。
 - また、都道府県は提供されたデータを基に地域ニーズに応じた集計、公表を行うことが出来る。
- ③ 2省庁は共同で、②のデータ以外の家庭、農地、自動車等からの排出量を推計して、公表する。
- ④ 国は国民からの請求に基づき、個別事業所の情報を開示する(営業秘密は確保して)。
- ⑤ 事業者は国が定める技術的な指針(化学物質管理指針)を考慮して、化学物質の管理を改善する。また、化学物質の環境への排出や管理の状況について関係者の理解の増進に努力する(関係者とのコミュニケーションを行う)。

(4) 国による調査内容について

- ① 国は環境モニタリング調査および人の健康への影響調査を実施する。

- ② 都道府県は国が行う①の調査に意見を述べる事が出来る。

(5) 国および地方公共団体の支援の内容について

- ① 化学物質有害性等のデータの取得等に努力する。
- ② 化学物質の性状に関するデータベースの整備を行う。
- ③ 事業者への技術的な支援を行う。
- ④ 化学物質の管理状況等について関係者の理解の増進のための支援を行う(関係者とのコミュニケーションへの支援)。
- ⑤ そのための人材育成を行う。

(6) 化学物質安全データシート(MSDS; Material Safety Data Sheet)の提供の義務化について
事業者が対象化学物質の販売、譲渡等を行う場合、販売先にその化学物質の性状および取り扱い方法に関する情報を提供する。

PRTR 法への今後の対応課題

以上、化学産業界が1992年からRC活動の一環として自主的に実施してきたPRTRへの取組み内容について述べた。この実績をもとに、今後の課題(産業界に限らず、国および都道府県の課題も含めて)を以下に述べる。

今後の課題の主要な項目の第一は地域とのコミュニケーションをどう進めるか、第二はそのためのアセスメント方法をどうするか、第三は排出量の集計方法の解りやすい解説書の作成(特に小人数の企業等を対象に)が必要である。

(1) 地域とのコミュニケーションについて

- ① 現在、RCおよび従来から各工場単位で進めている地域とのコミュニケーションを基盤にして対象地域の拡大、参加関係者およびその内容を広げる努力を2002年に向けて行う。
- ② コンビナート等では化学産業以外の産業界の協力も必要であり、他産業も含めた地域全体のコミュニケーションの体制を作る。
- ③ そのためには、化学物質に関する専門的な内容を解りやすく説明出来る中立の専門家の育成が必要である。
- ④ 国も専門家の育成を検討しており、日化協もコミュニケーションも出来る専門家の育成プログラムを開発し、実行中である。

(2) アセスメント方法の開発

- ① アセスメント方法の開発は現在、日化協が進められているが、まだ特定の専門家しか使用出来ない。今後汎用のアセスメント手法までの改良が必要で

ある。

- ② また、アセスメントを実施するためには対象物質の化学品安全に関する基礎データの整備(物理化学データから環境モニタリングのデータまで)が必要である。国も化学物質の種々のデータの整備に取り組んでいるが、日化協も国際的な連携のもとに既存化学物質の点検(HPVプログラム)を自主的に進めている。
- ③ さらに、アセスメントが出来る専門家も不足しており、この人材の育成も急務であり、国も人材の育成を計画中であるが、日化協も人材の育成のプログラムを検討している。

(3) PRTR データ算出方法の解りやすい解説書の作成

- ① 地域とのコミュニケーション、物質毎のアセスメントの実施には事業者から提出されたデータの精度が基盤である。
- ② そのためには、PRTRのデータ算出の方法の解りやすい解説書が必須である。日化協はPRTRデータの算出方法を教育プログラムを作成し、現在実行中である。

おわりに

PRTRの実施の背景、OECD加盟国の状況、日化協の自主的な取組み状況、法律の内容、今後の課題について述べた。これから、PRTRに取り組む工場関係者、事業者等の参考になれば幸いである。

引用文献

- 1) 経団連PRTR欧米調査団報告書(1997年10月)
- 2) (社)日本化学工業協会のレスポンスブル・ケアによるPRTRの実施について—98年度および99年度化学物質排出量調査結果—1999年7月、2000年9月
- 3) レスポンスブル・ケア98年度および99年度実施報告書(日本レスポンスブル・ケア協議会1999年9月、2000年10月発行)

PROFILE



福永 忠恒

Tadatsune FUKUNAGA

株式会社 住化物流西日本
社長

精密化学品の工程管理におけるホルムアルデヒド分析法

住友化学工業(株) 精密化学品研究所

田 口 敏
山 本 潔
吉 田 優 美
吉 村 千 鶴
広 瀬 崇

筑波研究所

滝 川 宏 司

Study on Methods for Determination of Formaldehyde in Synthetic Process of Fine Chemicals

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Fine Chemicals Research Laboratory

Satoshi TAGUCHI

Kiyoshi YAMAMOTO

Masami YOSHIDA

Chizuru YOSHIMURA

Takashi HIROSE

Tsukuba Research Laboratory

Hiroshi TAKIGAWA

Determination methods of formaldehyde in synthetic process of fine chemicals were studied. Titration, absorptiometry, gas chromatography and liquid chromatography methods were applicable, but the choice must be sure to prevent the products, which exist in samples, from degradation not to release formaldehyde.

As far as we investigated, the combination of derivatization with acetylacetone under mild conditions and absorptiometry or liquid chromatography can suppress the liberation of formaldehyde from the matrix. By this method, formaldehyde was determined sensitively and selectively.

はじめに

今日、環境に対する意識の高まりから、環境汚染物質やその疑いのあるものの話題に触れない日はないといっても過言ではない。かつてその話題の中心は、水銀やカドミウムなどの重金属やイオウ酸化物、窒素酸化物等であったが、現在は、ダイオキシン、ホルムアルデヒド(ホルマリン)、環境ホルモン類が注目されるようになってきた。我々化学メーカーは、その製品に環境汚染物質を含まないことはもちろん、その製品が使用され、廃棄される過程においても環境を汚染しないように製品開発を行っていく責任があり、さらには化学反応の課程においても、環境汚染物質の排出を抑制していく姿勢が求められる。

中でもホルムアルデヒドは、環境の面からは嫌われ者であるが、化学工業においては極めて重要な化合物であり、精密化学品の分野においても中間の工程を含めると種々の製品で利用がされており、これからも

その重要性は変わらないと考えられる。本稿では、このホルムアルデヒドを対象物質として取り上げ、合成反応工程でその挙動を解析し、収支把握をする上で必要なホルムアルデヒドの分析法について紹介したい。

精密化学品合成におけるホルムアルデヒドの利用

ホルムアルデヒドは、その反応性、価格の点から種々の化学合成に利用される。主な反応は、反応活性点を分子に導入するためのメチロール化やフェノール骨格を重合させるノボラック化、また、アミノ基の反応活性をコントロールするための保護化などである。その生成物の安定性も多様であり、pHの変動や加温で容易に分解してホルムアルデヒドを遊離するものから、ノボラック樹脂のようにかなり安定なものまで様々である。従って、一口に工程管理や収支把握の分析といっても、対象物の性質を十分に把握しておく必要がある。

第1表 ホルムアルデヒド分析法の例

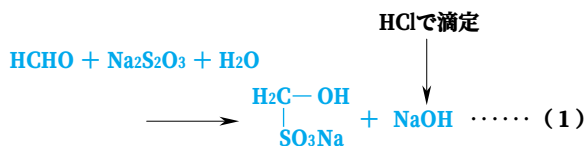
分類	分析法	分析時のpH
滴定法	亜硫酸ソーダ法	アルカリ性
	過酸化水素法	アルカリ性
	ヨウ素法	アルカリ性
	塩化アンモニウム法	アルカリ性
	ネスラー試薬法	アルカリ性
	シアン化カリウム法	酸性
	塩酸ヒドロキシルアミン法	酸性
吸光光度法	アセチルアセトン(アンモニア)法	中性
	3-メチル-3-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン法	酸性
	メチルパイオレット法	酸性
	スルファミン酸法	酸性
液体クロマトグラフ法	ジニトロフェニルヒドラジン法	酸性
その他	ガスクロマトグラフ法	—
	ポーラログラフ法	アルカリ性

ホルムアルデヒドの分析法

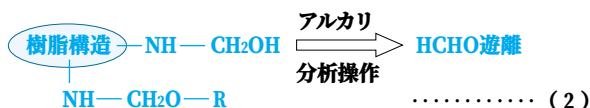
ホルムアルデヒドの分析法として知られるものは数多く、その主なものを第1表に掲げる¹⁻⁸⁾。大気や水質、土壌を分析対象とした環境分析の技術に関することは他稿に譲るとして、合成反応での工程管理、工程解析分析の立場から考えると、以下の2点に注意しなければならない。まず第1には、ホルムアルデヒドは様々な反応で利用がされているだけに、試料の形態や性質が多様である。すなわち、測定濃度は環境分析ほど低レベルを要求されないものの、測定範囲が%からppmオーダーと大きく変わることに加え、試料の水/油相による差、有機・無機夾雑物等マトリクス存在、極端なpH域にある場合等々、ひとつの工程でも複数の種類の試料形態が存在する。第2には、工程管理分析では、簡便で迅速な分析が要求される。すなわち、分析開始から1時間以内で結果が得られること、工場等の分析室に配備される汎用性の分析機器で対応できることが望ましい。従って、これらの要求を満たすためには、個々のケースに対応して適切な分析法を選択ないし改良して適用してゆかねばならない。本稿では、筆者らが精密化学品の工業化においてホルマリンを使う工程に遭遇し、試料の特質に対応して分析法を開発してきた実例をもとに、実用的なホルマリン分析法を紹介する。

滴定法

原理は式(1)のように、亜硫酸ナトリウムとホルムアルデヒドの反応を利用し、遊離する水酸化ナトリウムを塩酸で中和滴定するもので、水溶液中のホルムアルデヒドを簡便に分析できる⁹⁾。



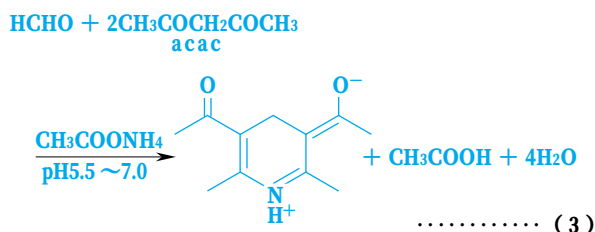
従来より、指示薬を用いる中和滴定法を、紙や繊維用途の加工樹脂のメチロール化後の遊離ホルムアルデヒドの定量に採用していたが、分析の効率化を図るために電位差滴定法による自動化を試みたところ、電位差滴定法では過大値を示す現象が見られた。検証した結果、上記の反応式にあるように、生じてくる水酸化ナトリウムのために樹脂からメチロール基が分解し(式(2))、ホルムアルデヒドが遊離して過大値を示すことがわかった。このような分析時や誘導体化時に起きる周囲の化合物からのホルムアルデヒド遊離は、本稿で扱う分析目的からすると致命的な問題となる。第1表には、筆者らが調査・検討したホルムアルデヒド分析法の、分析時や誘導体化時のpHについてもその区別を示した。



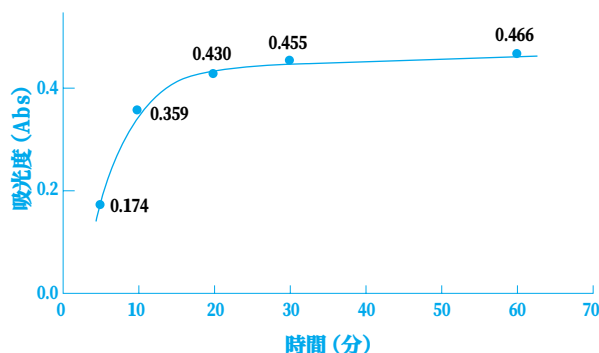
電位差滴定(自動滴定)で特に過大値を示したのは、自動ビュレットの滴下速度が遅いため分解が進んだためであった。また、同様の原因により手動で指示薬滴定を行う場合も、ビュレット操作の速度に起因する分析者間の差が見られた。このように、副反応の問題があるので、操作を素速く行う必要があり、微量分析に向かない、他にも指示薬滴定のため着色試料に適用できないなどの問題があるが、滴定器具と試薬があればどこでも短時間で分析ができる簡便な方法であるため、水溶液試料の遊離ホルムアルデヒド分析に現在も利用されている。

吸光光度法

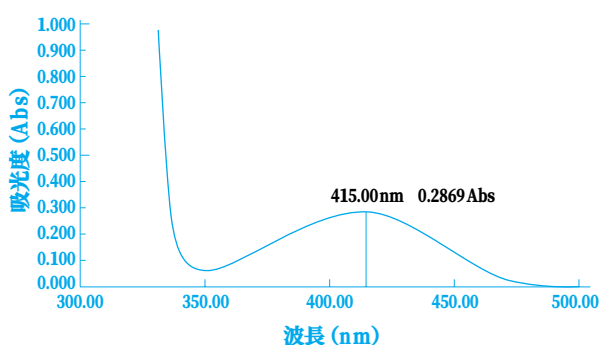
本法の原理は、ホルムアルデヒドがアンモニアの存在下、アセチルアセトン(acac)と式(3)のように反応して発色団を形成することを利用する分析方法である^{10,11)}。



第1図 アセチルアセトン誘導体化条件検討結果



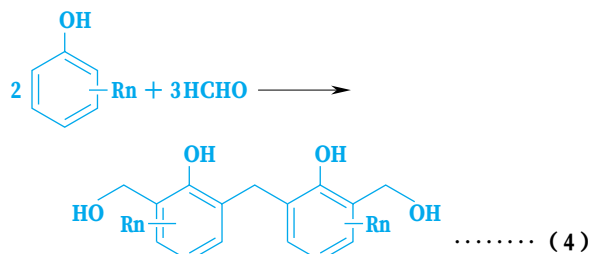
第2図 アセチルアセトン誘導体化物の吸光スペクトル



反応条件等の検討の結果、反応時間は30分で十分であり、可視領域に415 nmの極大吸収を持つことを確認した。この様子を第1図、第2図に示す。滴定法と比べて分光光度計が必要となり、操作もやや複雑となるが、温和な条件で反応させるため、滴定法のようなメチロール基の分解がほとんどなく安定な分析が可能となった。また、吸光光度法であるため感度も高く、検量線を作成した0.01%まで十分な感度と直線性が確認できた。現在、紙や繊維用途の加工樹脂など水溶液試料を対象にその応用を図っている。但し、本法は吸光光度法であるため、試料自体が強く着色しているような場合は適用が困難となる。

ガスクロマトグラフ (GC) 法

GC法は、試料の前処理が少ない簡便な方法であるが、試料導入部でどうしても熱がかかるため、周囲の化合物が熱分解してホルムアルデヒドを生成してしまうような場合には適用できない。従って、工程管理への適用例としては、フェノール系化合物のメチロール化工程(式(4))や回収溶媒中のホルムアルデヒド分析など、工程の生成物や周囲の化合物が熱的に安定な場合に限られる。

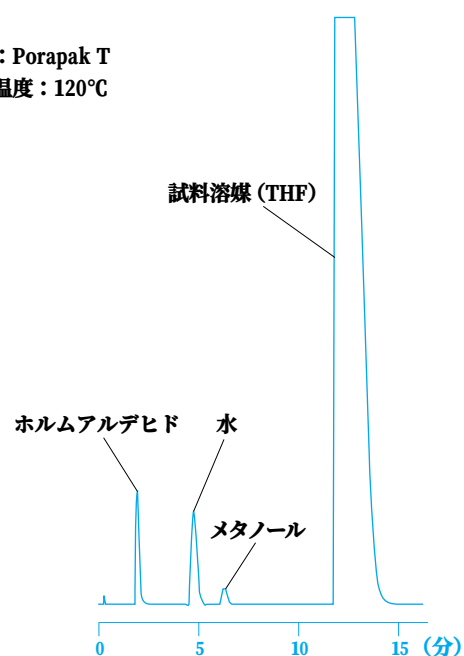


上記反応のホルムアルデヒドの挙動を解析したときのガスクロマトグラムを第3図に示す。ホルムアルデヒドは、通常のカラム液相にはほとんど保持されず、またGCの検出器として一般的な水素炎イオン化検出器(FID)に対して感度がないため、吸着系のカラムと熱伝導度検出器(TCD)の組み合わせが用いられる。この他、試料形態が水溶液である場合や、アルコールを多量に含む場合には、水和物等を形成してGCのピーク形状が悪くなる場合があるので注意を要する。

第3図 GCによるホルムアルデヒド分析例

GC条件

カラム: Porapak T
カラム温度: 120°C

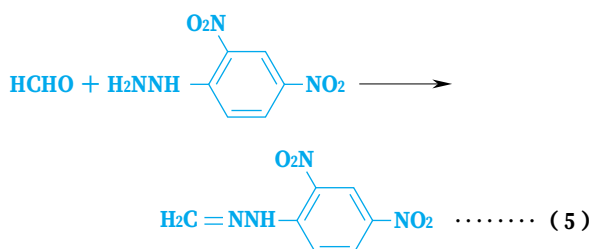


液体クロマトグラフ (LC) 法

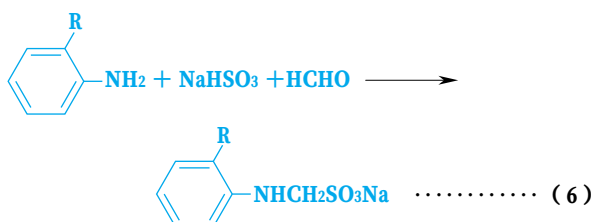
LCで分析する場合には、GCのような試料導入時の熱分解の心配がないが、ホルムアルデヒドには紫外部に有効な吸収がないので誘導体化が必要になる。従って、操作が複雑になる難点があるが、適当な誘導体化条件とLCの組み合わせで、試料の分解や他のマトリクスからの妨害を回避でき同時に高感度化を図れる利点がある。

ホルムアルデヒドのLC分析法では、誘導体化法と

して式(5)のような反応を利用する2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)法^{12,13)}が環境分析の分野でも広く利用され、大気中のホルムアルデヒドを捕集・誘導体化する分析キットなども市販されている。



筆者らもDNPH法を、前述の加工樹脂のメチロール化や芳香族アミノ基の保護化工程(式(6))へ適用を試みたが、DNPHの誘導体化反応時間を延長するとホルムアルデヒドの分析値が高値を示す現象が観測された。



この原因は、DNPHとの反応が硫酸酸性下で行われるために(第1表参照)、工程の反応生成物が分解し、ホルムアルデヒドを遊離するためであった。このようにDNPH法は工程管理用のホルムアルデヒド分析法としては、適用範囲が限定されることがわかったため、筆者らは前述の吸光光度法で検討したアセチルアセトン誘導体化とLC法を組み合わせる方法を開発した。分析例を第4図に示したが、誘導体化物は通常の逆相LC条件で良好に分析できた。また、誘導体化物は可視領域(415nm)に吸収を持つようになるが、アセチルアセトンその他の試薬ブランクはこの領域にはほとんど吸収がないため、選択性の高い検出が可能になった。この点もDNPH法にはなかった利点として挙げることができる。本分析法の開発にあたっては、先の吸光光度法で検討したアセチルアセトン誘導体化に関する知見が有効に利用できた。その意味でも本分析法は、誘導体化と検出の原理を吸光光度法と共有しており、その派生法と見ることができる。

本法の適用は実績的にはまだ少ないが、簡便さでは滴定法や吸光光度法に劣るものの選択性や感度の面で優れており、強く着色した試料などの他、不均一な試料などに対しても有効であると考えられる。今後、複雑な工程の解析用に応用を拡げてゆきたい。

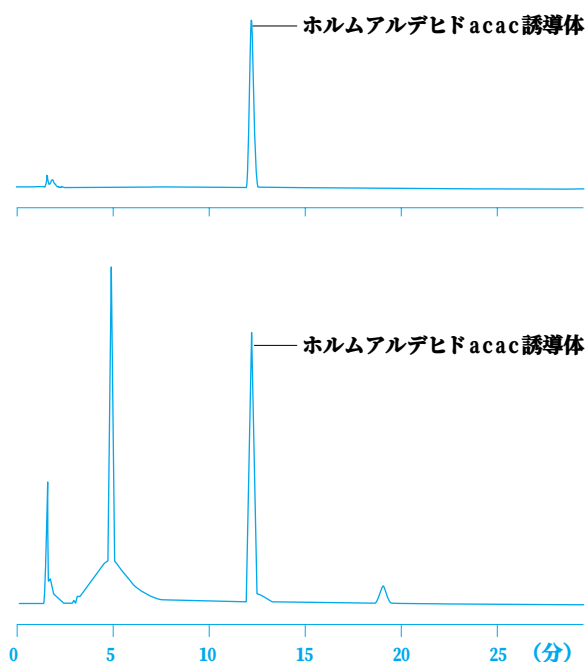
第4図 LCによるホルムアルデヒド分析例 (アセチルアセトン誘導体化法)

LC条件

カラム：L-Column ODS

移動相：水／アセトニトリル(86／14)

検出：415nm(上段)、254nm(下段)



おわりに

以上、今回は、ホルムアルデヒドに焦点を当てて、筆者らが適用してきたホルムアルデヒドの分析法をいくつか紹介してきたが、世にホルムアルデヒドの分析法は極めて多く知られており、ここで紹介した方法が常に最適というわけではない。最初にも述べたように、工程管理分析でホルムアルデヒドを分析する場合には、対象試料の性質をよく知った上で方法を選択し、場合によっては改良したり、組み合わせを行うことが重要と考えられる。

環境汚染物質の分析を行うこと自体は、すぐには「環境にやさしい」ことにはつながらない。しかし、そういった化合物が、どこに、どれだけ使われ、どう消費されたのかを常に知っておくことは、我々化学メーカーの責務としますます求められていくと考えられる。そして、こういった取り組みを通じて環境にやさしい製品を送り出していくだけでなく、プロセスそのものも環境にやさしく設計できるよう、今後も研究開発に取り組んでゆきたい。

引用文献

- 1) 分析化学便覧第4版(丸善)
- 2) 高橋, 田中: 有機工業分析(日刊工業新聞社)

- 3) 桑田 訳：官能基による有機定量分析 (丸善)
- 4) 井本 他：ホルムアルデヒド (朝倉書店)
- 5) 日本工業規格：JIS L-1041
- 6) 日本工業規格：JIS K-0303
- 7) 日本工業規格：JIS K-1502
- 8) 日本工業規格：JIS K-8872
- 9) S. S. Saddles : *Am. J. Pharm.*, **76**, 84 (1904)

- 10) T. Nash : *Biochem. J.*, **55**, 416 (1953)
- 11) T. Nash : *Nature.*, **170**, 976 (1953)
- 12) Shriner, R. L. ; Fuson, R. C. ; DURTIN, D. Y. :
“The Systematic Identification of Organic
Compounds” , P111 (1956)
- 13) K. Kuwata 他 : *Anal. Chem.*, **55**, 2013 – 2016
(1983)

PROFILE



田口 敏
Satoshi TAGUCHI
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
グループマネージャー



吉村 千鶴
Chizuru YOSHIMURA
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
研究員



山本 潔
Kiyoshi YAMAMOTO
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主席研究員



広瀬 崇
Takashi HIROSE
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
研究員



吉田 優美
Masami YOSHIDA
住友化学工業株式会社
精密化学品研究所
主任研究員



滝川 宏司
Hiroshi TAKIGAWA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員

小型サルのコモンマーモセットを用いた安全性評価

住友化学工業(株) 生物環境科学研究所

福岡 俊文

祝 迫 隆 行

松 本 淳

中 野 実

Common Marmoset (*Callithrix Jacchus*) as an Experimental Animal in the Safety Evaluation

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Environmental Health Science Laboratory

Toshifumi FUKUOKA

Takayuki IWAISAKO

Atsushi MATSUMOTO

Minoru NAKANO

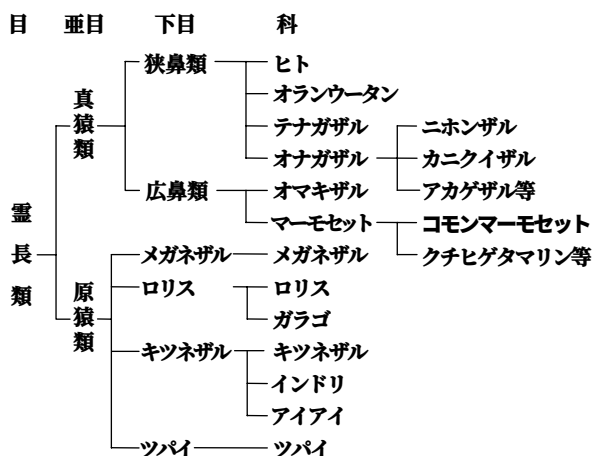
A tiny monkey, common marmoset (*Callithrix jacchus*), was examined its applicability to the safety evaluation. The investigation with common marmoset achieved the convenient bleeding procedure and the anesthetic method of longer duration, suggesting that this primate can be used in the various tests similarly to cynomolgus monkey. It was also demonstrated that marmoset made a good model for neuroleptic-induced extrapyramidal syndrome, which has been difficult to predict with other animal species so far. The advantage of employing this species is that the similar data to those in human can be obtained easily, so that it will be utilized not only in a safety study but also in an efficacy study.

はじめに

医薬品の開発研究においてサル類は系統発生学的にヒトに最も近い動物種として重要な位置を占めてきた。これまで、医学研究分野で汎用されてきたサル類はニホンザルと同じマカカ属のアカゲザルやカニクイザルである。これらは長年使用されてきているため各種検査に関する背景値が豊富であり、実験値の解釈が比

較的容易であるという利点がある。その反面、取扱いに熟練を要する、人獣共通感染症、野生資源保護による供給の不安定さといった問題点も有している。一方、コモンマーモセットは実験動物として約30年前に使用され始めたが、小型で取扱いが容易であり人獣共通感染症の報告がないこと、また、実験動物としての様々な特性(後述)が紹介されるにつれ新たな実験用サル類として脚光を浴び始めた所に国内での供給体制が整ったことから、その需要が増大してきている。当所でも1992年に導入し、安全性評価研究への使用を行っている。

第1図 霊長類の系統図



コモンマーモセットとは

コモンマーモセット(英名 common marmoset、学名 *Callithrix jacchus*、以下、マーモセット)は第1図に示すとおり分類学上ヒトと同じ真猿類に属するサル的一种であり、原産地はブラジル東北部の熱帯雨林である。外観は第2図に示すとおりで、耳の脇に毛ブサを有する。成熟個体の体重は200~500g、体長は25~35cmと小型でラットなみである。動作は非常に機敏で立体的な行動が多いため、実験室では体格に比べて大きめのケージにとまり木を設置して飼育

第2図 コモンマーモセット

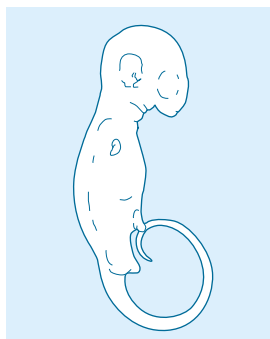


する。昼行性の雑食動物で虫や果実を好んで摂取するため、各研究機関や動物園では餌に様々な工夫を凝らしているが、当所では市販の固型飼料にビタミン類を添加するのみの給餌体制を確立している。

医科学実験におけるマーモセットの特性

マーモセット類は1970年前後に欧米で使用され始め、ヒトおよびチンパンジー以外では報告されなかったA型肝炎に対する感受性が注目され、ウィルスおよび感染症の研究に用いられてきた。以来、血圧関連の指標がヒトと高い類似性を示す循環器系の研究や免疫・内分泌・消化器系の研究等幅広い分野で用いられてきている¹⁾。新薬の開発では、薬物代謝酵素系のP-450のアミノ酸配列が解明され、ヒトとの高い相同性が紹介されてから使用が増大し、探索・開発、薬理・毒性学分野で多く使用されている。また、安全性研究については医薬品開発における安全性評価の重要性を世界に知らしめたサリドマイドに対してヒトと同じ反応を示すことが1972年に紹介された²⁾ことも、この動物が注目を集める契機となった。

第3図 サリドマイド投与によるマーモセット奇形胎児



左：サリドマイド投与
アザラシ肢を認める



右：無処置 正常

当所ではこの動物での安全性評価研究に必要な基礎的な各種SOP (Standard Operation Procedure) を作成し、GLP (Good Laboratory Practice) 準拠試験の実施を可能としている。更に、幅広い分野へ展開するためこれらの特性の幾つかについて検討を行っている。第3図は妊娠50日前後にサリドマイドを1週間投与し、妊娠110日(妊娠期間は約150日)に帝王切開して摘出した胎児と同時期の正常胎児を示す。ヒトと同様に四肢のアザラシ肢と呼ばれる異常が認められる。このように胎児に関する背景値の集積を行っていくことにより、生殖発生毒性試験への展開も可能である。

マーモセットを用いた実験手技の開発

マーモセットを実験に使用するに当たり必要な基本的技術はすでに紹介されている^{3,4)}が、その中で投与、採血、麻酔について新たに当所で確立した技術⁵⁻⁷⁾を幾つか紹介する。

1. 採血および静脈内投与

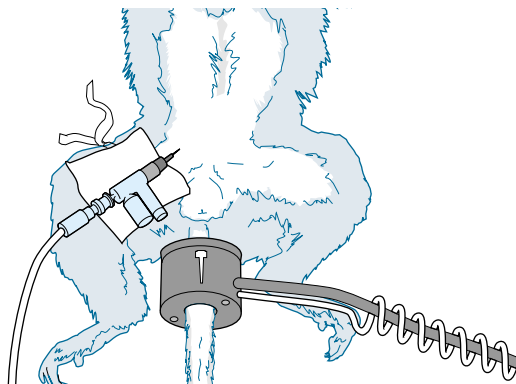
臨床検査や薬物の体内動態検査のためサンプルを採取する採血は必須の技術である。通常の血液・生化学検査には2～3mlの血液が必要である。この量の場合マーモセットでは一般的に大腿静脈を用いて採血するが、この部位での止血は手指圧迫法となり時間を要する。そこで市販の留置針(注射針にカニユーレを装着しており、挿入後に注射針を抜き去りカニユーレのみを血管内に留置でき、これに注射筒を装着する)を用いると、伏在静脈から3ml以上の採血も容易に可能であることを見出した。伏在静脈を用いることにより採血後に止血帯が使用可能となり、止血完了まで小型のケージ等に一旦確保して止血時間に要する操作を省略できた。また、静脈内投与の実施も容易である。保定器を用意することにより、動物が動いた場合にも投与中に針が抜けることなく確実に一人で投与可能である。動物が小型なこともあるが、サル類の採血や静脈内投与を作業者一人で短時間に多数例で実施可能としたことで実験実施に著しい効率化がもたらされた。この方法では、投与漏れがないため刺激性物質や放射能を含んだ物質の投与に有効で、また、保定に動物を順化させることで長時間持続投与(infusion)が可能となった。

2. 動脈への適応

動脈から連続的に採血する場合は大腿部切開による動脈確保により、カニユーレーションを施す場合が多いが、このような外科的処置は動物に負荷をかけ、術後処置も必要となる。ここで留置針を使用すると

外科的処置が不要で、通常の採血と同様の操作が可能となる。すなわち、留置針を大腿部に穿刺し、大腿動脈にカニューレ部分を挿入して、三方活栓を装着し固定する。また、同時に伏在静脈にも留置針でカニューレを行い、同様に固定することで、任意の時間に動脈・静脈より採血が可能であり、投与薬物の詳細な体内クリアランスを知ることができる。採取後は両穿刺部位とも通常の採血時と同様の圧迫のみでよい。この技術を使用して動脈に挿入したカニューレ部にトランスデューサーを接続すれば、観血的な血圧測定も容易に可能であり(第4図)、幅広い循環器系の研究が可能である。

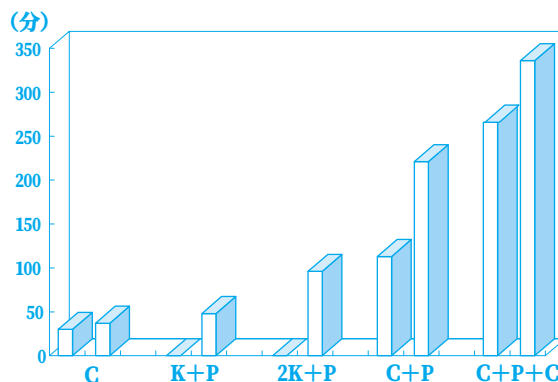
第4図 トランスデューサー(大腿動脈)およびテールカフ(尾動脈)による観血のおよび非観血的血圧測定



3. 麻酔方法

麻酔方法には吸入麻酔と注射麻酔があり、動物に対する侵襲や深度調節などの安全性を考慮して最近ではサル類での吸入麻酔の使用も広まってきているが、これまで汎用されてきた経験やその簡便性から現在も注射麻酔が多用されている。サル類に用いられる麻酔薬として短時間麻酔(鎮静)には塩酸ケタミンが代表的なものであるがマーマセットでは塩酸ケタミンの単独投与はカニクイザルなどほかのサル類ほど有効でなく⁸⁾、塩酸ケタミンと塩酸キシラジンの混合投与が良好な短時間の麻酔効果を生むことが知られている³⁾。また、比較的長時間の麻酔にはペントバルビタールナトリウムが用いられるが、さらに長時間の麻酔効果を得る場合、この薬剤は作用域と呼吸停止域が接近しているため、追加投与は避けた方がよい。我々はこれら3剤を組み合わせることで簡便に約6時間の麻酔効果を得ることを見いだした。方法は塩酸ケタミンと塩酸キシラジンの混合液を筋肉内投与した30分後にペントバルビタールを腹腔内投与し、その1~2時間後に再度混合液を1回追加投与するというものである(第5図)。バイタルサイン(血圧、体温、脈拍数)

第5図 薬物の組合せによる麻酔時間の比較



各左のカラムは痛覚消失時間、右は不動化時間 (n=20)

K : 塩酸ケタミン10mg/kg

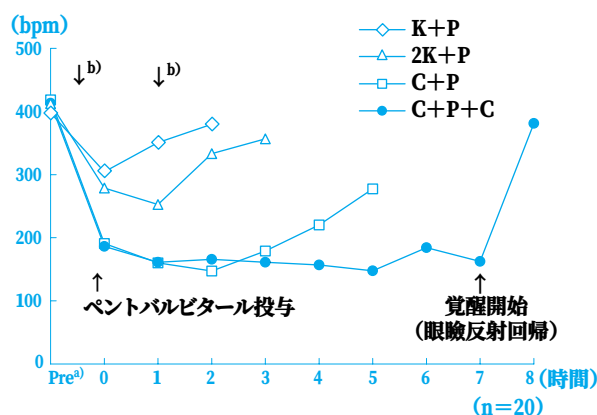
2K : 塩酸ケタミン20mg/kg

C : 混合液

塩酸ケタミン : 塩酸キシラジン = 3 : 1
(容量比・塩酸ケタミン10mg/kg)

P : ペントバルビタール20mg/kg

第6図 長時間麻酔時の脈拍数の推移



a) : 無処置時

b) : 混合液あるいは塩酸ケタミン投与

K : 塩酸ケタミン10mg/kg

2K : 塩酸ケタミン20mg/kg

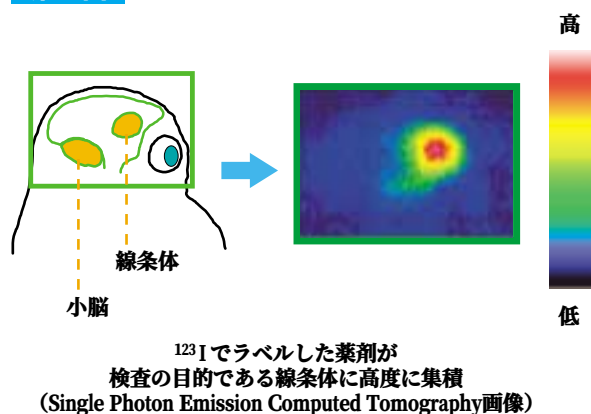
C : 混合液

塩酸ケタミン : 塩酸キシラジン = 3 : 1
(容量比・塩酸ケタミン10mg/kg)

P : ペントバルビタール20mg/kg

は麻酔後低下するが、その後は比較的低値で安定し、覚醒とともに回復してくるため、同時にこれらをモニターしておけば覚醒状態が容易に把握できる(第6図)。処置の翌日には自発運動は回復しており、嘔吐などの副作用もほとんど認められず、動物に与える負担も少ないと考えられた。注射麻酔は投与後の深度調節が困難であるが、動物の負担軽減のためにも目的に応じた深度を得られることは重要である。このように、十数分から6時間まで目的に応じた麻酔時間を選択できることで、様々な検査にマーマセットの使用が可能となった。例えば、上述の長時間麻酔方法を使用することにより、近年急速な進歩を遂げている画像診断の実施も可能である(第7図)。

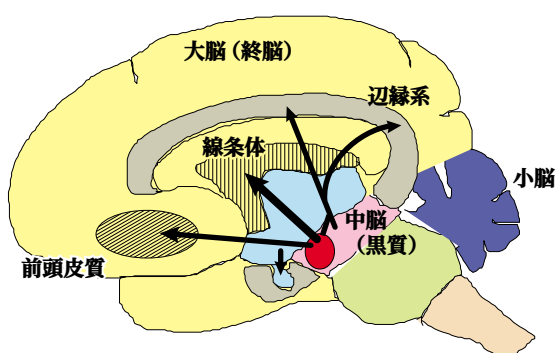
第7図 マーモセットの脳画像診断



安全性高次評価への応用

新薬の開発において発現する副作用を予測して量的・質的にヒトへ外挿することが安全性評価研究の主たる目的である。このため、各種毒性・動態試験が実施されているが、既存薬での経験からヒトでの副作用発現が正常動物ではそれが誘発できない場合には、その目的に応じたモデル動物を作出することにより、ヒトでの予測が可能となり、新薬の既存薬との差別化ができる。精神分裂病に効果を示す薬物として精神科領域で使用されている抗精神病薬 (Neuroleptic, NLP) の開発がこれに該当する。過去約50年にわたり多くのNLPの開発が進められており、分裂病の陽性症状はドーパミンD₂受容体を遮断する作用が中心であると考えられてきた(第8図)⁹⁾。すなわち、脳内ドーパミン作動性ニューロンの経路のうち、中脳－辺縁系および中脳－大脳皮質系が抗精神病作用に関連すると考えられてきた。一方、NLPの服用により生じる代表的な副作用に、錐体外路症状 (Extrapyramidal syndrome, EPS) と呼ばれるジストニアやパーキンソニズムなどに代表される行動や姿勢の異常がある。このEPS発現は、主作用と同じ脳内ドーパミン作動性ニューロンの経路の1つである黒質－線条体系に関連するとされ、これが原因

第8図 抗精神病薬の作用点



で臨床場で薬剤の使用に制限が加わる等の問題が生じている。よって、NLPの開発には主作用の発現と副作用のEPS発現との量的な乖離が重要な課題の一つである。

1. EPS発現モデル作出の背景

EPS発現ポテンシャルは主にラットを用いたカタレプシー誘発作用等の薬理学的評価によりその予測がなされてきたが、その結果は必ずしもヒトでの副作用発現を良好に予測しているとは言い難く、また、医薬品の開発に必須の一般毒性試験も同様の成績であることから、EPSは動物実験での予測とヒトでの副作用発現が乖離する例としても知られている。これまで精神分裂病の治療は、主として陽性症状への効果に主眼が置かれていたが、各種薬剤の開発により治療効果が得られるに従いほかの陰性症状や副作用にも眼が向けられるようになり、新薬ではそのEPS発現ポテンシャルが弱いあるいはないことが望まれるようになった。そこで、サル類をEPSの予測モデルとすることが一部で試みられている¹⁰⁾。すなわち、サル類にNLPを反復投与することにより、そのNLPに感作された状態が形成され、EPSの一種であるジストニア様症状の発現が誘発されるため、この感作ザルに新薬を投与することでその発現ポテンシャルが予測できるというものである。この感作モデルには、実験用サル類として代表的な旧世界ザルのアカゲザルやカニクイザルはモデルとして成立しないかその反応が鈍く、新世界ザルのオマキザルやリスザルが使用されている。我々は、マーモセットが新世界ザルの一種であることに着目し、EPS予測モデルとして成立するか否か検討した¹¹⁾。

2. EPS発現モデル作出方法

モデルの作出方法は代表的なNLPであるハロペリドールの1.25 mg/kgを週2回経口投与し、発現する症状を詳細に観察するというものである。EPS発現モデルを作出する際の症状観察は、自発運動およびジストニア様症状の異常行動と異常姿勢がポイントとなる。観察時点は毎投与前、投与後15、30分、1、2、3、6、8時間、非投与日は1日1～3回とし、毎回の観察時間は4～6分間とした。

ハロペリドールの投与開始後は自発運動減少のみが認められた。その後、間歇的に投与を継続していくとともに、自発運動減少の発現時間が短縮していき、それに伴い異常姿勢・異常行動の発現が認められてきた。発現したジストニア様症状は、異常姿勢として、四肢の伸展・頸部～体幹の捻転・腰高、また、異常行動として、頭部でケージ壁や天井を押しつつける・旋回・歩行異常・ケージを噛む・舌の突出

であった。これらの症状は、一度発現すると、ハロペリドールの投与後約1～2時間で必ず発現し、翌朝には回復した。これらの症状が投与後に安定して発現するには個体差があり、早い個体で投与開始後6週間(12回投与)、遅い個体では25週間程度必要であった(第1表)。

第1表 EPSモデルマーモセット作出の経過

症状	動物番号	雄			雌		
		1	2	3	1	2	3
体幹捻転	12	26	18	12	9	17	
体幹および四肢伸展	18	28	8	28	16	10	
口腔異常(舌突出など)	22	6	9	17	10	25	
異常歩行	6	8	8	26	11	6	
異常行動 ^{a)}	22	—	12	27	16	19	
その他の神経症状							
運動亢進	10	25	8	—	—	—	
鎮静	1	1	1	1	1	1	
閉眼	1	1	1	1	1	1	
振戦	1	1	1	1	1	1	
カタレプシー	1	1	1	1	1	1	

6頭のマーモセットにハロペリドール(1.25mg/kg)を週2回、約30週経口投与した時に神経症状が最初に発現した週数を示す。

a): 頭部でケージを押す、腰高などが含まれる。

3. モデル動物によるEPS発現ポテンシャル評価

このジストニア様症状発現モデルは通常の行動は正常であるが、適当量以上のNLP投与により必ず異常姿勢や異常行動を示す。よって、各種NLPを用量段階を設定して投与し、誘発されるジストニア様症状の有無、程度、時間を比較することによりそのEPS発現ポテンシャルを測ることが可能である。実際このモデルに各種NLPを投与した結果を第2表に示す。方法は、6頭のモデルマーモセットにヒトでのEPS発現が既知の各剤の臨床使用量を基準とした数用量を順次投与し、発現する症状を観察・比較した。

その結果、EPS発現頻度が高いとされる¹²⁾古典的NLPであるハロペリドールやブロムペリドールは臨床用量付近の用量で全例に発現が認められた。また、比較的新しい薬剤でEPS発現頻度が比較的弱いとされる¹²⁾チオリダジンやスルピリドでは、比較的高用量の投与で発現が認められた。新世代のNLPであり臨床でEPS発現率が低いとされているリスペリドンではハロペリドールと同じ結果が得られた。リスペリドンは、薬効発現量とEPS発現量の差がハロペリドールに比べて大きいためにEPS発現は見かけ上低頻度であるが、臨床においても投与量を増加すると本モデルと同様にEPSが発現してくることが知られている^{13,14)}。主作用の抗D₂作用が弱いためEPS

第2表 モデルマーモセットにおけるEPS発現比較(各種抗精神病薬投与)

薬物	基準投与量 (mg/kg) ^{a)}	ジストニア発現例数(n=6)				
		0.3	1	3	10	30(倍) ^{b)}
ハロペリドール	0.12		2	6	6	
ブロムペリドール	0.36	0	6	6		
クロルプロマジン	2.00	0	5	6	6	
チオリダジン	1.80	0	0	6		
スルピリド	12.00	0	1	6		
チアプリド	2.50	0	1	5	6	
リスペリドン	0.12	3	6	6	6	
クロザピン	9.00	0	0	0		
ジアゼパム	0.40	0		0		
溶媒 ^{c)}	0	0				
トリヘキシフェニジル ^{d)}	0.20	6		2		

注 a): 臨床用量の最大量

b): 基準投与量の倍数で表示

c): 0.5%メチルセルロース水溶液

d): トリヘキシフェニジルはハロペリドールの1.25mg/kg投与30分前に投与(併用)

発現も弱いとされている¹⁵⁾チアプリドでは、臨床用量の30倍で全6例に発現が認められた。EPSの発現がほとんどないとされる¹⁶⁾クロザピンでは、本モデルでもジストニア様症状の発現は認められなかった。また、この症状がNLP特異的であることを確認するため投与した抗不安薬であるジアゼパムではジストニア様症状の発現は認められなかった。さらに、臨床ではNLPによるEPSの治療に抗コリン剤の併用がなされている。本モデルに抗コリン剤のトリヘキシフェニジルを投与し、その30分後にハロペリドールの投与を行うと、ハロペリドールに誘発される異常姿勢・異常行動の発現が明らかに抑制された。溶媒では異常症状の発現は認められなかった。

以上のように、マーモセットのEPS発現モデルは臨床での成績を良好に反映していると考えられ、新規NLPの副作用発現ポテンシャルの予測に有用であると考えられた。病態モデル動物は病態の発症要因・原因の解明や治療法の確立に大きく貢献してきたが、新薬開発においても多方面にわたるモデル動物が開発され、主として薬効スクリーニングに用いられている。実際、良好なモデル動物が確立されている疾患に対しては有効な薬剤が多く開発されている。安全性評価研究もより精度の向上が図られてきているが、正常な動物の使用に加えて、ヒトに近いサル類をモデル動物として安全性評価に適用することで副作用の観点からも開発候補品の選抜がよりヒトに近いデータを持って行える。さらに毒性の発現機序を探索する上でも有用と考えられるため、より良質の薬剤を早期に選抜し開発できると期待される。ここで示したモデルのほか、パーキンソン病¹⁷⁾、造血幹細

胞移植・遺伝子治療、リウマチ¹⁸⁾などでもマーモセットは良好な病態モデルになることも報告され、その幅広い有用性が示されている。

おわりに

小型でヒトに近いマーモセットは、使用する薬物量が大型のサル類やイヌと比較して著しく少量で済むため、高価な蛋白製剤の開発に加えてスクリーニングなど開発初期の段階においても容易にヒトに近いデータを得るという大きなメリットをもたらす。また、既存の機器や手法を改良することで、小型であるとはいえカニクイザル等と同様の幅広い検査が実施できること、さらに、様々な病態モデルとしての有用性も示され、毒性のみならず薬効評価にも有用であることが示された。今後、医薬品の開発においてマーモセットがますます重要な役割を果たしていくものと期待されるが、さらに新たな実験手技や特性の検索を行い、高度な安全性評価研究に用いていきたいと考えている。

引用文献

- 1) 谷岡 功邦：アニテックス, **11**, 3 (1999)
- 2) D. E. Poswillo, W. J. Hamilton, et al. : *Nature*, **239**, 460 (1972)
- 3) 野村 達次監修, 谷岡 功邦編：コモンマーモセットの特性と実験利用, ソフトサイエンス社 (1989)
- 4) 谷岡 功邦編：マーモセットの飼育繁殖・実験手技・解剖組織, アドスリー社 (1996)
- 5) 福岡 俊文：アニテックス, **11**, 19 (1999)
- 6) 祝迫 隆行, 福岡 俊文ら：日本実験動物技術者協会第30回総会, 講演要旨集, 66 (1996)
- 7) 祝迫 隆行, 福岡 俊文ら：日本実験動物技術者協会第32回総会, 講演要旨集, 56 (1998)
- 8) C. J. Green, J. Knight, et al. : *Laboratory Animals*, **15**, 163 (1981)
- 9) 田中 千賀子, 加藤 隆一編：NEW薬理学, 南江堂, 260 (1989)
- 10) N. M. J. Rupniak, P. Jenner, et al. : *Psychopharmacology*, **88**, 403-419 (1986)
- 11) T. Fukuoka, M. Nakano, et al. : *Pharmacol. Biochem. Behav.*, **58**, 947 (1997)
- 12) 稲永 和豊, 田中 正敏編：向精神薬, 医歯薬出版, 148 (1988)
- 13) D. G. C. Owens : *J. Clin. Psychiatry*, **55** (suppl), 29 (1994)
- 14) D. E. Casey : *Psychopharmacology*, **124**, 134 (1996)
- 15) 佐藤 壽：診療と新薬, **24**, 439 (1986)
- 16) 出村 信隆, 深谷 公昭ら：神経精神薬理, **17**, 665 (1995)
- 17) 安東 潔：アニテックス, **11**, 14 (1999)
- 18) 日比野 仁ら：アニテックス, **11**, 7 (1999)

PROFILE



福岡 俊文
Toshifumi FUKUOKA
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
主任研究員



松本 淳
Atsushi MATSUMOTO
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
研究員



祝迫 隆行
Takayuki IWAISAKO
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
研究員



中野 実
Minoru NAKANO
住友化学工業株式会社
生物環境科学研究所
主席研究員



熱分析による医薬品の安定性予測

住友化学工業(株) 生物環境科学研究所
上田 洋一 大神 泰孝
岡本 昌彦 中井 清

はじめに

医薬品の外箱に小さい文字で使用期限又は有効期間が印刷されているのを見かけたことがあるだろうか。医薬品メーカーは、最終製品である医薬品製剤及び有効成分（以下、原薬）について安定性試験を行い、その結果に基づいて有効期限を設定している。この安定性試験は3年にも及び、医薬品開発において最も長い期間を要する試験の1つである。更に、安定性試験の開始前には、種々の保存条件を想定した6ヵ月程度の予備試験を行ない、3年後に期待した結果が得られるような製剤設計、包装及び保存条件を探索している。しかしながら3年後の品質を予測しうる結果が得られなければ、更に予備試験を行うことになる。

当研究所では、より良い医薬品を早期に医療現場に届けるためには予備試験の効率化が不可欠であるとの考えから、医薬品の安定性予測法の研究を行っている。本稿では、熱分析を用いる微量、迅速、簡便、正確・高精度な新しい安定性予測法¹⁾について紹介する。

1. 反応速度論的解析について

予備試験の結果から安定性を予測する場合には反応速度論的解析を行うことが一般的である。ここで紹介する熱分析を用いる新しい安定性予測法においても反応速度論的解析が必要である。以下に安定性を予測する場合の順に従って述べる。

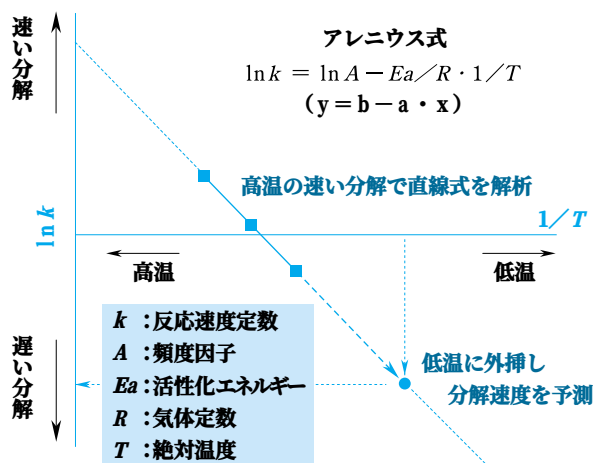
反応速度式は、医薬品を一定温度条件下に置き、経時的に分解率を分析することにより求める。分解率の分析には、医薬品の品質評価に用いられるクロマトグラフ法などの定量精度の高い方法を用いる。

反応速度式 $kt = f(\alpha)$ [式中、 k は反応速度定数、 t は分解時間を表し、 $f(\alpha)$ は分解率 α の関数] には、 n 次反応速度式(n は、0以上の実数)、Janderの式、Weibullの式、拡散律速の式、Avramiの式、Prout-Tompkinsの速度式、Bawnの速度式、Leeson-Matlocksの速度式、Carstensenの式の他、Kawakitaの

式などがあり、分解時間 t に対して $f(\alpha)$ をプロットし、直線が得られる式を選択する²⁾。この場合の回帰直線の傾きが反応速度定数 k である。

第1図は、反応速度定数 k と反応場の温度 T (試料温度)との直線関係を示したアレニウス・プロットであり、回帰直線式がアレニウス式に相当する。高温では分解が早く進行するため、短時間の分解でアレニウス式を求めることができる。これを低温側に外挿し、低温での反応速度定数を求めることによって、安定性試験開始前に3年間にも及ぶ安定性を短期間で予測する。

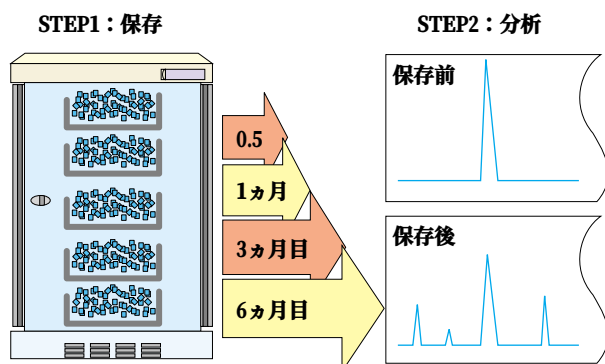
第1図 アレニウス・プロットと安定性予測原理



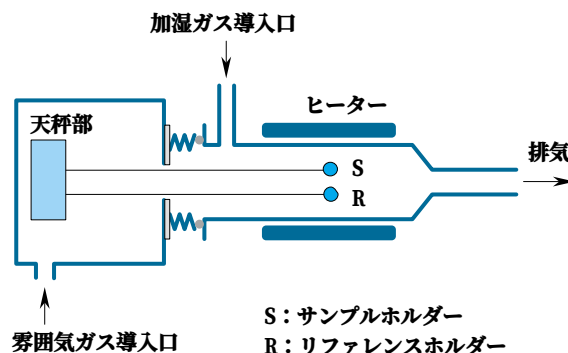
2. 熱分析装置の利用

安定性試験は、第2図に示したように恒温恒湿器等を用いて医薬を各種の条件下に一定期間置き、品質を経時的に評価する方法で行う。予備試験も同様の装置を用いて、苛酷な条件で行うことが多い。一方、恒温恒湿器の代りに熱分析装置を用いる方法では、例えば第3図のように加熱炉の試料室直前に雰囲気ガス導入口を追加した雰囲気制御型の示差熱天秤³⁾を用いる。この雰囲気ガス流路を保温することにより加湿ガスを導入できるように更に改造を加えている⁴⁾。

第2図 恒温恒湿器を用いる安定性試験



第3図 安定性予測に用いる示差熱天秤の構造 (上面図)



3. 熱分析装置で分解する利点

熱分析装置 (示差熱天秤) を用いる利点は、第1に、試料温度が正確に測定できることである。前述のようにアレニウス・プロットの横軸は反応場の温度 (試料温度) であり、恒温恒湿器のように設定温度を代用する場合と異なり、高温で分解した場合でも分解に伴う吸・発熱が予測値の誤差となることがない。

第2に、窒素雰囲気では熱分解、酸素雰囲気では酸化分解、加湿窒素雰囲気では加水分解というように、分解要因の特定と分解要因別の反応速度論的解析ができることである。もし、実施可能な保存温度域で安定性が確保できないと予測された場合でも、各分解要因がどの程度分解に関与しているのかが判るため、効果的な分解防止対策をとることができる。

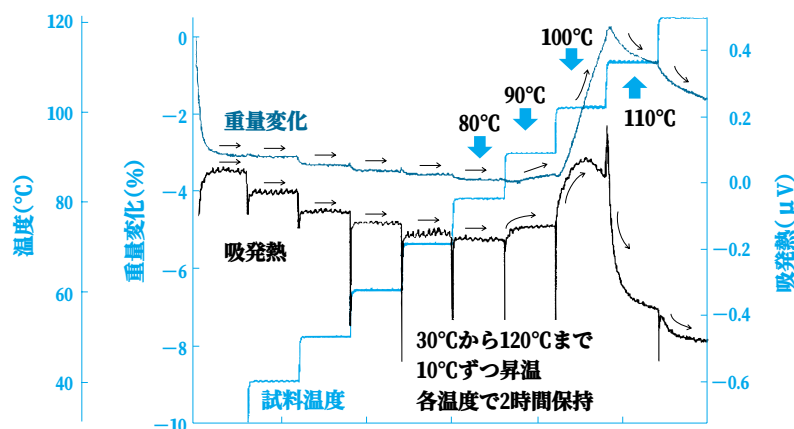
第3に、一様な分解メカニズムで分解させることができたか否かを、分解に伴う吸・発熱と重量変化

により観測できることである。分解後に試料を観察すると融解した形跡が見られることがあるが、これは生成した分解物によって融点降下が起こり、試料が融解した結果と推定される。このような場合、吸・発熱曲線に変化が記録され、分解開始後何時間で融解したかが判る。また、恒温恒湿器と異なり、クロマトグラフ法で分析するまでもなく分解ガス成分の有無や酸化、吸湿等を重量変化により知ることができる。

4. 解析上限温度

短期間で安定性を予測するためには、高温で分解させなければならない。しかし、高温では脱水反応や燃焼といった室温付近では起こり難い反応が主となることがある。このため、解析すべき室温付近での分解が反映される上限温度を明らかにすることが必要になる。第4図は、熱分析装置を用いて酸素雰囲気下でビタミンD誘導体を階段状に昇温した場合の吸・発熱と重量変化を示している。30℃から80℃までは重量変化、吸・発熱ともに各温度で横這いであり、有意な変化は認められない。90℃では酸化と思われる発熱を伴う重量増加の傾向が見られ、100℃では顕著に認められる。更に、110℃では脱水と思われる吸熱を伴う重量減少が観測されている。このことから、室温付近での分解を反映する上限温度は、約80℃であろうことを容易に推定することができる。

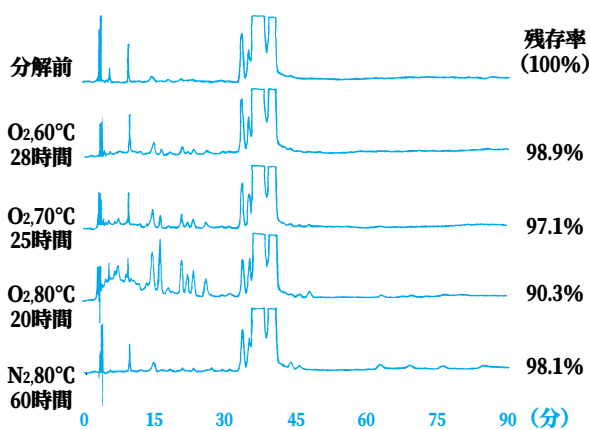
第4図 ビタミンD誘導体の熱分析結果 (酸素雰囲気)



5. 分解要因別の解析

第5図は、熱分析装置を用いて分解したビタミンD誘導体の液体クロマトグラムである。酸素雰囲気下で分解すると約25分までに多数の分解物が溶出しているが、窒素雰囲気下で分解したものには殆ど見られない。このように各種雰囲気下で解析することによって分解要因を明らかにし、分解要因別の反応速度論的解析を行うことができる。

第5図 ビタミンD誘導体各種分解物の液体クロマトグラム

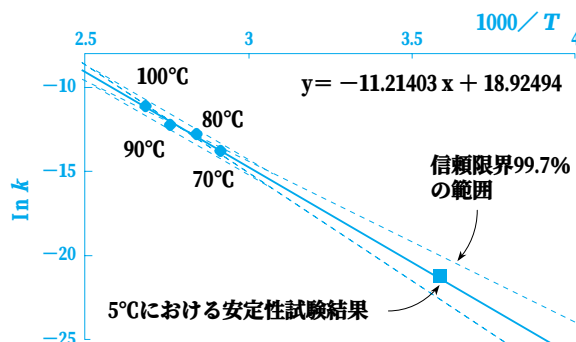


6. 熱分析による安定性予測法の正確さ

予測値の正確さを確認するために、抗生物質原薬の安定性の異なるロットAおよびロットBについて熱分析による安定性予測を行った。

各種雰囲気下で分解させたところ、加水分解することが判ったため、加湿窒素雰囲気下で反応速度論的解析を行った。第6図は、ロットAのアレニウス・プロットである。5℃で実施した3年間の安定性試験の実測値は回帰直線上にあることが判る。更に、反応速度論的解析の結果から、5℃で3年間保存した場合の残存率を予測し、安定性試験の結果と比較したところ、ロットAは予測値 97.06 %に対して安定性試験結果 97.85 %であり、ロットBは予測値 95.37 %に対して安定性試験結果 94.43 %であった。

第6図 抗生物質原薬（ロットA）の加水分解アレニウス・プロット



どちらのロットも実際の安定性試験結果と一致する値が得られ、本法は高い正確さを有することが判る。

おわりに

熱分析による安定性予測法は、1測定当たり最少1mgで行えるよう設計したこともあり、安定性を予測するまでに要する試料量は、約20mgと微量である。従って、製造量が少ない開発初期からでも安定性の予測実験をすることができる。解析に要する期間は約2週間であり、従来6ヵ月間を要した予備試験と同等以上の正確さ・精度で予測することができる。操作は熱分析とクロマトグラフ分析であり簡便である。

本法は、当初、原薬を解析対象として開発したが、中間体や原料、更には農薬、防疫薬にも適用できる高い汎用性を有する。安定性試験のオプションとして、希望する期間安定に保存できる条件を提案するといった利用も考えられる。

本技術が多くの方のお役に立つ日が来ることを望む。

引用文献

- 1) 上田 洋一：特開2000-074809
- 2) 宮嶋 孝一郎：医薬品の開発，第15巻，廣川書店（1989）
- 3) 美濃部 正夫ら：特開平07-146262
- 4) 中村 信隆ら：特開平08-145918

2層構造ペレットの開発

住化カラー(株) 基礎研究所
森 寛之

はじめに

当社は、オレフィン系樹脂をはじめエンブラ樹脂など様々な樹脂の着色剤を製造販売している。着色剤の種類としては、マスターパウダーやドライカラー、マスターバッチなどいろいろなタイプがあるが、特にマスターバッチが経済性、取り扱い性等の点で優れているため着色剤の主流となっている。マスターバッチとは、基材樹脂を主成分とし、この基材樹脂に顔料や添加剤等を練り込んだものであり、通常ナチュラル樹脂により10～100倍に希釈して使用される。希釈率を考えればコストの点で顔料や添加剤を高濃度を含んでいることが要求される¹⁾。しかし基材樹脂の許容範囲以上の顔料を高濃度に含有させると、ペレットが脆くなるためにマスターバッチの製造が困難になったり、ペレタイザーでのカッティング時に切粉の発生のためロス率が高くなるといった問題がある。

また可塑剤、帯電防止剤や界面活性剤などの添加剤を練り込んだ機能性マスターバッチも同様に、高濃度になると粘性が低下してストランドが不安定になったり、添加剤のダイからの発煙や冷却水槽へのブリードによる汚染の問題があった²⁾。このような技術的、環境的な諸問題を解決するために当社では、第1図のような芯鞘構造を持つ2層構造ペレットの研究を1998年から開始した。機械メーカーと共同で2層ストランドダイ装置の研究開発を行い昨年11月に2層ペ

レット試作装置が完成し、2層構造ペレット化技術を確立したので概要を紹介する。

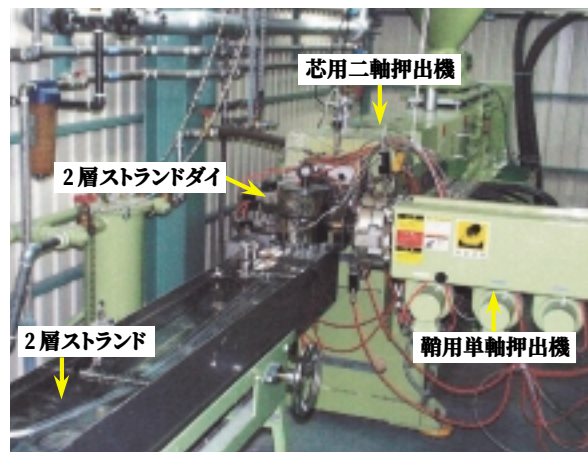
1. 2層ペレット試作装置概要

第2図、第3図に2層構造ペレット試作装置の外観写真とライン図を示す。芯用と鞘用の2台の押出機を用いて樹脂を溶融させた状態で2層ストランドダイ装置に材料をそれぞれ供給する。2層ストランドダイ内部で芯の周りに均一に鞘を包んだ状態でストランド状(ひも状)に押出して、後工程は通常のマスターバッチ製造ライン同様にストランドを水槽にて冷却し、ペレタイザーにてカッティングすることにより2層ペレットを得ることが出来る。装置仕様について第1表に示す。芯用押出機は、顔料や添加剤を高分散させることが出来るように二軸

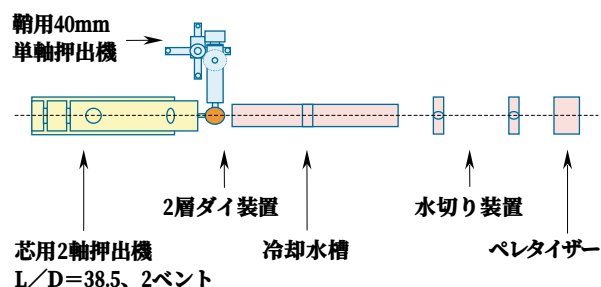
第1図 2層ペレット



第2図 試作装置外観写真



第3図 ライン図



押出機を使用している。鞘用押出機には、単軸押出機を使用しているが、将来の要求用途によっては顔料等の練り込みが必要となる場合を考え、交換可能な移動式タイプにしている。2層ストランドダイ装置は、均一な鞘厚みを得られるように改良を重ねた特殊構造になっている。本装置については、機械メーカーと共同で特許出願をしており、当社専用の特殊ダイ装置である。尚、本2層ペレット試作装置は、当社大阪工場内に設置完了しており数Tオーダーまでは製造も可能である。

第1表 2層ペレット試作装置仕様

2層ストランドダイ装置 丸型、下出し	ダイ径	4.5φmm×6穴
	スクリー径	46mm
芯用二軸押出機 二条同方向	L/D	38.5
	回転数	470rpm
	能力	PET樹脂 100kg/h
鞘用単軸押出機 移動式、ノーベントタイプ	スクリー径	40mm
	L/D	25
	回転数	100rpm
	能力	PET樹脂 3~25kg/h

2. 2層ペレットの芯鞘比率と均一性

芯鞘比は、押出機の供給量にて調整を行う。第4図に黄色と白色に着色した熱可塑性ポリエステル樹脂(PET樹脂)での試験結果を示す。それぞれ押出機の供給量を調整して、芯鞘比=50/50~95/5(wt%)の2層ペレットを作成してペレット断面の観察を行った。第4図の顕微鏡写真でわかるようにいずれの比率でも均一な鞘厚みを得られている。

第4図 2層ペレットの断面写真

光学顕微鏡20倍で観察

芯：ホモPET黄色に着色、鞘：ホモPET白色に着色

断面写真					
芯鞘比 (wt%)	50/50	80/20	85/15	90/10	95/5
鞘厚み (mm)	0.44	0.16	0.12	0.06	0.04

3. 2層化による効果

第2表に2層ペレットの実験例と効果を示す。顔料マスターバッチについては、従来だと脆くてペレット化出来ない高濃度のものでも2層化することにより安定し

て製造できる。無機顔料・ポリエチレンワックス系を芯として、鞘にLD-PE樹脂を用いて芯鞘比=95/5(wt%)で顔料高濃度マスターバッチ(顔料濃度75wt%)を作業性等の問題やペレタイズ時の切粉発生もなく得られている。また芯が、顔料・ポリエチレンワックスで鞘には高密度ポリエチレン、ナイロンやPET樹脂などの異なる材料での2層ペレットも製造可能である。

第2表 2層化ペレットの実験例と効果

実験例	効果
顔料マスターバッチ	高濃度化、ストランド補強効果
添加剤マスターバッチ	高濃度化、ブリード抑制、作業環境改善(発煙、水槽への汚染防止)
軟質材料	ペレットの互着防止
低融点ポリエステル樹脂	取り扱い性改良(ペレット化)、高温乾燥性付与
嫌水・禁水性材料	冷却水と未接触でペレット化可能
水溶性・吸湿性材料	材料の溶出防止、吸湿抑制
複合化マスターバッチ	帯電防止性改良等

機能性マスターバッチについては、可塑剤などの液状物を練り込む場合、通常液注入ポンプを使用して二軸押出機に供給して製造するが、高濃度になると粘性が低下するためストランドが不安定になったり、添加剤のブリードによるペレット同士のブロッキングが発生する問題がある。これを2層化することにより改善ができる。またマスターバッチ製造時の作業環境面では、添加剤がブリードしやすいものの場合などストランドダイからの発煙や水槽への流れ出し等が発生して作業環境の悪化や冷却水の廃水処理の問題があった。これを鞘を添加剤を含まないナチュラル樹脂で2層化することにより、ペレタイジング工程前までは芯層は外部に露出しないためダイからの発煙や水槽への汚染がなくなる利点がある。特に防錆剤や防黴剤などの臭気の強い添加剤やブリード性の強い滑剤などに有効である。

次にポリエステル樹脂は、加水分解する性質があるため成形前に乾燥をする必要があるが、低融点のものや非晶性のものは高温ではペレット同士のブロッキングが発生するため、低温でしか乾燥することが出来ず乾燥に長時間かかっている³⁾。これを融点の高い結晶性樹脂で2層化することにより高温短時間で乾燥が出来るようになる。このほかにも石油樹脂などの軟質材料のペレット同士のブロッキング改良や禁水性材料のペレット化などにも効果がみられている。まだ未実験であるが、芯と鞘に別々の機能を持たせたマスターバッチなどにも応用が考えられる。

4. 具体的な実験例

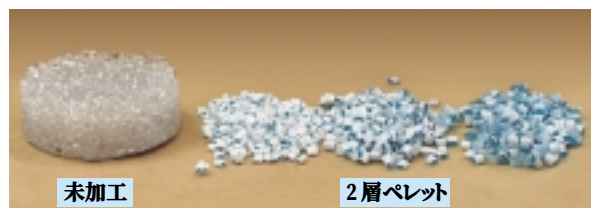
1. 非晶性ポリエステル樹脂への高温乾燥性付与

非晶性ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(T_g)以上ではペレット同士が互着するため T_g 以下の温度でしか乾燥することが出来ない。そのため成形前の乾燥工程に長い時間が必要であり、通常 70°C で12時間以上乾燥してから成形するのが一般的である。 $T_g 81^\circ\text{C}$ の非晶性ポリエステル樹脂を芯材料とし、鞘に結晶性PET樹脂を用いて2層ペレットを作成して、乾燥性をみた結果を第3表に示す。未加工の非晶性ポリエステル樹脂は、 T_g 温度以上では第5図の写真のように強固にブロッキングを起こしている。これに対して2層化したペレットは、ブロッキングの発生がなくなり T_g 以上の温度で短時間で乾燥することが出来るようになり大幅なコストダウンが可能になる。

第3表 ポリエステル樹脂の乾燥性試験結果

サンプル	芯鞘比 (wt%)	KF水分(%)		
		未乾燥	150°C 、2H	70°C 、18H
未加工	—	0.35	ブロッキング	0.09
2層①	50/50	0.38	0.02以下	0.10
2層②	70/30	0.39	0.02以下	0.09
2層③	80/20	0.37	0.02以下	0.10

第5図 高温乾燥試験結果



(条件)

2層ペレット：非晶性PET/ホモPET = 50/50、70/30、80/20 (wt%)
ペレットをアルミカップに入れ 150°C オープン中で2時間乾燥

2. 帯電防止剤マスターバッチのブリード抑制

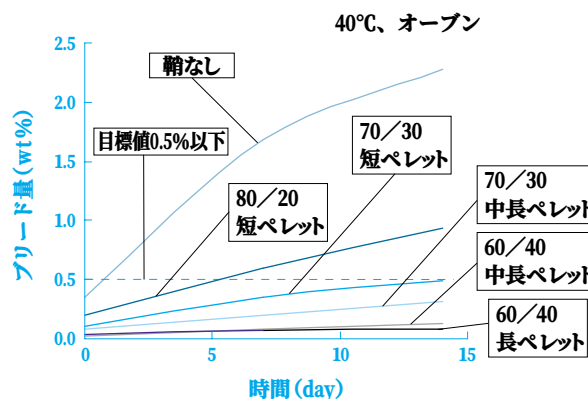
帯電防止剤(AS剤)マスターバッチの2層化によるブリード抑制効果について検討した結果を第4表に示す。当社ではAS剤濃度10wt%マスターバッチを製造販売しているが、夏時期にAS剤がマスターバッチ表面にブリードする問題があった。マスターバッチ中AS剤濃度は、10wt%に固定してそれぞれ芯鞘比を変えたマスターバッチを作成し、 40°C オープン中に放置してブリード促進試験した結果を第6図に示す。芯鞘

第4表 帯電防止剤MB内容

Sample no.	芯	鞘	芯鞘比 (wt%)	AS剤濃度 (wt%)	ペレット粒度 (直径×長さ)
①	LD-PE/AS剤=90/10	なし	なし	10	2.5×3.0
②	LD-PE/AS剤=87.5/12.5	LD-PE=100	80/20	↑	↑
③	LD-PE/AS剤=85.8/14.2	↑	70/30	↑	↑
④	↑	↑	↑	↑	3.5×4.0
⑤	LD-PE/AS剤=83.3/16.7	↑	60/40	↑	↑
⑥	↑	↑	↑	↑	3.5×6.0

比80/20でも鞘なし現行品と比較するとブリード抑制効果がみられているが、目標の0.5%以下にするためには鞘比率を40wt%まで上げて、さらにペレット断面の影響を出来るだけ少なくするために、ペレット形状を細長くすることで目標品質のマスターバッチを得ることが出来た。

第6図 AS剤ブリード促進試験結果



おわりに

本技術について海外を含め特許出願は完了しており⁴⁾、現在本2層構造ペレット化技術を利用した商品開発をポリマーメーカー、添加剤メーカーを中心に行っている。また2層ダイ装置についてもアンダーウォーターカット用や大型製造機用ダイの設計研究を機械メーカーと共同で進めている。本技術は同業他社にはない技術であり、これから当社の特徴ある製品として商品開発を進めていく。

引用文献

- 1) 児玉 健治：プラスチックス, Vol.50, No.10
- 2) 特開平5-271427
- 3) 特開平9-164526
- 4) 特開2000-80172

害虫駆除製剤

住化ライフテック(株) 佐々木 重幸
川口 忍
白石 基三

(1) ハチ用強力エアゾール

はじめに

ハチ刺されによる死亡者は、全国で毎年40人近くにのぼっており、近年、社会の関心を集めている。特に、ハチに接触する機会の多い国有林野事業においては、毎年数千人の職員がハチ刺されの被災者となっている。また、最近では、住宅が山間部に進んだことや、山野とふれあう市民が増加したことなどから、一般の住民がハチ刺されの害を受けることが多くなった。これに対して、エアゾールを用いて駆除することは簡便な対策法であるが、通常の実用エアゾールは噴霧到達距離が短いことや、速効性に乏しい等の問題があった。

住化ライフテック株式会社では、住友化学工業株式会社農業化学品研究所の協力を得て、ハチに卓効を示すピレスロイド系殺虫剤プラレトリン(商品名:エトック)を用いたハチ用強力エアゾールの商品化を行なったので、その概要を紹介する。

1. 到達距離、噴射量及び噴射パターン

通常の実用エアゾールは噴射量が1秒間に2g程度であり、噴霧した薬剤の到達距離はせいぜい1m程度である。これではハチの攻撃を防ぐためには、不十分であるので、大量の薬剤をより遠くに噴霧すべく、エアゾールの内圧を上げ、1秒間に10g以上を噴霧し、薬剤を3～6m程度まで到達させることを可能にした。また、噴霧パターンは携帯護身用と巣駆除用を想定した2種の製剤を開発した。すなわち、携帯護身用は、接近してくる多数のハチの攻撃から身を守るため、広角の噴霧パターンを、巣駆除用は、離れたところから確実に巣へ大量の薬剤が到達するように、棒状に近い噴射パターンを採用した。

2. 効力

興奮したハチにエアゾールを噴霧するとハチは更に興奮し、攻撃性を増す。従って、ハチ駆除用エアゾールは、特に速効性でなければならない。コガタスズメバチ(働きバチ)を用い、市販の殺虫エアゾールとの効力比較試験を実施した。第1表に示すように、市販の実用殺虫エアゾールは、すべてのハチが落下するのに10秒以上かかるが、当社のハチ用エアゾールは1秒以内に100%落下し、極めて卓効を示すことが確認された。

第1表 コガタスズメバチ(働きバチ)に対する効力試験

製剤	供試数	行動	噴霧後の経過時間(秒)												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	60		
当社ハチ用 エアゾール	10	正常	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		興奮苦悶	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		落下苦悶	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		死亡	0	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
市販 エアゾールA	10	正常	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		興奮苦悶	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		落下苦悶	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		死亡	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
市販 エアゾールB	10	正常	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		興奮苦悶	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1	0	0	0
		落下苦悶	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	10	10	10
		死亡	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*三重大学生物資源学部昆虫学研究室にて実施

おわりに

ハチは身近な昆虫であり、植物の受粉を助けるといったハチもいるが(スズメバチは肉食であり、受粉行為はしない)、一方では誤って、ハチに刺されるケースが後を断たない。ハチ刺されの対策としては、携帯用のエアゾールや巣駆除用のエアゾールが効果的である。プラレトリン含有ハチ用エアゾールは特に林業組合向けや自治体向けに販売しており、その効果の良さから好評を得ている。

参考文献

「蜂刺されの予防と治療」国有林野事業安全管理研究会 編集



(2) 液化炭酸ガスを使用した超微粒ドライミスト製剤「ミラクンS」

はじめに

近年、ULV等の普及により害虫防除技術は変わりつつあるが、使用される薬剤については、乳剤や油剤がほとんどである。これらは、水や有機溶媒を用いているため、汚染や臭気の心配を伴い必ずしも安心して使用できる薬剤とはいえない。ミラクンSは住友化学工業株式会社に開発された安全性の高いピレスロイド化合物フェノトリン(商品名：スミスリン)を液化炭酸ガスに直接溶解した、全く新しいタイプの防疫用殺虫剤である。

1. 用法用量と効力

ハエ成虫、カ成虫、ゴキブリ、ノミ、ナンキンムシ、イエダニ及び屋内塵性ダニの駆除に使用する。

用法用量及び効力は第2表の通りである。

第2表 用法用量及び効力

(用法用量)

対象害虫	投薬量	処理時間
ゴキブリ他	10 g/m ³	4 時間
ハエ、カ成虫	1 g/m ³	30 分間
屋内塵性ダニ	5 g/m ³	4 時間

(ゴキブリに対する効力)

噴霧量 (g/m ³)	チャバネゴキブリ		ワモンゴキブリ	
	KT50 (分)	致死率 (%)	KT50 (分)	致死率 (%)
10	26.0	87.5	20.0	100

(ヒメイエバエ成虫に対する効力)

噴霧量 (g/m ³)	ヒメイエバエ密度指数		防除価 (%)
	処理前	処理後	
1	173	14	92.6
対照	113	123	—

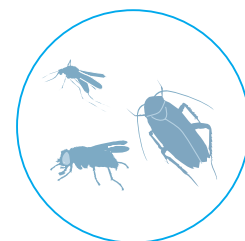
2. 特徴

本製剤の特徴は以下のとおりである。

- ① **ドライでクリーンしかも短時間処理**
有機溶媒や水を使用しないため、溶媒臭もせず、しかも、処理面への濡れ等による汚染がほとんどない。4時間程度の短時間処理で十分効果を発揮する。
- ② **フラッシング効果と速効性に優れる**
ゴキブリに対し高いフラッシング効果(追い出し効果)があり、また、速効性に優れている。残効性もあり、忌避効果を発揮する。
- ③ **拡散性が良い**
超微粒子(0.3～3μm)化しているので薬剤が隙間やクラックの深層部まで行き渡る。
- ④ **動力使用のわずらわしさを解消**
製剤そのものが強力な噴射剤であるため、他の動力は一切使用する必要がなく、容易に施工が可能である。
- ⑤ **処理が簡便である**
薬剤の調合や後処理の必要もなく、作業の効率化が可能となる。

おわりに

本製剤は耐圧ボンベを使用し、1本が2.4kg、7kgと大型なので専門の害虫駆除業者用として使われている。本製剤は安全性が高く、効力が高くかつ取り扱いが容易であるので、害虫駆除業者に好評を得ている。



PCS コンデンセートスプリッターを新設

住友化学工業(株)が中核となっているシンガポール石油化学コンプレックスのエチレンセンター会社である ペトロケミカルコーポレーション オブ シンガポール (PCS) とシェルグループのシェル・イースタン・ペトロリアムは、両社折半投資で、本年5月、コンデンセートスプリッターを新設しました。



エチレンセンター会社 PCS (計器室)

このコンデンセートスプリッターでは、原料コンデンセートからナフサを含め、各種石油製品が生成されますが、ナフサは全量 PCS に供給されることになっています。

当プロジェクトの実施により、PCS は、原料ソースの多様化と安定化が進み、より一層の国際競争力の強化が期待されます。

LCP ならびに PES プラントの増強



電子部品ほか用途の広がる PES

住友化学工業(株)は、愛媛工場において 来年春の完成を目途に、LCP (液晶ポリマー) について、生産能力の増強を図ることとしました。

これにより、当社の LCP の生産能力は、現在の年産 2,000 トンから 3,000 トンとなります。LCP は、高い耐熱性のほか、薄肉製品に対する優れた成形性と機械的強度を有するスーパーエンジニアリングプラスチックで、近年ますます高度化する電子・情報機器の部品を製造するのに不可欠な材料として需要が拡大しています。

また、同じスーパーエンジニアリングプラスチックである PES (ポリエーテルサルホン) についても、本年秋の完成を目途に能力増強を行っており、これにより年産 1,500 トン の生産能力が 2,000 トンになります。

PES は高耐熱性に加え、透明性、耐熱水性、食品安全性に優れることから、今後も電気電子部品のほか、LCD 用フィルム、温水栓、耐熱塗料等幅広い用途の展開が期待されています。

高純度アルミニウム、超高純度アルミニウム

特 長

- ① 電気伝導度が高く、特に極低温(4.2 K)では常温に比べ電気伝導度が1,000～30,000倍向上します。
- ② 反射率(可視光の90%)が高く、光の波長による変化が少ない。
- ③ 柔らかく展延性に富み、熱伝導率が良い。
- ④ 中性子吸収断面積が小さく、誘導放射能が少ない。
- ⑤ 真空中でのガス放出量が少ない。

インゴット▶

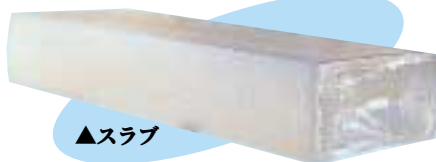


仕 様

- ① 地金(1T、20kg、1kg)、特型(70g 他)
- ② スラブ、ビレット、コイル、ロッド
- ③ スパッタリングターゲット(IC用、液晶用)(純Al、Al-Si、Al-Cu、Al Si-Cu 他)
- ④ 純度99.9%～99.9999%
U + Th濃度が50ppb, 3ppb, 1ppb以下のものもあります。
- ⑤ 用途に応じ必要元素を合金として微量添加致します。

用 途

- ① アルミニウム電解コンデンサー及びリード線
- ② 磁気ディスク基板、超電導安定化材
- ③ スパッタリングターゲット(IC用、液晶用)、ボンディングワイヤ
- ④ 蒸着用、ポリゴンミラー、複写機感光ドラム、反射板
- ⑤ 超高真空機器・核融合装置・粒子加速機の構造材



▲スラブ

コンタクト先:

アルミニウム事業部(高純度アルミニウム)

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5381 FAX 03-5543-5914

〒541-8550 大阪市中央区北浜4-5-33

TEL 06-6220-3722 FAX 06-6220-3508

電子材事業部(超高純度アルミニウム、スパッタリングターゲット)

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5816 FAX 03-5543-5934

〒554-8558 大阪市此花区春日出中3-1-98

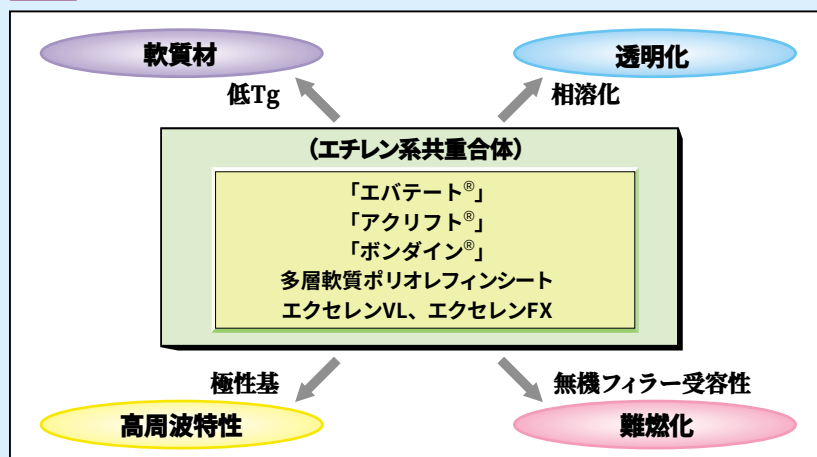
TEL 06-6466-5474 FAX 06-6466-5159

クリーン、省資源への提案

エチレン系機能樹脂

特徴

●柔軟性(FM:60～100MPa) ●透明 ●高周波加工特性 ●無機フィラー受容性



用途

食品包装材(ラップ、フィルム等)、文具用品、日用品、床材、壁紙、装飾品、電線、フレコン、一般包装材等の押出成形

環境にやさしい

非ハロゲン/リサイクル

人にやさしい

軽量/透明/耐熱

コンタクト先:

ポリエチレン事業部 ポリエチ機能樹脂部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL 03-5543-5453

FAX 03-5543-5455

〒541-8550 大阪市中央区北浜4-5-33

TEL 06-6220-3542

FAX 06-6220-3552

〒460-0003 名古屋市中区錦1-11-18

TEL 052-232-2259

FAX 052-232-6239

環境対応型 紙加工用樹脂

今年度より始まった化学物質管理促進法（通称PRTR法）への対応や、ISO14001認証取得での有害物質削減への努力、さらには紙製品の本質安全化のため、製紙工程で用いられる薬品についても、より地球環境にやさしい製品が求められるようになりました。

当社では以下の環境対応型製品を開発し、上市しております。

1 ノンホルマリン型塗工紙用印刷適性向上剤

スミレーズ® レジン SPIシリーズ

	印刷適性 向上効果	製品中 ホルマリン	PRTR法 対応
SPIシリーズ	◎	無	○
従来品	◎	有	○

2 Ames 対応型 ポリアミド系湿潤紙力増強剤

スミレーズ® レジン 6625はAmes 試験（微生物を用いた変異原性試験）で陰性であり、加工効果も従来品よりすぐれたポリアミド系湿潤紙力増強剤です。

PRTR法対応につきましても、法の定める指定化学物質を1%以上、発ガン性クラス1に指定されている物質を0.1%以上含有しておりませんので、対応がはかられています。

コンタクト先：機能材事業部（東京）
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1
TEL 03-5543-5652
FAX 03-5543-5917

稲の大敵いもち病の防除に

イネいもち病防除剤

デラウス® 粒剤、粉剤DL、フロアブル

デラウスは稲作において最も重要な病害であるイネいもち病に卓効を示す新規殺菌剤です。デラウスには、現在育苗箱処理用の粒剤、茎葉散布用の粉剤DL、フロアブルの3製剤があり、また、殺虫剤との混合製剤もあります。中でも粒剤は、育苗箱への1回処理で本田に発生するいもち病を長期間防除することができ、いもち病防除の省力化、効率化に貢献する薬剤として期待されています。

コンタクト先 アグロ事業部（東京）
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1
TEL 03-5543-5722
FAX 03-5543-5910



特 長

- ① 予防効果に優れる
デラウスはいもち病菌体内でのメラニン生合成を阻害することにより菌の侵入を強く抑えます。
- ② 効果の持続性が良い
デラウスは粒剤の育苗箱処理で長期間いもち病を防除することができます。また粉剤DL、フロアブルを茎葉に処理しても効果の持続性の良い薬剤です。
- ③ 浸透移行性がある
デラウスはイネ体内を浸透移行することにより、処理されていない部位でも防除効果を発揮します。

工場・研究所紹介

21世紀に羽ばたく “事業部門研究所”として

基礎化学品研究所

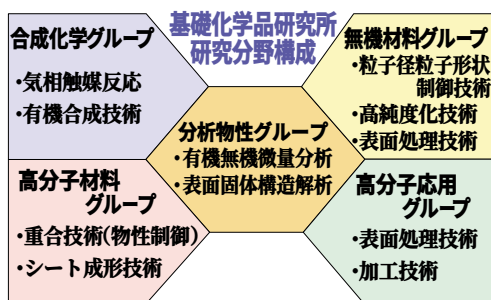
〒792-0001 愛媛県新居浜市惣開町5番1号
TEL (0897)37-2610
FAX (0897)37-3152

地区名	従業員数
愛媛	137名
高槻	24名

当基礎化学品研究所は愛媛県新居浜市の当社愛媛工場内に立地し、平成6年4月の事業部門制への組織改正に当り基礎化学部門に所属する研究所、「基礎化学品研究所」として発足いたしました。

基礎化学品研究所が担当する基礎化学部門の製品としては、現在、カプロラクタム、アニリン等のアンモニア系バルク製品、アクリル酸、MMAモノマー等の石油系バルク製品、MMA樹脂等のポリマー系製品、光学機能性フィルム等の情報関連製品、水酸化アルミニウム、アルミナ、高純度アルミナ等のアルミナ系製品、アルミニウム、超高純度アルミニウム等のアルミニウム系製品等があります。またこの他、他事業部門の製品ですが、愛媛工場の関連製品としてメチオニンや、塩素系防疫薬・農薬等のファイン製品等をも担当しております。このため基礎化学品研究所の研究領域は、有機～無機～高分子材料～高分子加工と幅広い分野にわたっており、研究所における研究分野構成は第1図に示す如く、合成化学G(グループ)、無機材料G、高分子材料G、高分子応用G、分析物性Gの5グループよりなっており、事業部門の戦略に基づき、既存製品の製法や応用研究、市場ニーズへの素早い対応による新製品の開発を行っています。

第1図



運営方針

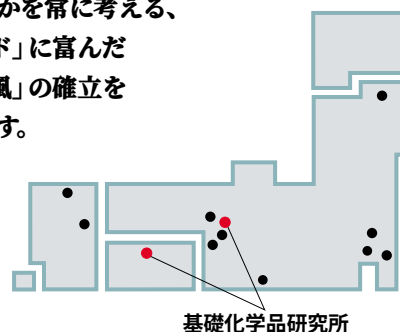
研究所に課せられた使命は、言うまでもなく「良いテーマを素早く完成させ、業績に寄与すること」です。そのため、基礎化学品研究所では、①研究成果の早期・確実な実現、②開発サイクルの迅速化、③技術・情報・知識の融合による複合化技術の創出を運営方針として取組んでいます。①、②においては、製造－販売－研究共通のデータベース等を構築し、情報の共有化による関係者の接触機会の増加を図り、研究テーマ目標の明確化と、研究進捗管理の徹底を

行っています。③においては、前述の如く当所の研究領域は、非常に幅広い分野にわたっており、石油化学品研究所、精密化学品研究所、筑波研究所等の社内他研究部門とも接触可能です。したがって、所内の各研究グループはもとより、これら社内の各研究グループとも積極的に交流することにより、技術、情報、知識を融合し、特徴のある強い技術、製品の開発を目指しています。

21世紀に向けて

企業規模が巨大化する化学業界にあって21世紀における当社としては「世界に通じる技術を武器として積極的に事業展開を推進する」必要があります。当研究所としても「事業方針と研究方針の一体化により早期事業化を計る」ことを念頭に、各商品を「独自技術で事業を差別化し、グローバル展開を計る」もの、或いは「成長分野の商品開発を目指しニッチグローバル化を行う」もの等を明確にし、研究開発を推進すべく、計画、実行中です。

加えて当研究所では、研究、開発業務の遂行にあたり、製造部門、販売部門、さらには他研究所や関係各社との連絡をより密にし、逞しく躍動感のある基礎化学部門への変革と、どうすれば最大の事業成果が得られるかを常に考える、「事業家マインド」に富んだ「元気発刺な社風」の確立を目指しております。



外部表彰受賞紹介

◆第18回 日本植物細胞分子生物学会技術賞

住友化学生命工学研究所
(現職：農業化学品研究所)

長久保 有之

住友化学生命工学研究所

高市 みゆき

住友化学生命工学研究所

大江田 憲治

湧水製薬ヘルスケア研究所

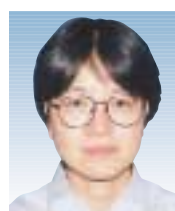
綾部 昌則

恒吉 唯充

角 慎一郎



Takayuki NAGAKUBO



Miyuki TAKAICHI

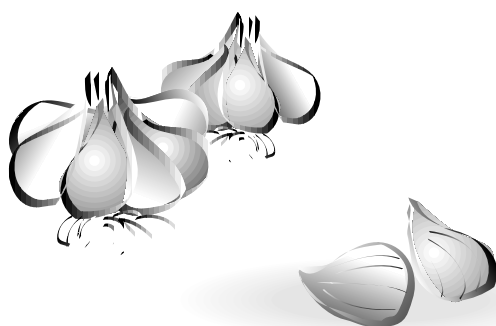


Kenji OEDA

業績

「ニンニク優良種苗の大量増殖技術、新規苗栽培技術
およびニンニクウイルス簡易検出法の開発」

ニンニク (*Allium sativum* L.) は栄養繁殖性であるため、増殖率が極めて低く、しかもウイルス病害による収量・品質の低下が栽培上の大きな問題となっている。このような問題を解決する手段として、実用的な組織培養技術とウイルス検定法を開発した。さらに、*in vitro* 小球の栽培技術を開発すると共に、ニンニク産地における種子更新システムを確立した。優良種苗の普及の結果、産地全体として2割の増収効果が得られることを実証した。



主な投稿論文・口頭発表

(2000年1月1日～2000年6月30日)

高分子材料

バイオミメティック材料開発の最前線

岡本 秀穂(有機合成研究所)

Materials Integration, 13(4), 84–90(2000)

システム機能の最適化 —材料・構造・系・組織—

岡本 秀穂(有機合成研究所)

第5回産学高分子研究会(大阪大学), 2000年6月5日

PE／PE同種異形態複合材料の物性

福井 辰郎*, 北山 威夫, 石倉 健太郎*, 岩本 正治*,
濱田 泰似* (樹脂開発センター, *京都工芸繊維大学)

第11回プラスチック成形加工学会年次大会(東京),
2000年6月6–7日

PP／PP同種異形態複合材料の成形と物性

北山 威夫, 福井 辰郎*, 石倉 健太郎*, 岩本 正治*,
濱田 泰似* (樹脂開発センター, *京都工芸繊維大学)

第11回プラスチック成形加工学会年次大会(東京),
2000年6月6–7日

High Molecular Weight Ethylene-Conjugated Diolen Copolymers

今井 昭夫, 小川 敦子, 武井 豪志, 西山 忠明, 常法寺
博文(石油化学品研究所)

MetCon2000(アメリカ), 2000年6月8–9日

Copolymerization of Styrene and Ethylene in the Presence of a Novel Monocyclopentadienyl Titanium Complex Catalyst System

大井 伸夫, 宮竹 達也(石油化学品研究所)

*Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization
(OCOP 2000), New Millennium International Confer-
ence*(ノルウェー), 2000年6月18–22日

新規エラストマーを用いたTPOにおける結晶化過程 制御

穂積 英威, 常法寺 博文, 西山 忠明, 今井 昭夫(石油
化学品研究所)

第38回高分子材料自由討論会(熱海), 2000年6月
26–29日

無機・金属材料

活性アルミナを用いたヒ素・フッ素の除去試験結果

堀ノ内 和夫, 芦谷 俊夫*(基礎化学品研究所, *(株)イー
ジーエス)

日本水道協会 第51回全国水道研究発表会(苫小牧),
2000年5月26日

二相ステンレス鋼の使用実績と損傷状況

藤田 和夫(生産技術センター)

日本材料学会 腐食防食部門委員会第51回研究集会
(大阪), 2000年6月16日

精密化学関連製品

添加剤による高分子の安定化

児島 史利(精密化学品研究所)

第69回ゴム技術シンポジウム「エラストマー製品の
寿命と信頼性(基礎と応用)VII」(大阪), 2000年2月6日

羊毛用反応染料による染色

鷲見 武志(精密化学品研究所)

メタルフリーウール推進協議会技術委員会(名古屋),
2000年5月17日

高分子用添加剤の作用機構と配合設計

児島 史利(精密化学品研究所)

技術情報協会主催講演会(東京), 2000年5月30日

農業化学関連製品

Synthesis and Reactivity of Pyridyl-Pyridone Derivatives

坂本 典保, 栗田 靖之*, 柳 和則**, 松尾 憲忠(農業
化学品研究所, *筑波研究所, **生命工学研究所)

Journal of Organic Chemistry, 65(4), 1225–1226
(2000)

Transgenic Carrots with Enhanced Resistance against Two Major Pathogens, *Erysiphe heraclei* and *Alternaria dauci*

高市 みゆき, 大江田 憲治(生命工学研究所)

Plant Science, **153**(2), 135 – 144(2000)

Genetic Variation of Petaloid Male Sterile Cytoplasm of Carrots Revealed by Sequence Tagged Sites(STSs)

中島 有紀, 山本 俊哉, 村中 俊哉, 大江田 憲治(生命工学研究所)

Theoretical and Applied Genetics, **99**, 837 – 843 (2000)

Primary Metabolism of Agrochemicals in Plants

片木 敏行, 三上 信可*(生物環境科学研究所, *技術・経営企画室)

Metabolism of Agrochemicals in Plants, Wiley Book, 44 – 106(2000)

Metabolism of Cyanox in the Rat : Sex-related Differences in Oxidative Dearylation and Desulphuration

富ヶ原 祥隆, 小野木 美保子, 斎藤 幸一, 磯部 直彦, 金子 秀雄, 中塚 巖(生物環境科学研究所)

Xenobiotica, **30**(4), 395 – 406(2000)

Thermodynamical Estimation of Vapor pressure for Organophosphorus Pesticides

都築 学(生物環境科学研究所)

Environmental Toxicology and Chemistry, **19**(7), 1717 – 1726(2000)

第23回農業のFAO規格に関するインフォーマルミーティング

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

日本農業学会誌, **25**(2), 194 – 195(2000)

CIPAC第43回年会及びCIPACシンポジウム

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

日本農業学会誌, **25**(2), 196 – 198(2000)

Comparison of Biotin Production by Recombinant *Sphingomonas* sp. Under Various Agitation Conditions

斎藤 郁男*, 本多 裕之*, 河辺 智康, 椋本 藤夫, 清水

将年, 小林 猛*(生命工学研究所, *名古屋大学)

Biochemical Engineering Journal, **5**, 129 – 136 (2000)

Morphological Changes in Homeotic Cytoplasmic Male Sterile Carrots Combined with Fertile Cytoplasm by Assymmetrical Cell Fusion

山本 俊哉, 中島 有紀, 大江田 憲治(生命工学研究所)

Plant Cell Reports, **19**, 363 – 370(2000)

Evaluation of Agonistic and Antagonistic Effects of Several Chemicals, Mainly Pyrethroid Insecticides, Using Three *in vitro* Assays with Human Estrogen, Androgen or Progesterone Receptor Mediated Mechanisms

斎藤 幸一, 住田 佳代, 富ヶ原 祥隆, 大江 師久, 磯部 直彦, 金子 秀雄, 中塚 巖(生物環境科学研究所)

39th Annual Meeting of the Society of Toxicology (アメリカ), 2000年3月19 – 23日

Overview of Metabolism and Degradation of Pyrethroid Insecticides

金子 秀雄(生物環境科学研究所)

219th Annual Meeting of American Chemical Society (アメリカ), 2000年3月26日

植物生育促進菌類(PGPF)資材の開発(第1報): 植物生育促進効果

大内 誠悟, 大平 崇文(農業化学品研究所)

日本土壌肥科学会2000年東京大会(東京大学), 2000年4月2 – 4日

植物生育促進菌類(PGPF)資材の開発(第2報): 植物病害抑制効果

大平 崇文, 大内 誠悟(農業化学品研究所)

日本土壌肥科学会2000年東京大会(東京大学), 2000年4月2 – 4日

環境負荷の低減と安全性を高めた木材防蟻剤の開発とその実用化

藤本 いずみ(農業化学品研究所)

第16回木材保存協会年次大会(東京), 2000年5月23日

Procymidone CIPAC Collaborative Study

古田 リツ子(生物環境科学研究所)

44th CIPAC Meeting(スペイン), 2000年5月31日－6月2日

半 導 体 関 連 製 品

Crystalline and Optical Properties of ELO GaN by HVPE Using Tungsten Mask

平松 和政^{*1}, 元垣内 敦司^{*1}, 三宅 秀人^{*1}, 本多 祥晃, 家近 泰, 前田 尚良, F. Bertran^{*2}, J. Christen^{*2}, A. Hoffmann^{*3} (筑波研究所, ^{*1}三重大学, ^{*2}マグデブルグ大学, ^{*3}ベルリン大学)

The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, E83-C(4), 620－625 (2000)

Buried Tungsten Metal Structure Fabricated by Epitaxial-Lateral-Overgrowth GaN via Low-Pressure Metalorganic Vapor Phase Epitaxy

家近 泰, 前田 尚良, 灰野 正紘^{*1}, 山口 元男^{*1}, 三宅 秀人^{*1}, 元垣内 敦司^{*1}, 平松 和政^{*1}, 川口 靖利^{*2}, 澤木 宜彦^{*2} (筑波研究所, ^{*1}三重大学, ^{*2}名古屋大学)

Japanese Journal of Applied Physics, 139-2(5B), 15 (2000)

Comparison of Acrylate and Methacrylate Resin System in ArF Lithography

上谷 保則, 藤島 浩晃(精密化学品研究所)

25th Annual International Symposium on Microlithography(アメリカ), 2000年2月27日－3月3日

減圧 MOVPE 法を用いたファセット制御 ELO による GaN の低転位化

水谷 広光^{*}, 西山 克哉^{*}, 元垣内 敦司^{*}, 三宅 秀人^{*}, 平松 和政^{*}, 家近 泰, 前田 尚良(筑波研究所, ^{*}三重大学)

応用物理学学会学術講演会(青山学院大学), 2000年3月28日

The Effect of Fluorinated Monomer Unit Introduction to ArF Resin System in 157nm Lithography

上谷 保則, 橋本 和彦, 宮 芳子, 塙 良太郎(精密化

学品研究所)

International Symposium on 157nm Lithography (アメリカ), 2000年5月8－11日

GaN Layer Structures with Buried Tungsten Nitride(WN) Using Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) Via MOVPE

平松 和政^{*1}, 灰野 正紘^{*1}, 山口 元男^{*1}, 三宅 秀人^{*1}, 南部 真吾^{*2}, 川口 靖利^{*2}, 澤木 宜彦^{*2}, 家近 泰, 前田 尚良(筑波研究所, ^{*1}三重大学, ^{*2}名古屋大学)

E-MRS(European-Material Research Conference) (フランス), 2000年5月30日

Resolution Limit of Negative Tone Chemically Amplified Resists Used for Hybrid Lithography. Influence of the Molecular Weight

L. Pain, C. Gourgon, C. Higgins, B. Scarfogliere, S. Tedesco, B. Dal'zotto, M. Dal'zotto, M. Ribeiro, 楠本 武宏, 末次 益実, 塙 良太郎(精密化学品研究所)

The 44th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication (アメリカ), 2000年5月29日－6月2日

Heavy Mg-doping in InAlP Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition

笹島 裕一, Russell D. Dupuis^{*1}, R. Kanjolia^{*2}, B. Leese^{*2} (筑波研究所, ^{*1}テキサス大学, ^{*2}Epichem Inc.)

The Tenth International Conference on Metalorganic Vapor Phase Epitaxy(10th ICMOVPE) (北海道大学), 2000年6月5－9日

Growth and Characterization of InAlGaP Lasers with Nativeoxide Optical and Carrier Confinement

Richard D. Heller, Jr.^{*1}, Min-Soo Noh^{*1}, 笹島 裕一, David A. Kellogg^{*2}, Nick Holonyak, Jr.^{*2}, Russell D. Dupuis^{*1} (筑波研究所, ^{*1}テキサス大学, ^{*2}イリノイ大学)

Electronic Materials Conference(デンバー大学), 2000年6月21－23日

Highly Doped InAlP : Mg Grown by Metalor-

ganic Chemical Vapor Deposition

笹島 裕一, Min-Soo Noh*, Richard D. Heller, Jr.*,
Russell D. Dupuis* (筑波研究所, *テキサス大学)
Electronic Materials Conference (デンバー大学),
2000年6月21-23日

光学・表示関連製品

ソフトコピーの色再現

中塚 木代春(精密化学品研究所)
日本色彩学会誌, 24(1), 64-69(2000)

パターン照明を用いたフィルム表面凹凸欠陥の検出

廣瀬 修(生産技術センター)
精密工学会誌, 66(7), 1097-1102(2000)

拡張された分子間ポテンシャルを用いた液晶のモン
テカルロシミュレーション

石飛 昌光(筑波研究所)
日本物理学会 2000 年春の分科会(関西大学), 2000 年
3月24日

酵素利用による光学活性液晶材料の合成

南井 正好(有機合成研究所)
酵素工学会研究会講演会(京都), 2000年5月12日

医薬・医療関連製品

ヒト肝チトクロム P450 を発現する組換え体酵母の薬
物代謝研究への応用

藪崎 義康, 金子 秀雄* (生命工学研究所, *生物環境
科学研究所)
バイオサイエンスとインダストリー, 58(1), 11-16
(2000)

コンビナトリアル・ライブラリの組成解析

岡本 昌彦(生物環境科学研究所)
化学工業, 51(2), 46-52(2000)

A Synthetic Antagonist for the Peroxisome Pro-
liferator-Activated Receptor gamma Inhibits
Adipocyte Differentiation

H. M. Wright*, C. B. Clish*, 三上 寿幸, S. Hauser*,

E. Rosen*, B. Levy*, 柳 和則, 平松 隆司, C. N.
Serhan*, B. M. Spiegelman* (生命工学研究所, *ハー
バード大学)

Journal of Biological Chemistry, 275(3), 1873-
1877(2000)

皮膚潰瘍治療薬ピミルプロストの体内動態

矢吹 昌司(生物環境科学研究所)
薬物動態談話会(東京), 2000年1月14日

Rapid Sequencing of the N-Terminal Peptide
from Proteins by Mass Spectrometry

三上 寿幸, 柳 和則, 中澤 宏(生命工学研究所)
*The 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and
Allied Topics*(アメリカ), 2000年6月14日

有機合成

Design of a Robotic Workstation for Automated
Organic Synthesis

岡本 秀穂, 出内 浩史(有機合成研究所)
Laboratory Robotics and Automation 12(1), 2-11
(2000)

工業有機合成プロセスとグリーン・ケミストリー

鈴嶋 剛夫(技術・経営企画室(高槻))
有機合成のニュートレンド 2000 (大阪市立大学),
2000年2月9日

ジクロロビニルシクロプロパンカルボン酸類の光増
感立体変換反応

萩谷 弘寿, 鈴嶋 剛夫* (有機合成研究所, *技術・経
営企画室(高槻))
日本化学会第78春季年会(日本大学), 2000年3月28日

何をマイクロリアクタに期待するのか

岡本 秀穂(有機合成研究所)
日本化学会第78春季年会(日本大学), 2000年3月30日

Asymmetric Catalytic Hydrogenation of 1-
Phenyl-3, 4-Dihydroisoquinoline

ヘイキハスィラ, 池平 秀行(有機合成研究所)
日本化学会第78春季年会(日本大学), 2000年3月30日

高活性金属触媒を用いるFriedel – Craftsアシル化反応
河本 一郎, 松尾 淳一*, 小林 修* (有機合成研究所,
*東京大学)

日本薬学会第120年会(岐阜), 2000年3月31日

Robotic Workstation for Automated Organic
Synthesis

岡本 秀穂, 出内 浩史, 戸島 秀人(有機合成研究所)

1st International Symposium on Synthesis, Screening
and Sequencing(ドイツ), 2000年5月25日

高 分 子 合 成

“Radical-Controlled”Oxidative Polymeriza-
tion of 4-Phenoxyphenol by a Tyrosinase
Model Complex Catalyst to Poly(1,4-pheny-
lene oxide)

東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹, 藤澤 清史*²,
諸岡 良彦*⁴, 宇山 浩*³, 小林 四郎*³ (筑波研究所,
*¹技術・経営企画室, *²筑波大学, *³京都大学, *⁴
福井工業大学)

Macromolecules, 33, 1986 – 1995 (2000)

“Radical-Controlled”Oxidative Polymerization
of m-Cresol Catalyzed by μ - η^2 : η^2 2-Peroxo
Dicopper(II) Complex

東村 秀之, 藤澤 清史*¹, 諸岡 良彦*⁴, 窪田 雅明,
志賀 昭信*², 宇山 浩*³, 小林 四郎*³ (筑波研究所,
*¹筑波大学, *²技術・経営企画室, *³京都大学, *⁴
福井工業大学)

Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, 155,
201 – 207 (2000)

スーパーエンジニアリングプラスチックの環境に優
しい合成法の開発

東村 秀之(筑波研究所)

プラスチックスエージ, 46(1), 134 – 136(2000)

スーパーエンブラの環境に優しい・安価な合成法・
ー生体から学んだ高選択性触媒を用いるフェノール
類の酸化重合ー

東村 秀之, 小林 四郎* (筑波研究所, *京都大学)
化学と工業, 53(4), 501 – 505(2000)

チロシナーゼおよびそのモデル錯体によるフェノール類の酸化重合

滑川 崇平, 東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹,
藤澤 清史*², 諸岡 良彦*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴
(筑波研究所, *¹技術・経営企画室, *²筑波大学,
*³福井工業大学, *⁴京都大学)

第3回生体触媒化学シンポジウム(静岡), 2000年1月
20 – 21日

Oxidative Polymerization of 2, 5-Dimethylphenol
by Tyrosinase-Model Complex

滑川 崇平, 東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹,
藤澤 清史*², 諸岡 良彦*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴
(筑波研究所, *¹技術・経営企画室, *²筑波大学,
*³福井工業大学, *⁴京都大学)

The 219th ACS National Meeting(アメリカ), 2000年
3月26日

フェノールのRadical – Controlledカップリング反
応機構

窪田 雅明, 東村 秀之, 滑川 崇平, 志賀 昭信*¹, 藤澤
清史*², 宇山 浩*³, 小林 四郎*³ (筑波研究所, *¹技
術・経営企画室, *²筑波大学, *³京都大学)

日本化学会第78春季年会(日本大学), 2000年3月
28 – 31日

生体酵素モデル錯体を触媒に用いた高選択的酸化
重合

東村 秀之(筑波研究所)

2000-1高分子錯体研究会(慶應大学), 2000年5月
19日

ジアルキルフェノールの“Radical-Controlled”酸化
重合

東村 秀之, 藤澤 清史*¹, 諸岡 良彦*², 滑川 崇平,
窪田 雅明, 志賀 昭信*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴
(筑波研究所, *¹筑波大学, *²埼玉工業大学, *³技
術・経営企画室, *⁴京都大学)

第49回高分子学会年次大会(名古屋), 2000年5月
29 – 31日

Poly (2, 5-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)の末端
修飾

滑川 崇平, 東村 秀之, 窪田 雅明, 志賀 昭信*¹, 藤澤 清史*², 諸岡 良彦*³, 宇山 浩*⁴, 小林 四郎*⁴
(筑波研究所, *¹技術・経営企画室, *²筑波大学, *³埼玉工業大学, *⁴京都大学)
第49回高分子学会年次大会(名古屋), 2000年5月29-31日

バイオプロセス

Factors Affecting the Production of Nitrile Hydratase by Thermophilic *Bacillus smithii* SC-J05-1
高島 喜樹, 河辺 智康, 光田 賢(生命工学研究所)
Journal of Bioscience and Bioengineering, 89(3), 282-284(2000)

Synthesis of Regioselectively Protected Forms of Cytidine Based on the Enzyme-catalyzed Deacetylation as the Key Step
石井 毅, 井上 歩, 光田 賢, 窪木 厚人*¹, 石原 高志*¹, 小林 英子*¹, 太田 博道*¹, 須貝 威*¹, 宮崎 達雄*², 梶原 康宏*² (生命工学研究所, *¹慶応大学, *²横浜市立大学)
Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 64(2), 363-368(2000)

加工・組立てプロセス

「フェールセーフ3次元安全センサ」について
鈴木 孝志, 鷲崎 一郎(生産技術センター)
オートメーション, 45(4), 80-83(2000)

ノンアンカー押出ラミネート加工技術
石橋 文男(樹脂開発センター)
プラスチック成形加工学会 第11回年次大会学術講演会(東京), 2000年6月7日

コンピュータ利用・情報関連

割合の演算 - 身についた計算を -
岡本 秀穂(有機合成研究所)
数学のたのしみ, 18, 4-5(2000)

これからの治験薬データベースを考える
岡 紀子(有機合成研究所, 他 医薬情報ネット21のメンバー/17社18名)
情報管理, 43(1), 12-29(2000)

Application of Simulation Software in Sumitomo Chemical
当麻 正明(生産技術センター)
Aspen World 2000(アメリカ), 2000年2月7-11日

反応解析システム“LUMMOX”のアルゴリズムについて
本木 隆夫, 志賀 昭信(技術・経営企画室)
第4回理論化学討論会(東京都立大学), 2000年5月11-13日

SpecQC - A Quality Control System for 1H-NMR Spectral Databases -
増井 秀行(有機合成研究所)
The 9th German - Japanese Workshop on Chemical Information(つくば市), 2000年5月26日

PATOLIS 高分子関連複合語フリーキーワードの検討 - 高分子複合語フリーキーワードはどこまで使えるか -
谷井 久美子(有機合成研究所, 他 PLASDOC オンライン研究会関西グループ5名)
INFOSTA シンポジウム2000(東京), 2000年6月26日

インターネット上での企業情報調査 - 世界の製薬会社Top20のWeb その2 -
岡 紀子(有機合成研究所, 他 IS-Forum インターネット分科会メンバー5名)
INFOSTA シンポジウム2000(東京), 2000年6月26日

生物環境安全性評価

関西生殖発生毒性フォーラム(2): 雄性生殖毒性評価における投与開始時週齢について
樋口 敏浩(生物環境科学研究所)
The Journal of Toxicological Sciences, 25(1), app. 27-32(2000)

p53ヘテロ欠損マウスの膀胱発癌感受性の検討：Na-OPPとウラシルの細胞増殖性について

宇和川 賢，須方 督夫，尾崎 正和，尾崎 圭介，奥野 泰由，福島 昭治*（生物環境科学研究所，*大阪市立大学）

第16回日本毒性病理学会（岐阜），2000年1月26－27日

内分泌攪乱物質検出系（Hershberger assay, 20-day assay）を用いた抗アンドロゲン物質の検出感度とその雄性生殖器の変化

宮田 かおり，山田 智也，須方 督夫，藪下 晴津子，角南 整，奥野 泰由（生物環境科学研究所）

第16回日本毒性病理学会（岐阜），2000年1月26－27日

Sex-reversal Assay for Screening of Endocrine Disrupting Chemicals Using Medaka (S-rR strain)

萩野 哲，籠島 通夫，芦田 昭二（生物環境科学研究所）
2nd Meeting of the OECD Expert Consultation on Endocrine Disrupters Testing in Fish（東京），2000年3月15－16日

フルタマイドの胎児期・新生児期曝露によるF1雄ラットの生殖系ホルモン応答および精巣機能に及ぼす影響

藪下 晴津子，須方 督夫，佐野 真士*，吉野 裕子*，宮田 かおり，奥野 泰由（生物環境科学研究所，*大雄会医科学研究所）

第27回日本トキシコロジー学会（横浜），2000年6月28－30日

フルタマイドの胎児期・新生児期曝露によるF1雄ラットのアンドロゲン依存性器官への内分泌攪乱作用

宮田 かおり，藪下 晴津子，須方 督夫，佐野 真士*，吉野 裕子*，中西 巧*，奥野 泰由（生物環境科学研究所，*大雄会医科学研究所）

第27回日本トキシコロジー学会（横浜），2000年6月28－30日

卵巣摘出ラットを用いた子宮肥大試験：投与経路の違いによる影響について

於勢 佳子，山田 智也，奥野 泰由，紙田 祐介，関 高樹（生物環境科学研究所）

第27回日本トキシコロジー学会（横浜），2000年6月28－30日

Hershberger Assayにおける副生殖器重量測定法の検討：ホルマリン固定後測定による試験精度の向上

角南 整，山田 智也，国松 武史，奥野 泰由，紙田 祐介，関 高樹（生物環境科学研究所）

第27回日本トキシコロジー学会（横浜），2000年6月28－30日

Organ-specific, Carcinogen-induced Increases in Cell Proliferation in p53-deficient Mice

須方 督夫，尾崎 圭介，宇和川 賢，関 高樹，鰐淵 英機*，山本 晋史*，奥野 泰由，福島 昭治*（生物環境科学研究所，*大阪市立大学）

Cancer Research, 60(1), 74－79(2000)

Comparative Evaluation of a 5-Day Hershberger Assay Utilizing Mature Male Rats and a Pubertal Male Assay for Detection of Flutamide's Antiandrogenic Activity

山田 智也，国松 武史，佐古 博，藪下 晴津子，須方 督夫，奥野 泰由，松尾 昌幸*（生物環境科学研究所，本社・研究主幹）

Toxicological Sciences, 53(2), 289－296(2000)

雄性生殖器の毒性変化と内分泌化学物質

奥野 泰由（生物環境科学研究所）

第16回日本毒性病理学会（岐阜），2000年1月26－27日

NERにおけるてんかん様発作に関する遺伝学的解析

山添 裕之，毎原 敏郎*¹，野田 篤*²，北田 一博*³，芹川 忠夫*³（生物環境科学研究所，*日赤和歌山メディカルセンター，*²畜産生物化学安全性研究所，*³京都大学・医学部）

第46回日本実験動物学会（千葉），2000年5月21日

質量分析でオリゴ糖鎖の一次配列を解読する

岡本 昌彦（生物環境科学研究所）

第7回クロマトグラフィーシンポジウム（徳島大学），2000年6月1日

内分泌攪乱化学物質の *in vitro* 検出系 – 簡易バイオアッセイ法の紹介–

松永 治之(生物環境科学研究所)

科学技術交流財団 難分解性化学物質の分析評価と処理対策研究会 第5回研究会(愛知), 2000年6月9日

A New Photochemical Method for the Radioiodination of Aromatic Compounds and Proteins
小森 廣志, 西岡 和彦, 片木 敏行, 瀧本 善之(生物環境科学研究所)

7th International Symposium on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds(ドイツ), 2000年6月22日

設 備 材 料 工 学

冷却水側からのステンレス鋼製熱交換器の応力腐食割れ検討事例

矢野 昌也(生産技術センター)

腐食防食協会(2000年材料と環境研究発表会)(広島), 2000年3月9日

粒界腐食を起こしたステンレス鋼の超音波肉厚測定精度に関する検討

末次 秀彦(生産技術センター)

日本非破壊検査協会, 平成12年度春季大会(東京), 2000年5月17日



ご愛読者アンケート

ご愛読ありがとうございます。今後の企画・編集資料といたしますので
ご意見、住所・部署等変更あるいはご不要の場合がございましたら、
お送りくださいますよう、お願いいたします。

お名前

ご住所

お電話

1. 本号をお読みになって、関心、興味、参考になった記事をご記入下さい。

2. 記事の構成・内容等についてお聞かせ下さい。

	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総 説・解 説									
ト ピ ッ ク ス									
工場・研究所紹介									
製 品 紹 介									
外部表彰・受賞									
外部発表紹介									

3. 本号についてのご感想等なんでもご記入ください。

4. 今後の企画、掲載記事について、ご興味・関心のある分野や、ご要望をご記入下さい。

ご協力ありがとうございました。

FAXにて下記までご返送下さい。

ご送付先 **FAX 06-6220-3494**
住友化学誌発行 事務局
(住友化学工業株式会社 技術・経営企画室)



IT分野に用途拡大を続けるMOCVDエピタキシャル基板と有機金属原料

住友化学 2000-II 発刊にあたって

住友化学2000-IIをお届けいたします。

本誌は住友化学グループが常々お世話いただいている方々へ、最近の新製品、新技術を紹介申し上げ、より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものであります。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご批判賜わたく、今後ともよろしくご指導下さるよう、お願いいたします。

2000年11月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2000-II

発行 平成12年11月30日 印刷 平成12年11月27日

発行所 住友化学工業株式会社・編集兼発行人 高橋 正俊

住友化学

住友化学工業株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

東京住友ツインビル(東館)

Phone: (03)5543-5271 Fax: (03)5543-5908

Telex: 222-4751 SUMIKA J

〒541-8550 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone: (06)6220-3396 Fax: (06)6220-3497

URL <http://www.sumitomo-chem.co.jp>

