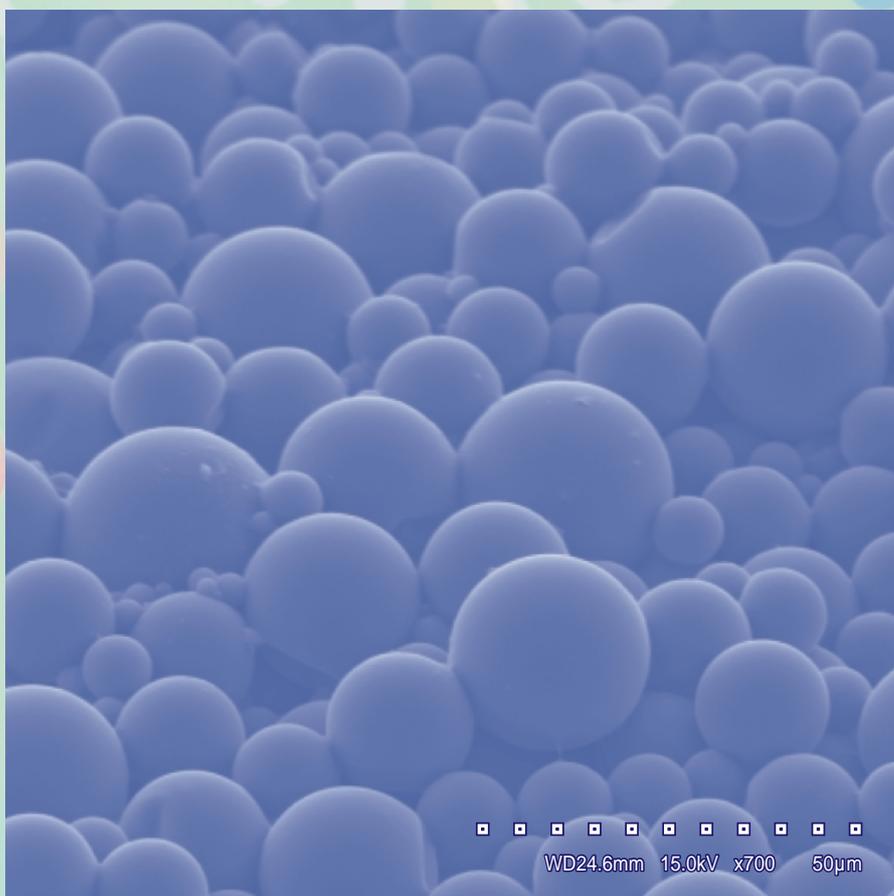


# 住友化学

2008-1 技術誌



農業用殺虫剤マイクロカプセル粒子

# 住友化学

## 目次 2008-1

### 随 想

歴史から学ぶもの

住友化学株式会社 常務執行役員 原 誠 ..... 2

### 総説・解説

MOCVD法による化合物半導体エピタキシャル成長(Ⅲ)..... 4

ポリプロピレン発泡シート スミセラー®を用いた

新しい成形加工技術・製品の開発 ..... 16

農薬の水圏生態系における影響評価について ..... 26

プラズマイオン源質量分析装置を用いる気体試料直接分析法の開発 ..... 41

イムノアッセイ(PCBセンサー)による絶縁油中PCBのスクリーニング..... 50

### 技術紹介

認知症診断における核医学イメージングの新たな挑戦

- アミロイドイメージング製剤の研究開発 - ..... 58

### 製品紹介

アルミニウムターゲット ..... 62

超親水コートメタアクリルシート スミペックス®HP ..... 62

動物用医薬品 フォアガード®Cスポット ..... 63

バイオマス商品 サーモバイオマス ..... 63

### トピックス

オリセット®ネットのタンザニア新工場が開所 ..... 64

メタアクリルシート販売会社を設立 ..... 64

リチウムイオン二次電池用セパレータを本格事業化 ..... 65

### 工場・研究所紹介

大分工場 ..... 66

愛媛工場 ..... 67

### 外部表彰受賞紹介

2008年度(平成20年度)日本農芸化学会 農芸化学技術賞 ..... 68

平成20年度 日本農薬学会 業績賞(技術)..... 68

平成20年度 日本農薬学会 業績賞(研究)

第22回(平成19年度)望月喜多司記念賞 業績賞 ..... 69

### 外部発表紹介

..... 70



# 住友化学 抄録

## MOCVD法による化合物半導体 エピタキシャル成長(Ⅲ)

秦 雅彦、井上 孝行、福原 昇、中野 強  
長田 剛規、秦 淳也、栗田 靖之 ..... 4~15

大きな発展を遂げている携帯電話を始めとするワイヤレス通信機器のフロントエンド部においては、GHz帯の超高速通信の信号の入出力を担うため、高速性能に優れたGaAs系化合物半導体デバイスが多用されている。ここではその中で、多バンド/多モード通信の入出力切り替え用途に需要が伸長しているp-HEMTスイッチICについてその要求特性と、その製造に用いられるMOCVD法エピタキシャル基板の設計・製造技術について概説する。

## ポリプロピレン発泡シート スミセラー®を用いた 新しい成形加工技術・製品の開発

南部 仁成、広田 知生、魚谷 晃  
大村 吉典、坂本 昭宣 ..... 16~25

樹脂発泡製品は、樹脂の特性や成形加工プロセスに由来する発泡倍率やセル径・形状などの特徴を活かして、軽量化、柔軟性(緩衝性)、断熱性、吸音性などの機能を有する様々な樹脂加工製品として、食品容器、梱包・包装資材、自動車部品、建築資材など幅広い分野において採用されている。特に自動車分野においては、軽量化や環境に優しいなどの観点からポリプロピレンの発泡成形技術・製品に注目が集まっている。

本稿では、ポリプロピレン発泡シート スミセラー®を用いた新しい成形加工技術・製品の開発について紹介するとともに、自動車部品の軽量化ニーズに対する、樹脂発泡技術・製品開発の考え方について述べる。

## 農業の水圏生態系における影響評価について

宮本 貢、田中 仁詞、片木 敏行..... 26~40

農業の水圏生態系での環境影響評価は安全性評価における最も重要な分野の1つとなってきた。住友化学(株)は、食の安全・安心を旨とし、食糧の安定生産を目的として様々な農業を開発・上市しており、その一環として常に最先端の技術を駆使した環境生物に対する安全性評価を行っている。本稿では、日本、米国、欧州(EU)における水圏生態系に対する農業の環境影響評価手法について概説した上で、実環境を模した非常に精緻な系を駆使して当社農業の環境生物に対する安全性を示すことができた最近の具体事例を紹介する。

## プラズマイオン源質量分析装置を用いる 気体試料直接分析法の開発

西口 講平、宇谷 啓介 ..... 41~49

近年、装置の高感度化とコリジョン・リアクションセル技術の進歩によってICP-MSの普及には目覚ましいものがある。しかしながら、気体試料の直接分析は、プラズマの維持が困難なため未だに不可能である。我々は、気体試料中に含まれる粒子状物質をアルゴン中に移動するガス交換器を開発し、気体試料の直接分析を可能とした。

そこで、PFAチューブを用いて屋外大気を直接導入しながら、8分毎に80時間にわたって20元素の信号強度を連続測定し、環境大気中の粒子状物質のリアルタイム多元素モニタリングを試みた。その結果、瞬間瞬間のBe, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, Uの信号強度を高い検出感度で得ることが出来た。

## イムノアッセイ(PCBセンサー)による 絶縁油中PCBのスクリーニング

今西 克也..... 50~57

PCBはその高い毒性により1973年に製造・輸入が禁止されたが、2003年に、現在使用されている一部の重電機器中の絶縁油が微量のPCBで汚染されている可能性が判明した。これら汚染が疑われる重電機器は、数百万台に達すると推定されたが、その適正な処理のためには機器中の絶縁油に含まれるPCB濃度を迅速・安価に測定する技術が急務となった。本報告では、これら社会的要望に応えるべく当社が新たに開発したイムノアッセイによるPCBのスクリーニング測定法について述べる。

# 歴史から学ぶもの

住友化学株式会社  
常務執行役員

原 誠

Makoto HARA



「歴史」は二つの理由で退屈きわまりない学問領域とっておられる方が多いと思います。一つには、「いいくに作ろう鎌倉幕府」で1192年の源頼朝の鎌倉開幕を、「人（ひと）世（よ）むなしい応仁の乱」で1467年の応仁の乱の勃発を、とただひたすらに歴史的事件を覚える学問と思われていることが理由ではないかと思います。私も受験勉強のため語呂合わせに勤しみました。次の理由として、「もしクレオパトラの鼻が低かったら、アントニウスがクレオパトラに夢中になることもなく、アクチウムの戦闘は勃発せず、プトレマイオス王朝が続き古代エジプト王朝はローマの属領となることはなかった」といった、歴史が偶然の連鎖によって決定され全くの気紛れな原因による諸事件の連続、という説に惑わされることが挙げられると思います。唯この点は、多くの

方々に歴史を身近に覚え、古（いにしえ）の遠い世界に憧れを持たせる効果はあります。では何故、歴史家が、歴史という学問分野が存在し、また我々が歴史を学ぶ意義はどこにあるのでしょうか。私は、過去と現在そして未来を同一の時間軸で扱い、人間社会の未来に指針を与える点に歴史の意義があると考えています。本稿では、昔親しまれた方も多い英国の歴史哲学者のE.H.Carrの研究に沿って歴史の意義を考えたいと思います。

ウィキペディア（百科事典）では歴史を「人間社会の過去の出来事を、時間・空間的な分析を行い、因果関係を持って記述した史料」と定義しています。つまり、歴史の研究は原因の研究だ、としているのです。言い換えれば、歴史的事件の原因やこれを支配する法則を探究し人類の経験を体系化すること、となります。よく「歴史は繰り返す」と言われますが、同一の歴史的事件そのものが繰り返し起こることではなく、体系化された因果関係・法則が時間を越えて貫徹する、ということであります。自然科学においては、諸法則 - ニュートン力学、万有引力、動物進化等々 - を発見し、この法則・原理（今では仮説・傾向）によって様々な事象の説明、解釈がなされ、また観察された事実からの帰納によってさらに多くの法則・原理の発見・証明がなされています。原理と事実、理論と実際の相互作用の過程が新しい発見への推進力と言われる所以です。これら原理の応用により生まれた多くの利器（家電製品、医薬品等）が飛躍的に人間の生活水準を高めています。歴史においても自然科学、社会科学と同様に、法則ではないにせよ歴史事実から帰納の方法（場合によっては演繹）で事実の底辺、背景にある共通性を捜し、これを現実そして未来に当て嵌めていきます。

これについて、E.H.Carrは歴史研究の特徴として、「一般化（仮説）」、「教訓化」、「未来への予言」の3点

を挙げています。一般化とは、イギリス革命、フランス革命、中国革命といった個々の特殊的な出来事から一般的なものを帰納することです。例えばロシア革命を考える時、フランス革命の研究の一般化から得られるものの活用を行います。例えば、「テロは公平な裁きのあった国では恐怖であり、公平な裁きのなかった国では常識」といった一般化が挙げられます。次に、ある歴史的事件から得た教訓（仮説、理論）の現実への活用です。1919年のパリ講和会議（第一次世界大戦後の講和）に出席する英国外務省要員であったE.H.Carrは、講和会議の事前心得として、1814年のウィーン会議（ナポレオン戦争終結後の欧州の秩序画定を目的、「会議は踊る、されど進まず」と評された）から多くを反面教訓として学んだと語っています。つまり、民族自決の原則の重視、秘密文書の紙屑籠投棄禁止等を百年前の教訓とした実例です。最後に未来への予言ですが、過去の経験（特殊的、個別的な歴史事件）からの一般化を行い、例えば因果関係 - 経済的原因、宗教的原因等と結果を結びつける - という一般化されたものを用いて、原因となる現実の個別的事件から派生する将来の個別の結果を類推することで、将来の行動のための指針を与えるということです。

ここで歴史の一般化の中でも特に因果関係について考えてみたいと思います。因果関係の説明が、歴史事実を未来への指針にするものだからです。歴史的事件は多数の原因が複雑に関与して発生したものです。そのあらゆる原因のなかの究極の原因は何か、が様々に解釈され、また近年の経済史、法制史、心理学や統計学等の発達で原因の解も著しく増加しています。ここでは唯心史観や唯物史観について紙面を割けませんが、冒頭述べた「クレオパトラの鼻」 - つまり歴史は全く偶然の連鎖 - を例にとりながら歴史の因果関係を考えてみます。一般的には、歴史的事件について複雑に関係した複数の原因の中

で、歴史的意味の観点で合理性をもって選択できる原因、換言すれば他の歴史的状况にも普遍的に適用できるという意味での合理性のある原因が、究極の原因であるとされます。E.H.Carrは「他国、他の時代、他の条件にも適用可能で、有効な一般化を生み出す教訓的な原因」を合理的原因とし、「一般化できずあくまで特殊個別的なもので教訓になりえない原因」を偶然的原因と区別しています。では、プトレマイオス王朝滅亡という歴史的事件の原因として、クレオパトラが美女であったことは合理的原因となりうるのでしょうか。答えは否で、女王が美女であったことは偶然的原因に過ぎません。確かにクレオパトラが（鼻が低くて）美女でなければ、アントニウスがクレオパトラに夢中になることもなく、アクチウムの戦闘は勃発しなかったかもしれません。しかし歴史が探索するプトレマイオス王朝崩壊の合理的な原因は、絶対王政対共和制、地中海での経済力バランスといったものであり、他の王朝崩壊や戦争勃発について普遍的に適応可能な原因であります。

歴史の意義、歴史から何を学ぶかは、「歴史（過去）を研究することで、ある原因（事象）から帰結される将来の結果（必然）を予見することが可能となる」からだと思います。他の歴史的状况にも普遍的に適用できる因果関係、すなわち教訓的な因果関係の発見は、過去・現在・未来という時間の広がりにつながります。過去への関心は即ち未来への関心といえます。言い過ぎだと思いますが、未来を合理的に予測できる学問は歴史学ではないかと思う所以です。最後に、E.H.Carrの次の言葉で締め括りたいと思います。「『なぜ』という問題とは別に、歴史家は『どこへ』という問題を提出する」

#### 参考文献

「歴史とは何か」E.H.Carr 著、清水 幾太郎訳 岩波書店  
「歴史をなぜ学ぶか」土井 正興著 青木書店

# MOCVD法による化合物半導体 エピタキシャル成長（Ⅲ）

住友化学(株)

筑波研究所

秦	雅彦
井上	孝行
福原	昇
中野	強
長田	剛規*
秦	淳也**
栗田	靖之

## Epitaxial Growth of Compound Semiconductors Using MOCVD (III)

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Masahiko HATA

Takayuki INOUE

Noboru FUKUHARA

Tsuyoshi NAKANO

Takenori OSADA

Junya HADA

Yasuyuki KURITA

GaAs-based semiconductor devices have been widely used in the front-end part of wireless telecommunication appliances such as handy phones, in order to support very high-speed data receiving and transmission. This paper reviews the requirement for p-HEMT switch ICs for the control of multi-band/multi-mode handy phone set, the market demand for which is increasing, and the design/manufacturing technology of the epitaxial substrate for the p-HEMT.

### はじめに

近年、パソコン、ゲーム機やミュージックプレイヤー、各種家電におけるワイヤレス通信利用機器の発展には著しいものがある。さらに最近では高速移動中でも大容量のデータ通信可能な次世代ワイヤレスブロードバンドネットワークサービスの開始、またTVやHDDといった家電同士のHDTV信号情報のワイヤレス化等、次々に各種の高速・大容量無線通信技術が実現されつつある。将来は、このような各種端末類とそれらを支える基幹的なネットワークの発達により、これらの機器間通信のみならず、生活環境に設置された膨大なセンサー類からの情報をも取り込み、あるいは同様に配置された能動機器の制御を進めることでより快適・簡便な情報制御にサポートされたユビキタス社会の実現へと進化していく

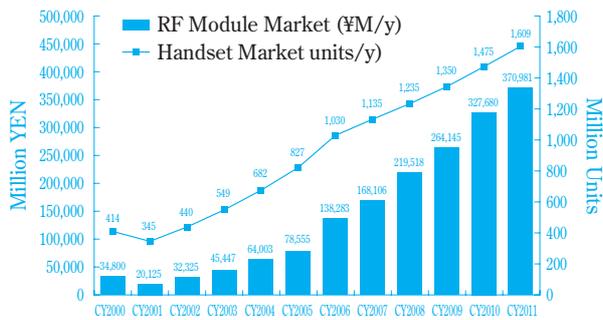
ものと考えられている。

このようなワイヤレス機器の中で最も普及し、かつ現在も著しい進化を遂げつつあるのが携帯電話である。既に先進諸国では普及率は一定の水準に達しつつあるものの、様々なメディアとの接続等、その通信機能がさらに進化する一方、BRICs諸国及びそれに続く発展途上国においても急速にその普及率が伸びつつある。Fig. 1はNavian社による携帯端末台数及び搭載されるRFモジュール市場の実績と予測<sup>1)</sup>であるが、高機能化と膨大な人口を抱える上記新興国家群での普及率上昇に牽引され、既に10億台を超えていると推測される端末台数は今後も5年以上にわたり高い成長率が見込まれている。

現在の携帯電話においてはその通信方式によってGSM (Global System for Mobile Communications)、CDMA (Code Division Multiple Access) 等、幾つかの規格が並存している。さらに同一規格においても使用可能な周波数帯は複数にわたっており、最新の高性能携帯電話においてはこれら複数の周波数帯及

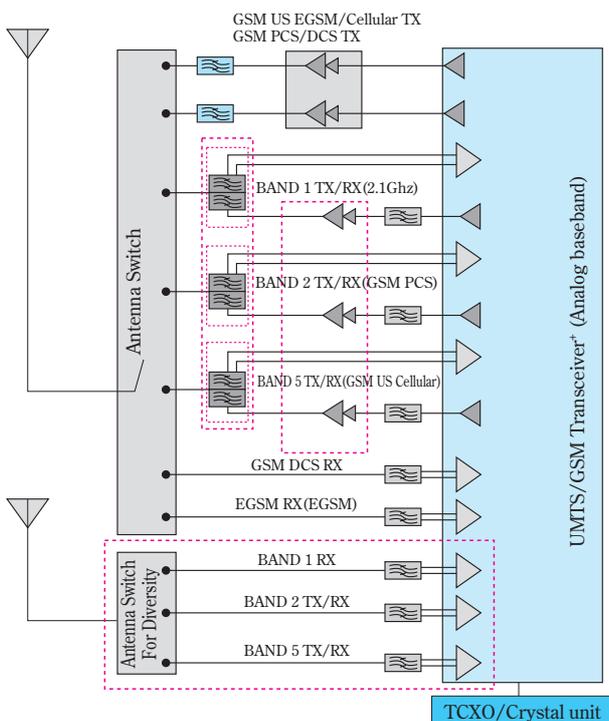
\* 現職：住化エレクトロニックマテリアルズ

\*\* 現職：半導体・表示材料事業部



**Fig. 1** Market of Wireless Handset and RF Module; Market Change (<2007) and Forecast (>2007); Estimated by Navian<sup>1)</sup>

び通信方式に対応可能な、いわゆるマルチバンド/マルチモード対応型が増加しており、さらに場合によっては携帯電話以外に無線LAN、Bluetooth等のワイヤレス通信機能を付加するケースもある。携帯電話(及び多くのワイヤレス通信機器)のフロントエンド部は、Fig. 2<sup>1)</sup>に示すように基本的に、電波の送受信アンテナ、周波数フィルター類とLNA(低雑音増幅器)を含むRx(受信部)、PA(電力増幅器)を含むTx(送信部)、送受信及び複数の方式に対応するRx,Txを切り替えるSW(スイッチ)と、それらを制御統括するRFIC及び各種周辺部品類等から構成されている。



**Fig. 2** Schematic Structure of Future UMTS/GSM RF Front End<sup>1)</sup>

特にFig. 2に例示され、今後数量が大幅に増加すると予想されているマルチバンド/マルチモード対応型携帯端末においては、複数のバンド(周波数帯)あるいは複数の通信方式(モード)に対応するため、各バンド/モードに対応する数のRx及びTxを搭載し、利用状況に応じ、SWによりバンド、モード、及び送受信の切り替えを行っている。このようなマルチバンド/マルチモード対応型携帯端末は今後もさらに増加すると予想されており、端末あたりの平均使用バンド数/モード数の増加により、関連するRFモジュール部品市場は、端末個数の伸び以上に伸びるものと予想されている<sup>1)</sup>(Fig. 1 棒グラフ部分参照)。このようなRFフロントエンド部で用いられる主要部品であるRx部のLNA、Tx部のPA、及びSWにおいてはGHz帯に及ぶ超高周波の信号を直接取り扱うため、使用する半導体も超高周波対応可能な化合物半導体が利用されることが多い。当社製品であるMOCVD法(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition; 有機金属気相熱分解法)化合物半導体エビウエハはこのようなフロントエンド部を構成する各種材料に用いられているが、本稿ではその中でも特に最近伸長の著しいSWについて、その概要と、SW向けに用いられるp-HEMT用エビタキシャル成長及び設計技術について概説する。

### スイッチ用p-HEMTとその要求特性

複数の高周波信号を切り替えるスイッチには、複数のPINダイオードを組み合わせたものとFETを用いたIC等が用いられてきたが、最近では特に高周波に適したGaAsFETのICを用いるケースが増加している。GaAsFETのICスイッチはPINダイオードスイッチに比べ、切り替え動作時の消費電流が小さいこと、制御ICからの電圧信号により制御容易、高速切り替え可能、複数の機能を集積化可能、といった特徴を持ち、高機能化・小型化と省電力化に有効であることから、バッテリー容量が限られる小型軽量の携帯電話を中心とするワイヤレス端末に適合しており、特に高機能かつコンパクト化の要求されるマルチバンド/マルチモード対応型携帯端末において急速にその利用が拡大している。

FETを用いたスイッチ回路の基本概念をFig. 3に示す。SWは受信部(Rx)、送信部(Tx)、及びアンテナの間に置かれ、制御回路からのFETゲートへの入力信号により、各FETをON/OFFし、受信・送信を切り替える機能を持つ。マルチバンド/マルチモード端末では、バンド数/モード数に応じてRx、Txも増えるため、それだけ切り替えに使用するFETの個数も増加し、ICスイッチにおいては、それら多く

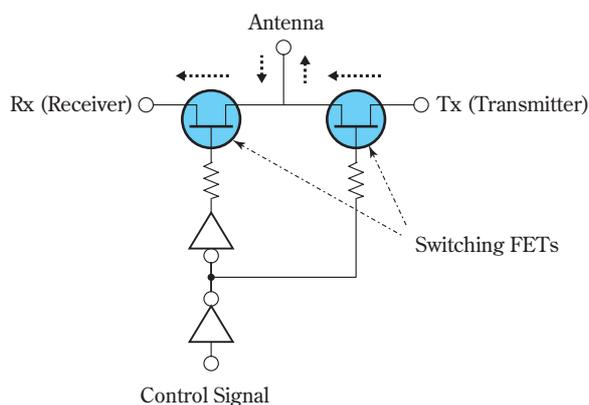


Fig. 3 Schematic Diagram of Switching Circuit

のFETがワンチップ内にモノリシックに集積化されている。

このようなFETスイッチICには主に下記のような特性が要求される；

- ア) ON状態のFET回路パスにおける低い挿入損失
- イ) OFF状態のFET回路パスにおける高いオフ抵抗と各回路パス間における信号の良好なアイソレーション
- ウ) 通過信号の低歪特性
- エ) 高い通過信号電力による高出力特性
- オ) IC全体としての低電圧・低消費電力

GaAsはSiに比べ電子移動度が高く、ON状態の抵抗を下げるのに有利である。また禁制帯幅が大きく、抵抗の極めて高い半絶縁性基板を利用することができるため、オフ抵抗を上げられるだけでなく、Siのような低抵抗基板とトランジスタの電極・配線等の間で不可避免的に生じる寄生容量が低く、これら容量成分を通じてON/OFFのいずれの場合にも生じる高周波電力の損失・漏洩を大幅に抑制できるため、本質的に高周波特性に優れている。GaAsFETスイッチICは従来、イオン注入法MESFETあるいは拡散法を用いた接合ゲート型FETが用いられてきたが、最近になり急速に増加してきたのが、上記GaAsの特徴をさらに活かした、p-HEMT (pseudomorphic High Electron Mobility Transistor) に代表される所謂ヘテロ接合FETを用いたICである。

p-HEMTの基本構造とその製造に用いられるヘテロエピタキシャルウエハについては既に解説を示してきた<sup>2)3)</sup>が、ここでその概略と実際のデバイス概観例をFig. 4に示す。p-HEMT用エピタキシャル基板の結晶層構造は、基本的には高抵抗基板上に積層されたバッファ層、チャンネル層、電子供給層/ゲート層、及びコンタクト層の各層から構成され、そこにデバイスプロセスあるいは結晶成長プロセスに応じ

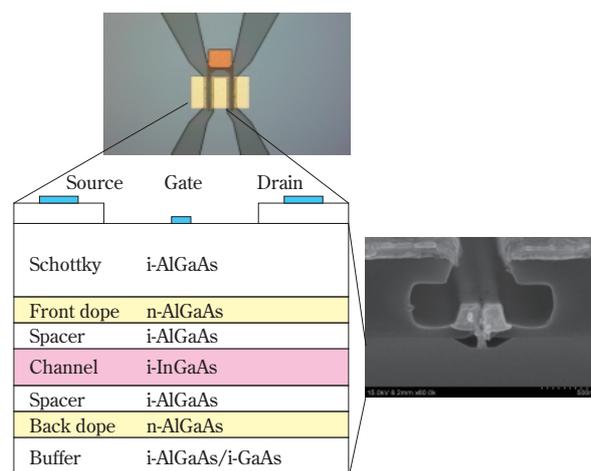


Fig. 4 Structure of p-HEMT

て、幾つかの機能層が付加される。従来型のGaAs-FETに対するp-HEMTの特徴的な点及びメリットとして第一には、いわゆる変調ドープ構造を採用していることである。ドーピング不純物添加層と実際に電子の走行するチャンネル層が空間的に分離されており、電子散乱の中でも大きな要素である不純物散乱が大幅に抑制され、高電流密度であるにも関わらず電子移動度を高く保つことができ、FETとしてはON時の挿入損失を下げるができる。またチャンネル層としてGaAsよりもさらに電子移動度が大きく、かつ飽和電子速度の大きなInGaAs層を用いることにより、この特性はさらに改良することができる。また第2には、高電界のかかるゲート層(兼電子供給層を一部含む)及びバッファ層にバンドギャップの大きなAlGaAs層を使用することができることである。このため、アバランシェ降伏により限界電圧の決まるゲート耐圧を高くとることができ、上記高電流密度と合わせ高出力対応が可能となる。

p-HEMT用多層エピタキシャル結晶の設計に当たっては、まずスイッチ動作及びトランジスタ回路設定に必要なしきい値電圧、動作電流密度に合わせて大まかな膜厚・組成・ドーピング濃度が決定され、さらに上記で述べた各種スイッチ要求特性をクリアするための、細かなチューニングが施される。

以下、これらの基本構造を念頭におきつつ、さらにスイッチ要求特性の中的主要内容とそれに関わる結晶設計及びエピタキシャル成長技術について述べる。

## スイッチ用p-HEMT用結晶特性とその設計及び制御

### 1. ピンチオフ特性及びその制御

p-HEMTにおけるゲート電圧をパラメータとしたドレイン電流のドレイン電圧依存性をFig. 5(a)に示

At Linear Region,  $I_{ds}$  can be described;

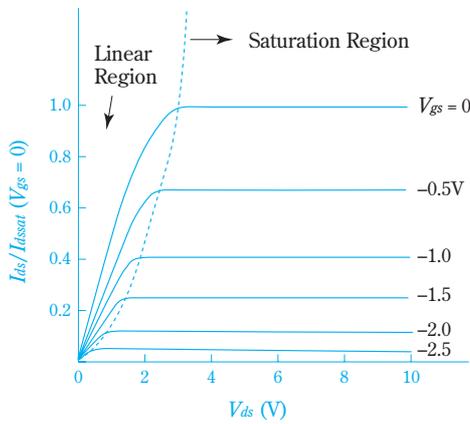
$$I_{ds} = \frac{Z}{L_G} \mu_n C_i (V_{gs} - V_{th}) \cdot V_{ds}$$

$L_G$  : Gate length     $Z$  : Gate width

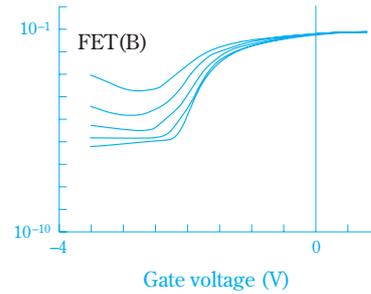
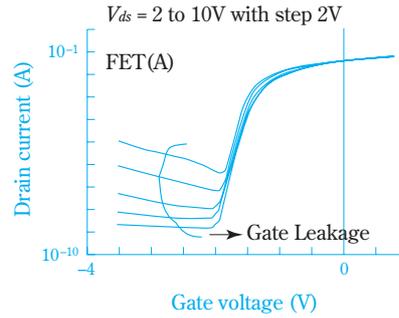
$\mu_n$  : Electron mobility

$C_i$  : Gate capacitance

$V_{gs}$  : Gate voltage     $V_{th}$  : Threshold voltage



(a)  $I_{ds}$  vs.  $V_{ds}$



(b)  $\log I_{ds}$  vs.  $V_{gs}$

Fig. 5 I-V Characteristics of FET

す。またドレイン電流の対数値を、今度はドレイン電圧をパラメータとしてゲート電圧に対してプロットしたものがFig. 5 (b)である。

Fig.5 (a) (b)において、ドレイン電流の最大値は、ゲート耐圧と共にそのSWとして取り扱える最大電力に関係する。一方、最小値はオフ動作時のリーク電流であり、このリーク電流の低減(オフ抵抗の増大)はスイッチ動作においてひとつの回路パスがON状態になっている場合、その回路パスを通過する信号から他のOFF状態における回路パスとのアイソレーションを確保する上で重要である。またこの時のOFF状態においても高周波信号を扱う場合、OFF時の残留容量を介して信号の損失が生じる。高抵抗の半絶縁性基板を用いるGaAs系SWにおいては、Siのように高抵抗化の困難な基板使用時に生じる寄生容量成分が無視しうるほど小さいのは既に述べた通りであり、GaAs系SWの大きな利点のひとつである。ただし、このわずかな残留容量は信号歪みに関連し、GaAs系SW実用上、重要な設計要素のひとつであるので後述する。

さて、正常に製作されたp-HEMTでは、Fig. 5 (b)上段のFET (A) に示されるように左下部分の残留電流は、ほぼゲートからの逆方向リーク電流で決まり、通常、携帯電話動作に十分な低レベルであるが、p-HEMTを構成する結晶層の下部；すなわちバッファ層及び基板の設計と材料特性が不十分な場合、Fig. 5 (b) 下段のFET (B) のようにゲート電位を負側に

絞り込んでも残留電流レベルが低減しなくなる。このようないわゆるピンチオフ特性不良は、不要な電力を消費するだけでなくSWとしてのアイソレーション特性を損なう。p-HEMTのトランジスタとしてのしきい値は解説<sup>2)3)</sup>で既に詳述したようにゲート電極下にあるエピタキシャル結晶の膜厚・組成及びドーピング不純物分布によりほぼ決定され、これらはゲート下断面の電荷分布及びそのゲート電界依存性を、上記パラメータを元に計算することで理論的に設計することができ、実際のトランジスタのしきい値と高い精度で一致させることができる。この時、その制御精度をさらに上げ、また上記ピンチオフ特性不良を抑制する上で重要なのが、基板及びノンドープ結晶の残留不純物制御及びエピタキシャル結晶層全体の微視的均一性に関する問題である。

#### (1) 残留不純物の影響とその制御

MOCVD法成長GaAs系エピタキシャル結晶の残留不純物特性については、既に解説<sup>2)</sup>において詳しく述べたように、原材料ガス及び反応設備内残留汚染への細かな配慮が必要である。特に原料ガスについては直接に結晶品質に影響するため、その詳細な分析と高純度化努力が払われてきた。特に代表的な不純物である有機金属原料におけるシリコン化合物と酸素化合物<sup>4)</sup>、アルシン原料におけるゲルマニウム化合物の低減努力<sup>5)6)</sup>により、今日ではこれらの原料ガスについては実用上問題のないものを工業的に安

定して入手可能である。一方、特にp-HEMT用エピ基板で多用されるAlGaAsのようなAlを含む混晶系の場合、Alの高い反応性のために、原料とは別に結晶成長環境における残留酸素及びシリコン等による結晶汚染が生じやすい。GaAs中において酸素は、格子内でGaとAs間に挿入されるGa-O-As型の格子間型欠陥と、単位格子内においてAs位置を置換し、かつその位置が2個のGa原子寄りにシフトしたGa-O-Ga結合を生成し、残りの2個のGaにダングリングボンドが残される、いわゆるオフサイト欠陥を生じる。前者は電気的には不活性であり、また結合形態としても安定型と考えられており、実際にGaAs中に存在する酸素のかなりの部分はこの不活性型と推定されている。一方後者も準安定形態として一定割合で存在し、禁制帯内で電子トラップ及びホールトラップの両様に働く深い活性な欠陥準位を生成し、半導体特性に様々な影響を与えることが知られている<sup>7)</sup>。このような結合状態はGaAsにおいてはGa-O結合に基づく赤外吸収スペクトルのGa同位体効果に基づく微細構造の解析により明らかにされている。一方、AlGaAsにおいては、Al,Gaの混晶効果によりスペクトル微細構造が失われ詳しい解析は行われていないが、Alと酸素の強い結合エネルギーや、AlGaAs:O系でも同様な電子・ホールの両様トラップが高密度で確認されることから類似のオフサイト欠陥あるいは格子間酸素欠陥が生成しているものと推測され、実際に高密度の各種トラップが報告されている<sup>8)9)</sup>。オフサイト欠陥は、添加したドナーあるいはアクセプター不純物の不活性化を引き起こし、精密なドーピング制御を必要とする電子デバイス用結晶制御に多くの有害な影響を及ぼす。

一方シリコンについては、基板表面や室内環境から残留酸化ケイ素・有機ケイ素化合物等によるものと思われる汚染が認められる他、反応設備内で多用される石英あるいはステンレス部材等含有シリコンも汚染源のひとつであることがわかっている。AlGaAs中に取り込まれたシリコンはその一部は同時に取り込まれた酸素と結合し不活性化しているが、他はドナーとして活性化し、バッファ層の絶縁性を低下させ、しばしばFig. 5 (b) 下段FET (B) のような電流リークを引き起こしp-HEMTのオフ特性を悪化させる。従って特にAlGaAs系においては原材料のみならず反応設備に使用される材料の選択と事前処理に十分な配慮が必要である。

これらの外因性不純物及び原料ガス中の不純物が十分に排除されたMOCVD法AlGaAs結晶においては最終的な結晶純度は、炭素アクセプターにより決定される。原料有機金属の熱分解時には成長時の基板表面における最終吸着分子種はモノメチルガリウム

あるいはモノメチルアルミニウム(Ga-CH<sub>3</sub>、Al-CH<sub>3</sub>)と考えられており、同時に供給されるアルシンからの活性水素の作用により最終的にCH<sub>4</sub>が生成離脱すると考えられているが<sup>2)</sup>、AlGaAsにおいては高いAl-C結合エネルギーを反映して、通常の結晶成長条件では、GaAsのそれよりもおよそ1~2桁高い10<sup>15</sup>~10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>の残留炭素アクセプターが存在する。このためGaAsのごとく高純度かつ高抵抗な結晶を得ることは容易ではないが、p-HEMTのバッファ層として用いる場合には、この残留アクセプターにより、チャネル層近傍のn型ドーピング層との間で形成される一種のpn接合電界によりチャネル電子のバッファ層への漏洩を抑制することができ、ピンチオフ特性の改良にむしろ有用である。残留炭素アクセプターの濃度はAl組成、成長温度、及びアルシン分圧により精密に制御可能であり、これを利用してトランジスターのピンチオフ値及びオフ耐圧を正確に制御することが可能となっている。

## (2) 素子間アイソレーション及び酸素ドーパバッファ技術

残留不純物の影響とピンチオフ特性については既に述べてきた通りであるが、ここで当社独自の酸素ドーパAlGaAsバッファ技術について若干述べておく。酸素は既に前項で述べたようにAlGaAs結晶の中に容易に取り込まれ、禁制帯内に深い準位を形成し、ドナーあるいはアクセプタードーピング制御に影響を及ぼすため一般には有害な不純物と考えられているが、その応用によっては興味深い特性を示す。

その特徴のひとつは酸素により形成される禁制帯内の深い準位の性質である電子トラップ及びホールトラップとしての両様性である。既に再々述べているようにGaAsの特徴のひとつは高抵抗半絶縁性基板が得られることである。これはGaAsの禁制帯幅が1.4eVと広く、真性半導体としてフェルミ準位が禁制帯中央付近にきた場合、室温での熱励起によるキャリア濃度が絶縁性を保つのに十分に低いことに由来するが、現実の材料技術では多少の残留不純物の混入は避けられず、純粋なノンドーピング結晶で良好な絶縁性を得ることは容易ではない。そこで実際に用いられているのが補償技術である。例えばGaAs単結晶基板においては、ある程度高純度化されたGaAsの単結晶化雰囲気中の炭素濃度を制御することにより10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>台の炭素アクセプターを結晶中に導入し、同時に過剰As圧と適切な熱処理を加えることで禁制帯中央付近に深い電子トラップ準位を有するドナー型固有欠陥(EL2)を炭素アクセプターより過剰に形成させる。このような操作により、炭素濃度を超えない範囲での残留ドナー不純物、(EL2濃度-炭素濃

度)を超えない範囲での残留アクセプター不純物による残留キャリア濃度変動を電氣的に補償し、フェルミ準位を実質的にEL2の準位近辺(禁制帯中央部)に固定して絶縁性基板を得ることができる。

一方、酸素ドーパAlGaAsでは、酸素が禁制帯内で深い電子及びホールトラップを同時に形成するため、酸素濃度(正確には活性酸素濃度)を超えない範囲の残留ドナー、アクセプター不純物を補償し、絶縁性の高い結晶を得ることができる。上記に述べたように酸素とAlの結合エネルギーは極めて高く、かつ酸素の固溶限界も高いため、AlGaAs中には最大 $10^{20}/\text{cm}^3$ に及ぶ酸素を導入することができる。このような高濃度酸素ドーパAlGaAs結晶をFET用結晶のバッファ層として用いた場合、次のような特徴を持つ;すなわち、第一に、エピ成長時の基板表面汚染、及び反応炉内残留不純物類によるエピ結晶中残留不純物をドナー/アクセプター種類によらず効果的に補償することができる。このため、現実の結晶成長に際して生じがちな基板表面や反応炉内の一時的な汚染に対し、再現性良く、安定したピンチオフ特性を有するFETの製造が可能である。第二の特徴は、このような高濃度酸素ドーパ結晶においては、電子と正孔の再結合速度が極度に速くなる点である。禁制帯に深い準位を形成する酸素は再結合中心としても働くことが知られており、例えば発光デバイスにおいてはこのような酸素の特性は発光効率の低下をもたらすデバイスに致命的な効果をもたらすが、一方電子デバイスにおいては、適当な条件下では特に高いドレイン電圧印加時のドレイン電流の増加を抑制する、あるいは隣接するFET素子間の絶縁分離特性を向上させる、といった有用な効果を示す。MOCVD法と共にエピ基板作製によく用いられるMBE法(Molecular Beam Epitaxy;分子線エピタキシー)においては、低温で過剰As条件下でEL2を含む大量のストイキオメトリ欠陥の導入されたいわゆるLT-GaAsバッファ層がやはり高い再結合速度と共に、FET特性に関して似たような特徴を示すことが知られている<sup>10)</sup>。このような作用のメカニズムについては必ずしも明確に説明されていないが、極度に速い再結合速度により、現実のFET内において高電界下で発生・拡散する過剰電子・正孔を速やかに消滅させることで、これらの過剰キャリアの結晶中への漏洩・拡散により変動するFETデバイス内の電界分布を安定化させるのに寄与しているものと推測される。このような特性は、FETのSWとしての要求特性、特にオフ抵抗・アイソレーション特性の向上や、FETの高密度集積化にきわめて有用であり<sup>8) 11) 12)</sup>、当社のSW用p-HEMT向けエピ基板にも広く採用されている。

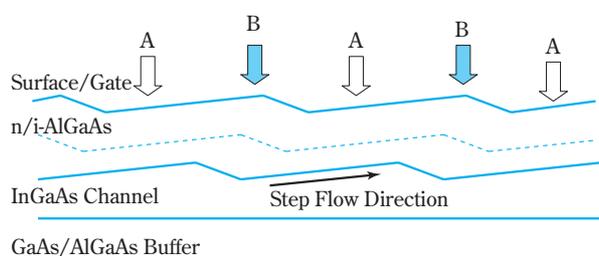
### (3) 微視的な特性ゆらぎの影響とその制御

これまで述べてきたように、ピンチオフ特性は、バッファ層中の残留不純物濃度と密接な関係があるが、もう一点実用的な観点から重要な課題が、結晶材料の微視的な均一性の確保である。云うまでも無く、半導体ウエハ内での巨視的な結晶の均一性は、製造される半導体デバイスの歩留まりに直結する。MOCVD法においては、エピタキシャル結晶の膜厚・組成・不純物濃度といった主要パラメータは、CVD反応炉内のガスの流れと原料の拡散流束・分解反応速度により決定され、CVD技術の発達により今日ではこれらの主要パラメータのウエハ面内での均一性は6インチウエハにおいても $\pm 1\%$ 以内という良好な値を達成している。通常、FET(あるいはp-HEMT)のしきい値電圧は、ゲート電極下の結晶の膜厚・組成・不純物濃度の分布により決定される。一般にマイクロ波領域で用いられるp-HEMT ICのチップサイズは数mm角以下であるが、微視的な均一性とは、上記の巨視的な分布が問題にならないような、このような単一の微細なチップ内において、生じうる、よりミクロな結晶均一性の問題である。

エピタキシャル結晶の膜厚・組成・不純物濃度は通常、数百 $\mu\text{m}$ から数十mmに及ぶ各種評価用プローブあるいは評価用デバイスにより計測される。実際には、これらのパラメータは統計的あるいは非統計的ゆらぎにより幾らかのミクロな分布を持っており、実際に計測されるのはそのプローブ面積内での平均的な値であるため、デバイスの構成とサイズによっては実際のデバイス特性との間に乖離を生じることがある。例えばドーピング不純物は多用される $10^{18}/\text{cm}^3$ 前後でのドーピング濃度の場合、母体結晶原子約4万個に1個の割合で分布するが、実際に一辺10nmの立方体結晶の中に1個ずつ分配されている訳ではなく、一定の統計的な分布をもって結晶内に散布されており、微細化のすすむVLSIでは最終的にはこのような統計的ばらつきによりFET特性のばらつきも支配されると考えられている。これは半導体デバイスにおける極限現象のひとつであるが、現状のp-HEMT ICの場合は、もう少し大きな領域での結晶不完全性を考慮する必要がある。ここではその一例として、p-HEMTのチャネル層を構成するInGaAs結晶層の微視的な結晶モフォロジーについて述べる。

GaAs半導体結晶の表面には最小段差約0.28nm程度の原子ステップ構造が存在し、エピタキシャル成長に際しては、気相を通じて拡散供給される原子が表面拡散の後、ステップサイトに取り込まれることによってステップが前進するいわゆるステップフローモードで結晶成長が進行する。InGaAsにおいては、既に解説<sup>2)</sup>で述べたように、Inの表面拡散長に起因

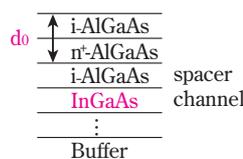
して複数の原子ステップが凝集して高さ数nmに及び巨大なステップを生じることがあり(ステップバンディング現象) GaAsあるいはAlGaAsに比べ著しく平坦性を損なう。またこのようなInGaAs層においては、Inの偏析に起因してInGaAs組成分布についても空間的な不均一が認められる。またこのようなInGaAs層の上にGaAsあるいはAlGaAs層を積層した場合、表面原子ステップ構造は若干の遷移層を経て次第にGaAsあるいはAlGaAs層固有のステップ構造に移行していくが、InGaAs表面の巨大な凹凸は埋めきれず、ステップ進行方向に少しずつずれながらFETにおいてゲートが形成される界面付近まで到達する。このような状態を模式的に示したのがFig. 6であるが、図中の幾つかの矢印で示したポイントにおいては、AlGaAs層、InGaAs層の膜厚が異なることがわかる。



**Fig. 6** The Motion of Macro-Step Flow of AlGaAs/InGaAs Hetero Epitaxial Growth

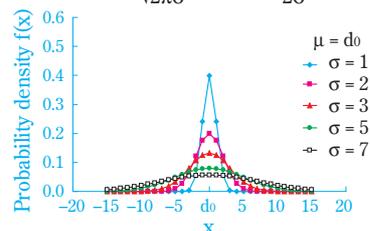
このような結晶にゲートを形成し、p-HEMTを作製した場合、次のような現象が生じる。すなわち、図中矢印Aに示した点においてはAlGaAs(電子供給層)膜厚は小さいため、トランジスタとしてのピンチオフしきい値は+側にシフトする。一方矢印Bの点においてはAlGaAs(電子供給層)膜厚は大きいため、トランジスタとしてのピンチオフしきい値は-側にシフトする。従って、同一のトランジスタにおいて同一電圧をゲートに印加した場合でもその結晶位置によってピンチオフ特性が異なり、同じゲート下電界に対してチャンネル電流の挙動が場所により異なることになる。このような現象をより定量的に取り扱うために、一個のp-HEMTをゲート幅の非常に小さな微細p-HEMTの並列接合された集合体と仮定し、各微小p-HEMTを構成するAlGaAs(電子供給層)膜厚が所定の平均値と標準偏差をもって統計的に分散しているモデルを考えることができる(Fig. 7(a)参照)。Fig. 7(b)はこのようなモデルに基づいて作製した仮想p-HEMTの電流電圧特性を、AlGaAs(電子供給層)膜厚の標準偏差をパラメータとして示したものである。

Device Structure of SH-pHEMT for Simulation



Interface Roughness of the Top Layer Thickness

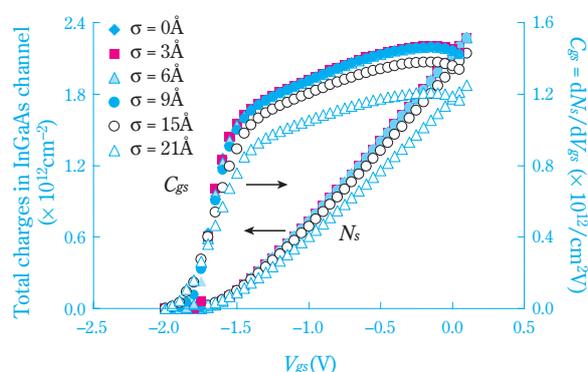
$$f(x, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$



Calculation

- One dimensional Schrödinger's eq. and Poisson's eq.
- Total charges ( $N_s$ ) in InGaAs/AlGaAs well
- Gate voltage ( $V_{gs}$ ) dependence of  $N_s$  → Trans-conductance ( $g_m$ )

(a) Modeling of Microroughness in p-HEMT



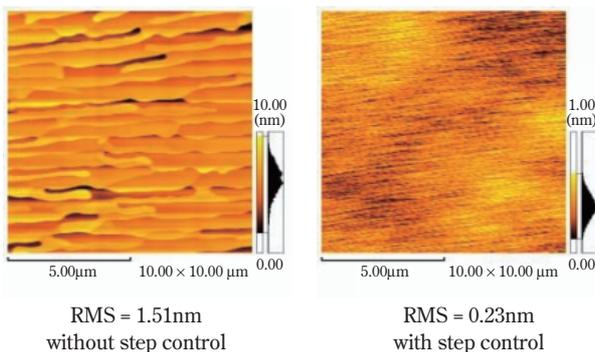
(b) Impact of Microroughness on p-HEMT; Calculation Results

**Fig. 7**

標準偏差の値がゼロの場合、すなわち完全に均一な結晶の場合には、微細p-HEMTの基本特性とそれらの集合したp-HEMTの特性は一致する。しかし、標準偏差が大きくなると共に、しきい値の-側へのずれ、最大電流値の減少、及びゲート電圧値に対する電流値の傾きの低下が顕著になることがわかる。このような状態においては、平均値を基準に設計された結晶の特性と実際に製作されたp-HEMTデバイス特性との相関が崩れ、ピンチオフ特性や電流値等、所定のデバイス特性を得ることが困難になる。これは微視的平坦性の不良なp-HEMTで実際に生じる現象であり、特に結晶面に乱れを生じ易い、物理化学的性質の異なる複数種類の結晶を接合して作製されるヘテロエピタキシャル結晶の微視的モフォロジーの改良は重要な結晶工学的課題である。

一般的に言って、ある一定の結晶成長条件(温度、圧力、ガス種類、原料分圧及びその混合比、等)下では表面ステップ構造に代表される結晶の微視的モフォロジーはその結晶種類・組成に応じて固有の形状を有する。GaAsに対してAlGaAsはAl組成の増加と共に平均表面原子拡散長は減少し、ステップ間隔

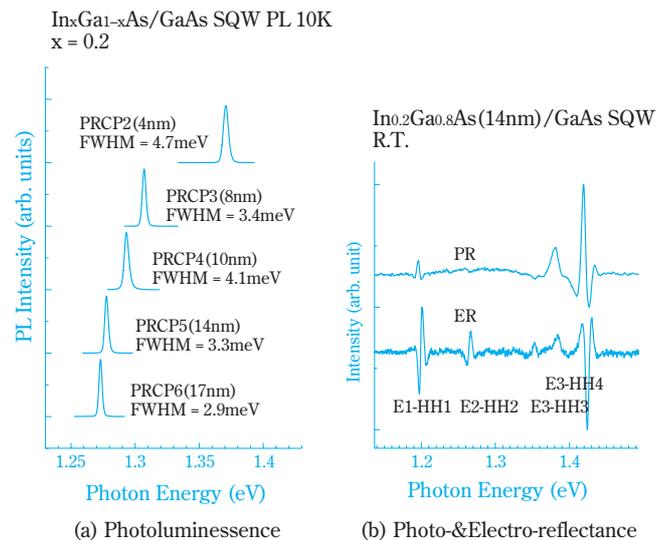
は減少する。一方InGaAsではIn組成の増加と共に平均表面原子拡散長は増加し、ステップ間隔は増大する。また不純物ドーピングによってもステップ形状は変化する。理想的な結晶成長モードは基板GaAs面上に存在するステップ形状と、組成・不純物濃度の異なるエピ結晶成長層のステップ形状を一致させることであるが、下地基板の表面ステップ長に比してエピ成長結晶の表面拡散長が短い場合は、ステップ端とステップ端の間のテラス部において3次元核成長を生じ、一方エピ成長結晶の表面拡散長が長すぎる場合にはステップ同士の凝集を引き起こし、結果的にいずれの場合も3次元的な凹凸が加速される。そのため、p-HEMTに代表されるヘテロエピタキシャル結晶においては、ステップ構造をなるべく近づけるべく、基板の選択やエピ層を構成するAlGaAs層、InGaAs層及びGaAs層の成長条件の最適化と、各結晶層の成長条件を相互に移行させる界面制御技術を幅広く検討する必要がある。Fig. 8はこのようにして検討されたp-HEMT用InGaAsチャンネル層の表面モフォロジーの原子間力顕微鏡像の一例である。



**Fig. 8** AFM Image of The Surface of InGaAs Channel in p-HEMT

一般的な手法による結晶 (Fig. 8左側) に比べ、ステップフローを制御し最適化された結晶 (Fig. 8右側) においては表面凹凸の偏差 (RMS) が0.23nmとなっており、これは (100) 面GaAs表面における原子ステップ高さ (0.283nm) に近い値であることがわかる。このような手法を通じて形成されたGaAs / InGaAs系単量子井戸構造においては、狭い半値幅を有するInGaAs井戸層からの鋭いPL発光が観察され (Fig. 9 (a))、またフォトリフレクタンス / エレクトロリフレクタンス法において明瞭な量子準位間遷移が観察され (Fig. 9 (b))、高品質なInGaAs / GaAsヘテロ接合結晶層が実現されていることがわかる。

このような制御技術を通じて形成されたInGaAs系p-HEMTにおいては、微視的均一性も良好であるため、



**Fig. 9** Optical characteristics of GaAs/InGaAs/GaAs QWs

エピ結晶の設計値と実際のp-HEMTデバイスにおけるしきい値等のデバイスパラメータ等との相関は極めて良好である。またこのような結晶ではIn組成を上げることにより、より高い電子移動度を実現することができ、次に述べるSW用としての挿入損失の低減にも効果的である。

## 2. 挿入損失の低減と高移動度結晶

さてここで話題を変え、SWとして最も重要な課題のひとつである挿入損失とその低減に関する結晶側からのアプローチについて述べる。Fig. 5 (a)において低ドレイン電圧の線形領域におけるドレイン電流の立ち上がり (傾き) の逆数はRon (オン抵抗) と定義され、スイッチとしてのON動作時の挿入損失IL (Insertion Loss) はRonに密接に相関する；

$$IL (\text{挿入損失: dB}) = -20 \log (2R_o / (2R_o + R_{on}))$$

このSWを経由したTx (電力出力部) からの実効効率PAE'は、元のPAの電力効率PAEに対し、下記の相関がある；

$$PAE' = PAE \cdot 10 \exp (-IL/10)$$

PAEの値にもよるが、ILの1dB低下により実効効率PAE'の低下はおよそ10~15%にも及び、PAE'の値はそのままそのワイヤレス端末使用時のバッテリー寿命に直結する。またRx (受信部) に対しては、SWにおける挿入損失が受信部の雑音指数に直接相関し、ILの1dB低下により、その端末の受信可能なカバーエリアが約10%低下する。そのため、SWとして使用

する際のp-HEMTのRonの低下はきわめて重要な課題である。

p-HEMTのRonは、大別すると、ア)ソース/ドレイン電極からエピタキシャル結晶へキャリア注入/取り出しのためのオーミック電極におけるコンタクト抵抗、イ)チャンネルとなるInGaAs量子井戸層における横方向のチャンネル抵抗、及びウ)オーミック電極注入部からチャンネルまでの縦方向の抵抗、の成分に分けられる。結晶製造の観点から、これらの各成分を最小化するため、他の要求特性とのバランスを取りながら結晶組成・濃度・膜厚と種類の異なる結晶のヘテロ接続界面の形成法等を決定していくわけであるが、ここでは他の要求特性とのトレードオフが少なく、かつRonに対する最も影響の大きな因子であるチャンネルInGaAs層における電子移動度の向上について詳しく述べる。

Fig. 5 (a) 中のドレイン電流とドレイン電圧の相関式にあるように、Ronは、図中の低ドレイン電圧領域の線形領域における傾きの逆数で定義され、実質的に；

$$R_{on} = L_g / (\mu_n \cdot C_i \cdot Z)$$

と、表され、同一ゲート寸法 ( $L_g$ (ゲート長) ×  $Z$ (ゲート巾)) 条件では  $C_i$ (ゲート容量) と  $\mu_n$ (電子移動度) に反比例する。 $C_i$ はp-HEMTやMOSFETの場合、チャンネル層に誘起される二次元電子密度に比例し、これも高いほうがRonに関しては有利であるが、

ON・OFFに伴うゲート充放電容量も増加する結果、消費電力の増大を招くため、他特性との関連で最も好ましいのは電子移動度の増加である。

電子移動度は、チャンネル構成材料の電子有効質量と、チャンネル走行の際に受ける散乱要因により決まる。散乱要因としては結晶格子の熱振動(フォノン)による散乱、混晶の場合に存在する構成元素のランダムな分布による混晶散乱、等の材料により決まる要因と、不純物散乱、既述の界面での微視的な凹凸による散乱、等、結晶成長技術やエピタキシャル層設計により制御可能な要因がある。p-HEMTにおいてはチャンネル材料としてInGaAsを用いており、通常のHEMTのGaAsチャンネルに比較すると、電子有効質量が小さい、すなわち本質的に移動度が高いことが期待されること、また電子供給層となるn型AlGaAs層との伝導帯下端のエネルギー差が大きいため、チャンネルを構成する量子井戸が深くなる結果、チャンネル電子が効果的に閉じ込められ、n型AlGaAs層に高密度に存在するイオン化ドナーによる不純物散乱を受けにくいことが特徴である。実際、後者の効果は量子力学的な計算によっても確認できる。Fig. 10は、標準的な選択ドープInGaAsチャンネル内における電子分布のチャンネル厚さ・InGaAs組成との関係を示しているが、In組成の増加と共にAlGaAs側にわずかに生じる電子分布の“裾”が小さくなり、より効果的に電子が閉じ込められていることがわかる。さらにこの時の波動関数の形状を調べると、基底準位では概ねチャンネル内に閉じ込められている波動関数が、第

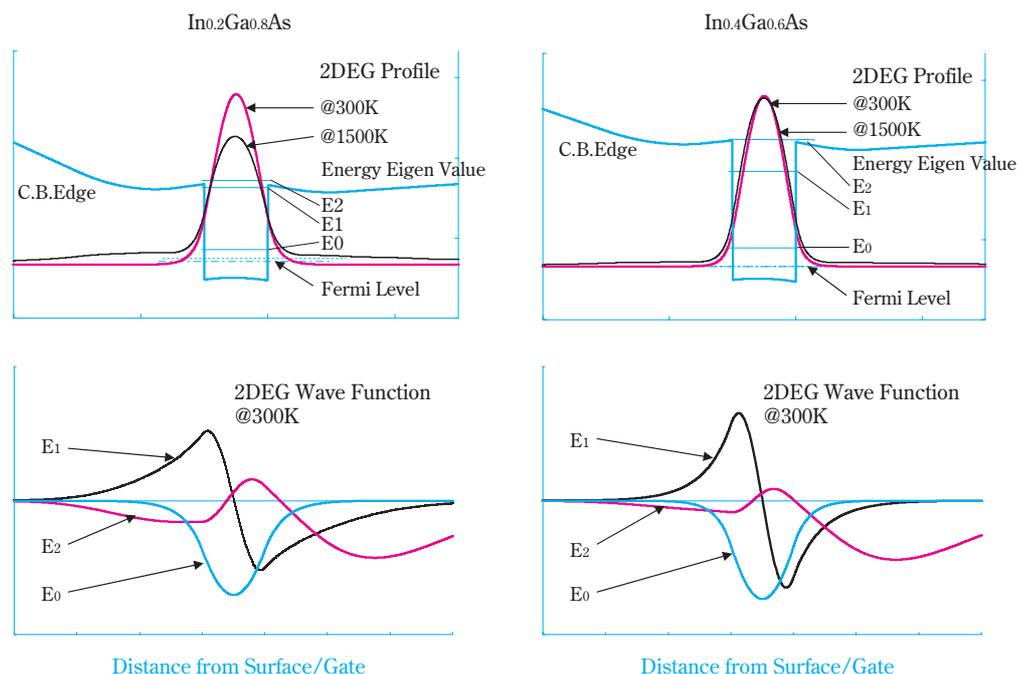


Fig. 10 The Spatial Distribution of 2DEG Density and Wavefunction in p-HEMT

一励起準位、第二励起準位と上がるに連れ、AlGaAs側に拡がり易い状況がわかる。Fig. 10における電子分布は室温熱平衡状態における値であるが、実際のチャンネル内電子は、トランジスター内電界による加速のため、高い励起準位に上がりながら伝導すると考えられ、より高次の励起電子を効果的に閉じ込めることができるInGaAsチャンネル、特に高In濃度チャンネルの優位性を示唆している。

また実際のp-HEMT用結晶においては、電子供給層に対しわずかに沁み込む電子に対するイオン化ドナー散乱による移動度低下を避けるため、数nmのノンドーブ Spacer 層を入れることが一般的であるが、高InGaAsチャンネル結晶においては、電子沁み出しが小さいため、Spacer層膜厚を薄く、またより高濃度な電子供給層ドーピングが可能となる。このことは、より効率的にチャンネル内2次元電子濃度を上げることができることに相当し、p-HEMT設計においては、トランジスターしきい値電圧を一定に保ちつつ、最大電流値あるいはゲート耐圧を向上するために効果的である。

そこで、既述のような表面ステップ構造を制御しながらエピタキシャル成長されたInGaAs結晶量子井戸系において実際に選択ドーピング構造を組み合わせた時の移動度特性を調べてみた。ドーピングに際しては、InGaAs結晶層の上下にSiドーブn型AlGaAs結晶を配したダブルヘテロ型構造としており、 $2.2 \sim 2.4 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ という高い2次元電子密度が得られるのが特徴である。チャンネルとして用いる歪InGaAs層の組成を変化させた時の室温における電子移動度をFig. 11に示す。

Fig. 11中の印は、InGaAs層成長時のステップ制御を行わず、数nmに及ぶステップバンチングが生じている従来の結晶でのデータで、In組成の増大と共に移動度の低下が認められる。一方、印はステップ制御を行い、チャンネル界面付近の結晶凹凸が0.3nm以下に抑制され、フォトリフレクタンス計測においてFig. 9に示すような明瞭な量子井戸構造とGaAsよりも小さな有効質量が確認されたQW成長と等価な成長条件下で成長された結晶に基づくデータである。ステップ制御結晶ではIn組成の増大と共に移動度は増大し、In組成0.41において $9680 \text{ cm}^2 / \text{Vsec}$ に達している。一般にInGaAsのような混晶においては、通常の不純物散乱やフォノン散乱に加え、III族側元素(この場合はInとGa)のランダムな配置による混晶散乱の影響による移動度の低下と、有効質量の低下による移動度の向上が同時に生じるため、実際に観測される移動度はやや複雑な挙動を取るが、Fig. 11のデータにおいては、少なくともIn組成が0.3以上ではGaAsの移動度を明らかに上回る高い移動度が観測さ

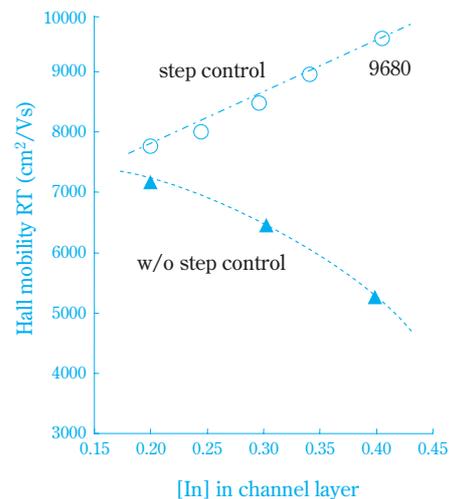


Fig. 11 Electron Mobility of 2DEG in Selective-doped DH-AlGaAs/InGaAs

れている。特にIn組成0.41における上記移動度は、筆者らの知る限り、これまで室温で観測されたGaAs基板上GaAs及び歪InGaAsチャンネルでのいかなる2次元電子移動度報告値よりも高い値である。このことは、歪QW構造においても実際にInGaAsにおける電子有効質量が小さいというエレクトロリフレクタンスによる計測結果を裏付けるものであると共に、GaAsという工業的に広く用いられる基板上において、従来のp-HEMTデバイスプロセス技術により、高価なInP基板格子整合InGaAs系に近い特性が得られる、という点でも実用上大きな意義を持つものである。

### 3. 歪み特性と線形性の課題と改良

最後にスイッチとして要求される歪み特性について若干触れておく。送信部においてパワーアンプの増幅特性は線形であることが理想であるが、実際には、特に高効率な動作が可能な高出力部分で高次高調波の発生により、線形性が損なわれる。PAでは既に各種の歪補正技術により線形性は相当の改良が図られているが、信号がSWを通過する際、当該SWを構成するトランジスターを含む回路の線形性が悪いと同様な歪み問題が生じる。また例えばWCDMA方式においては、周波数の異なる信号間での相互変調歪みと呼ばれる効果により、送信側Txと受信側Rx間でSWを介して周波数の異なる信号の相互干渉が生じる。いずれも、例えば当該端末の通信限界エリア付近において、送信エネルギーが大きくなり、また受信エネルギーが小さくなるような場合に、他端末の信号との間で干渉を生じさせ、接続上の問題を生じるため、その歪み量に対しては厳しい規格が設けられている。

SWにおける歪特性は、OFF側FETにおいては、残留容量が、当該FETに印加される電圧に対して一定ではなく、僅かに電圧依存性を有するためその残留容量を介した高周波電力の漏洩を引き起こし非線形性効果発生要因となっている。特に多バンド/多モード対応の多機能SWではON状態のFETは一個であるが、他のFETは全てOFF状態にあり、多くのFET残留容量が並列に接続・合成されるため、その影響は小さくない。この時の残留容量及びその電圧依存性は、主にゲート部に近接する半導体層のドーピングに伴う空間電荷密度とその分布に依存していると考えられ、デバイスで実際に採用されている形状並びに回路設計の影響が大きい。結晶側でもデバイス構造に対し、関連残留容量を数値計算により算出し、印加電圧依存性を最小にするように細かく結晶の膜厚・組成及び不純物プロファイルを調整することで、ある程度の改良が可能である。

一方、ON側FETにおいては、低電界での印加電圧に対する電流値の線形性が、重要な指標である。GaAsにおいては従来型PINスイッチに比べ実は線形性は必ずしも良くない。GaAsにおける広範囲な電界強度に対する電子速度の依存性を示したものがFig. 12である。

Fig. 12(左図)の電子速度曲線の一次微係数(点線)が移動度に相当し、GaAsにおける低電界での電子速度の立ち上がりの早さは高い移動度に由来するものである。しかし、GaAsにおいては急激に電子速度が立ち上がる一方で、ある電界側でピークをむかえた後急速に低下する。これはGaAsのバンド構造(Fig. 12右図)と密接に関連し、通常 帯に位置する有効質量の小さな高移動度電子が電界加速により高エネルギー状態に移行すると共にフォノンとの散乱を介し、 帯の約0.29eV上方に位置する、状態密度と有効質量が大きく移動度の低いL帯への遷移が生じる結果である。このようなバンド構造に基づく非線形性は半導体の種類によって様相は異なり、特に 帯とL帯とのエネルギー差は重要な因子と考えられて

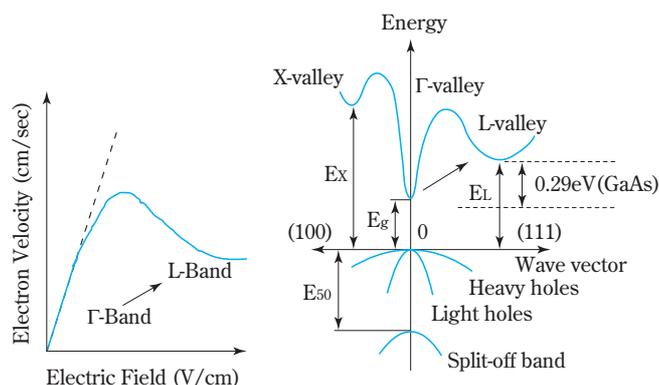


Fig. 12 Band Structure and Non-Linear Electron velocity at High Electric Field

いる。Table 1に主要な半導体の物理パラメータを要約しておく。

InAsにおいては 帯とL帯エネルギー差は0.78eVと大きく、GaAsに比べ大きい。InGaAsについてもその線形補完により L帯エネルギー差は増大すると考えられるため、特に前項で示したような高In組成チャネル構造においては、L帯への遷移レートは相対的に低下するものと期待されるが、チャネルIn組成とON側FET線形性との実際の相関については今後の検証課題となっている。

## おわりに

最近の携帯電話を中心とするワイヤレス通信機器の発達により利用の増えつつあるp-HEMTスイッチとそれに用いるエピタキシャルウエハの最近の技術について概要を述べてきた。技術的には性能のさらなる向上及びチップサイズの縮小のため、オン抵抗のさらなる低減努力と歪み特性の改良が必要であるが、その優れた基本特性と集積回路としての使い易さにより今後ともp-HEMTスイッチICの市場は伸びていくものと期待される。また本稿では触れなかったが、LNAあるいはPAとしてもp-HEMTは優れたが

Table 1 Electron and hole mobility and other typical physical parameters of various semiconductors

	Si	Ge	GaAs	InGaAs(In=0.5)	InAs	InP	InSb
Electron Mobility@RT	1,500	3,900	8,500	11,000	33,000	6,000	80,000
Electron effective mass	0.98(X)	0.082(L)	0.065	0.045	0.023	0.077	0.0135
Hole Mobility@RT	450	1,900	420	-	460	150	1,700
Hole effective mass	0.16(lh)	0.04(lh)	0.082(lh)	0.053(lh)	0.024(lh)	0.12(lh)	0.016(lh)
	0.49(hh)	0.28(hh)	0.45(hh)	0.43(hh)	0.41(hh)	0.56(hh)	0.438(hh)
Energy Gap(eV)@RT	1.12(indirect)	0.66(indirect)	1.42	0.89	0.36	1.35	0.18
$\Delta E_{\Gamma-L}$ (eV) of conduction band	-	-	0.29	0.54	0.78	0.50	1.67

Si, Ge : Ref.13), GaAs, InAs, InP, and InSb : Ref.14)

InGaAs(In=0.50) : electron mobility : experimental data, other parameters : interpolated from GaAs and InAs

テンシャルを有しており、これらのフロントエンド部を構成する他の主要部品としてもp-HEMTの今後の発展を期待したい。

## 引用文献

- 1) 安藤 嘉泰, “RF Devices/Modules For Cellular 2006-2007”, 有限会社ナビアン (2007), p.122 (Fig. 1) 及び p.74 (Fig. 2).
- 2) 秦 雅彦, 福原 昇, 松田 芳信, 前田 尚良, 住友化学, 1994-I, 34 (1994).
- 3) 秦 雅彦, 福原 昇, 笹島 裕一, 善甫 康成, 住友化学, 2000-I, 10 (2000).
- 4) M.Hata, H.Takata, T.Yako, N.Fukuhara, T.Maeda and Y.Uemura, *J.Crystal Growth*, **124**, 427 (1992).
- 5) M.Hata, N.Fukuhara, Y.Zempo, M.Isemura, T.Yako and T.Maeda, *J.Crystal Growth*, **93**, 543 (1988).
- 6) 住友化学(株), 特開平02-201918 (1990).
- 7) J.Schneider, B.Dishler, H.Seelewind, M.Mooney, J.Lagowski, M.Matsui, D.R.Beard and R.C.Newman, *Appl.Phys.Letters*, **54**, 1442 (1989).
- 8) Y.Sasajima, N.Fukuhara, M.Hata, T.Maeda and H.Okushi, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **483**, 425 (1998).
- 9) H.Terao and H.Sunakawa, *J.Crystal Growth*, **68**, 157 (1984).
- 10) C.L.Chen, F.W.Smith, A.R.Calawa, L.J.Mahoney and M.J.Manfra, *IEEE Trans.Electron Devices*, **36**, 1546 (1989).
- 11) 住友化学(株), 特開平04-328822 (1992).
- 12) 住友化学(株), 特開平07-006957 (1995).
- 13) S.M.Sze, “Semiconductor Devices”, 2<sup>nd</sup>. Edition, Murray Hill (1981).
- 14) 生駒 俊明, “最新化合物半導体ハンドブック”, サイエンスフォーラム (1989).

## PROFILE



**秦 雅彦**  
*Masahiko HATA*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
研究グループマネージャー



**長田 剛規**  
*Takenori OSADA*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主席研究員  
(現職: 住化エレクトロニックマテリアルズ)



**井上 孝行**  
*Takayuki INOUE*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主席研究員



**秦 淳也**  
*Junya HADA*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主任研究員  
(現職: 半導体・表示材料事業部)



**福原 昇**  
*Noboru FUKUHARA*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主席研究員



**栗田 靖之**  
*Yasuyuki KURITA*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主席研究員  
農学博士



**中野 強**  
*Tsuyoshi NAKANO*  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主席研究員

# ポリプロピレン発泡シート スミセラー®を用いた新しい 成形加工技術・製品の開発

住友化学(株) 樹脂開発センター  
南部 仁成  
広田 知生  
魚谷 晃  
住化プラステック(株)  
大村 吉典  
住化プラステック栃木(株)  
坂本 昭宣

## Development of Novel Polypropylene Foaming/Molding Technologies and Products for Sumiceller®

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Plastics Technical Center  
Jinsho NAMBU  
Tomoo HIROTA  
Akira UOTANI  
Sumika Plastech Co., Ltd.  
Yoshinori OOMURA  
Sumika Plastech Tochigi Co., Ltd.  
Akinobu SAKAMOTO

Plastic foaming products (polystyrene, polyethylene and polypropylene) are used in various fields in items such as food-packaging materials, distribution packaging materials, automobile parts and construction materials. Each product has its own characteristics such as light weight, flexibility (cushioning properties), heat insulation properties and sound absorption properties, which depend on factors such as the resin properties and foaming processes in each application field.

In automotive parts applications in particular, polypropylene foaming technologies and products are becoming the center of attention from the points of view of weight reduction and recyclability.

In this paper, we review the novel polypropylene foaming/molding technologies and products for Sumiceller®, and give our consideration to the requirement of weight reduction for automobile parts.

### はじめに

樹脂の発泡成形加工は、工業化技術として、1959年にDow Chemical社において発泡ポリスチレン、発泡ポリエチレンの生産が開始され、その後熱可塑性樹脂から熱硬化性樹脂にいたるまで種々の発泡成形加工技術・製品の開発がなされてきた。

樹脂発泡製品の市場を概観すると、樹脂の特性や成形加工プロセスに由来する発泡倍率やセル径・形状などの特徴を活かして、軽量性、柔軟性(緩衝性)、断熱性、吸音性などの機能を有する様々な樹脂加工製品が、食品容器、梱包・包装資材、自動車部品、建築資材など幅広い分野において採用されており、市場規模としては2005年で6,300億円程度とされている。

当社は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンを発泡製品用の原料樹脂として市場に供給する一方、当社独自の材料設計技術と成形加工技術を組合せたポリプロピレン押出発泡シート スミセラー®を1990年に上市し、1997年に住化プラステック(株)に事業譲渡した。

著者らはスミセラー®上市以降、市場・顧客の要望に応えるために品質改良検討や高付加価値製品の開発、さらには新規用途の開拓を進めてきた。同時に、ポリプロピレン押出発泡成形に関わる多くの要素技術(触媒・材料設計、重合プロセス、成形加工装置、成形加工方法など)を多面的かつ複合的に蓄積してきた。特に、真空成形加工などの低圧成形加工技術を高度化・複合化した新しい成形加工技術は、スミセラー®の付加価値を高めるとともに、ポリプロピレ

ン押出発泡シートの新規用途開拓の扉を開き、軽量化と高剛性・高耐熱性を両立させた高機能自動車部品を開発する推進力となった。

本稿では、独自の材料技術と成形加工技術とを組合せて開発されたポリプロピレン押出発泡シート スミセラー®の特徴を概説するとともに、新しい成形加工技術による新しい加工製品開発の取り組みについて紹介する。さらには自動車部品の軽量化ニーズに対する樹脂発泡技術・製品開発の考え方についても触れてみたい。

## 発泡成形技術について

### 1. 技術分類

元来樹脂の発泡成形とは、樹脂材料中でガスを発生させ、その空隙（泡）を目的の形態・大きさにおいて固定化して発泡体（フォーム）となすものである。ここでは、発泡ガスの発生源と発泡工程における樹脂材料の状態について発泡成形技術を分類した（Table 1）。

**Table 1** Classification of expansion processing technologies

Expansion agent	State of material under foaming process			
	liquid	melted	solid	
Chemical	—	Injection/Extrusion foaming		
	CFC (Polyurethane)	Polymerization foaming	Extrusion foaming	Beads foaming
Hydrocarbon		—	Injection/Extrusion foaming	
Physical	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	—	Injection/Extrusion foaming	

発泡成形におけるガスの発生方法や発生物質により、化学反応によりガスを発生させる「化学発泡法」、揮発性物質を樹脂材料に溶かして発泡ガスとする広義の「物理発泡法」などに分類される。

「化学発泡法」に用いられる化合物としては、アジカルボンアミド（ADCA）のような有機系発泡剤と、炭酸水素ナトリウムのような無機系発泡剤がある。また「物理発泡法」に用いられる揮発性物質としては、技術開発された時代順に、フロンガス、炭化水素系有機溶媒、二酸化炭素または窒素が挙げられる。フロンガスや炭化水素系有機溶媒は、一般的に揮発（気化・蒸発）時の潜熱が高い故に、熔融可塑化状態にある樹脂の温度を効果的に下げ空隙（泡）壁を速やかに固定するため、30倍もの高発泡倍率の製品を安定的に得ることができるという特徴を有している。

一方、二酸化炭素や窒素は、(i) 毒性がないこと、(ii) 比較的低温で臨界状態となる（二酸化炭素：臨界温度 = 31.0、臨界圧力 = 72.9atm、窒素：臨界温度 = -147、臨界圧力 = 33.5atm）、(iii) 比較的樹脂材料への溶解度が高いなどの特徴から、地球環境に優しい「揮発性物質」として近年積極的な検討が進められている。なお、押出発泡成形には主として二酸化炭素が、射出発泡成形には主に窒素が各々適用されている。また二酸化炭素の溶解によってポリマーのガラス転移点が低下することが知られていることから、押出発泡成形における二酸化炭素の適用は、単なるガス発生源ではなく、系の粘度低下を伴う成形加工性の改良効果を奏する手法であると考えられている<sup>1), 2)</sup>。

これら「揮発性物質」変遷の背景には、モントリオール議定書（オゾン層を破壊する物質に関する規制、1989年発効）、改正大気汚染防止法（揮発性有機化合物規制、2004年改正）、京都議定書（地球温暖化の原因となる温室効果ガス削減に関する規定、2005年発効）に代表される、地球環境に配慮し世界の持続的成長・発展を指向する、新しい社会ニーズの高まり（新しい価値観の醸成）がある。

また発泡成形時の材料状態により、熔融状態で発泡させる「熔融発泡成形法」、固相状態で発泡させる「固相発泡法」、さらには液状材料を注型時に発泡させる「注型発泡法」などに分類される。また、「熔融発泡成形」は、「化学架橋法」、「電子線架橋法」などの「架橋発泡成形法」と、押出発泡成形のような「非架橋発泡成形法」とに大別される。なお本稿で紹介するスミセラー®は、非架橋型押出発泡成形法に分類される。

### 2. ポリプロピレンの発泡成形について

ポリプロピレンは低コストかつ耐熱性、耐薬品性、軽量性、リサイクル性などに優れた環境に優しい材料として幅広い用途分野に適用されている成長率の高い汎用樹脂である。またポリプロピレン発泡製品には、(i) 低発泡品（発泡倍率5倍以下、非架橋/連続プロセス）、(ii) 高発泡品（発泡倍率5倍以上）、(iii) ビーズ発泡品（発泡倍率15～45倍、非架橋/バッチプロセス）があり、スミセラー®のような非架橋/連続プロセスによる発泡製品はリサイクル性や生産性に優れていることから、今後の成長が期待されている。

しかしながら、ポリプロピレンは結晶性樹脂であるが故に、融解温度近傍において急激な粘度変化を生じ、発生したガスを空隙（泡）として効率的に固定することができないため、発泡倍率、独立気泡率の点で発泡成形性に劣っている。これを克服するために、ポリプロピレンの熔融張力を向上させてガスの保持力を高めることが有効であるとの考えから、

伸長流動時の歪み硬化性に着目した材料提案がなされている。具体的には、(i) 分子量分布を広くする、(ii) 電子線照射などにより長鎖分岐を生成させる、(iii) 溶融張力が高い他の樹脂（超高分子量材料）と複合化するなどの方法が提案されている<sup>3)–6)</sup>。

ポリマーブレンドや多段階重合による分子量分布制御の検討は歴史が古く、ポリプロピレンシートの真空成形性改良（ドロダウ抑制）として実績も豊富である。

近年では、日本ポリプロ(株)からニューフォーマー® (Reactor-made HMSPP) という新しい高溶融張力PPが上市されている。ニューフォーマー®は、溶融張力の高さや伸長変形における高い歪み硬化性といった特徴に加えて、リサイクル（繰返し混練）時のMFR低下が少ない点が従来型のHMS-PPに比べて優れているとされている<sup>7)</sup>。

ポリプロピレン材料の特徴を最大限に活かして、省エネルギーや省資源などの環境対応を進めていく上で、低コストな触媒・重合プロセスの開発や成形加工性やリサイクル適性に優れた材料の開発が必要である。そのためには、溶融張力や歪み硬化性に着目したポリプロピレン材料の成形加工性改良検討が重要である。

### 3. ポリプロピレン押出发泡シート スミセラー®について

スミセラー®は当社独自の触媒材料設計と重合プロセスによって開発されたポリプロピレン材料と、独自の発泡成形技術とを組合せて開発された、ポリプロピレン押出发泡シートである。

スミセラー®は主に床・壁面の養生に用いられる1.3倍発泡品と、箱・仕切り・緩衝材等に用いられる3.0倍発泡品を基本グレードとしてラインナップしているほか、機能性フィルムや不織布などの機能性材料と積層した特殊グレードを有しており、物流・包装資材、看板・表示材料、自動車部品など幅広い分野で使用されている。著者らは、表面改質や意匠性付与を目的とした異種材料との積層・複合化を新しい用途分野に向けての重要な要素技術と位置付け、積極的な技術開発を行っている。

Fig. 1はスミセラー®と一般PP発泡シート品の断面写真である。なお各製品のスペックは、発泡倍率=3倍、厚み=3.0mmと一定であるが、セルの大きさ（セル壁の厚み）が決定的に異なっていることが判る。参考までに単位断面積当りのセル数を計測すると、スミセラー®と一般品との間には、10~100倍もの差があることが判っている。このようなセル径の差異は、用いる樹脂の溶融特性や発泡方法（発泡剤、プロセス）によって生じていると考えられるが、スミ

セラー®の均一かつ微細なセルは発泡シートとしての品質に留まらず、次項で述べる新しい成形加工方法においても大きなアドバンテージを有している。

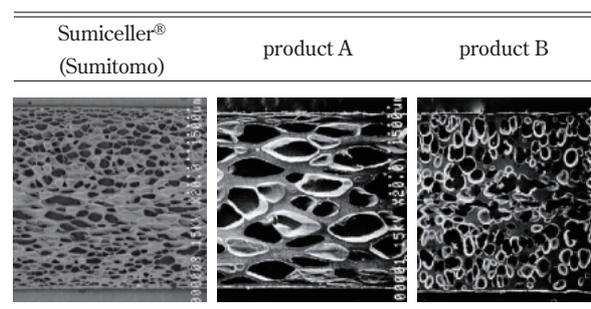


Fig. 1 Cross section of PP foam product

Fig. 2はスミセラー®と一般PP発泡シート品との関係を、製品厚みと発泡倍率との関係で整理したものである。これまでは、3倍発泡、2~5mm厚み品をコアに物流・包装資材分野に注力しており、3倍を超える高発泡倍率領域や10mmを超える高厚み領域には参入してこなかった。著者らは、スミセラー®の優れたセル品質を強みとして展開すべく、技術開発戦略と市場開発戦略を策定した。

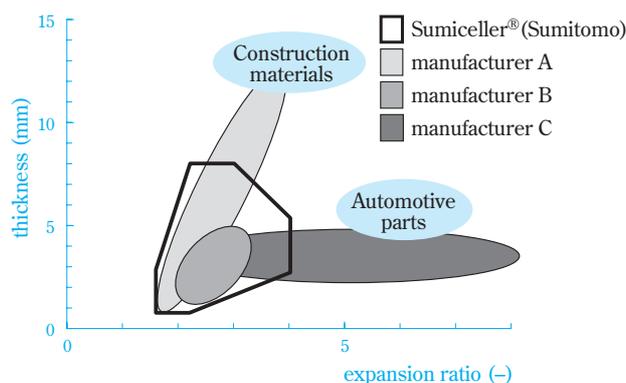


Fig. 2 Product coverage of Sumiceller® (Target areas and applications)

現在、自動車分野拡大を目的とした高発泡倍率領域や、建材分野を想定した高厚み領域をターゲットに設定し、新しい成形加工技術による新しい発泡製品グレードの開発を進めているところである。

### 新しい成形加工技術による新しい加工製品開発

#### 1. BM（バックモールドング）技術

当社は、SPM（住友プレスモールドング）工法の開発を源に、自動車部品の低圧成形加工技術の開

発を進めている。また自動車部品の軽量化を目的に、各種の発泡成形技術の開発を行っている。

射出発泡技術は既に多くの自動車部品において採用されており、技術の深化が進んでいる。現状、金型クリアランスを発泡工程に連動させて制御するコアバックと呼ばれる手法では、発泡倍率が2~3倍である。発泡倍率に注目すると、押出發泡シートの方が軽量化率に優れている。またコアバック方式では、金型投影面内における発泡倍率は比較的精密に制御できるが、金型投影面に対して垂直な面（製品においては縦壁部と呼ばれる）では発泡倍率を稼ぐことができない。この点においても、押出發泡シートを真空成形して得られる成形体では、製品部位によらず安定した発泡倍率が維持できるため有利である。

逆に、押出發泡シートの真空成形では、形状を与えることはできるものの、射出成形のようにリブ（補強部品）やクリップ座（組立・取り付け用の部品）を一体成形することができない。これは自動車部品の成形技術として重要な課題である。

BM技術は、このような課題をクリアして自動車部品の軽量化と高機能化を高度に両立させることを目的に、真空成形技術を応用して開発された、当社独自の低圧成形加工技術である。

自動車部品を低圧成形加工で製造することは、金型や成形機などの設備投資金額を抑制するだけでなく、大型部品を低歪みで成形できる。また不織布やファブリック材さらにはTPO（ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー）/PPF（PP電子線架橋発泡シート）積層体などの表皮材を型内貼合成形する際に、表皮材に与えるダメージ（不織布やファブリック材の毛倒れ、PPFの潰れ）を抑制して意匠性を高め得るというメリットを有している。特に自動車内装部品の中でも乗員の目に触れる機会の多いドアやインパネ周りの部品は、外観に対する要求水準が高い。

著者らは、これら要請に応えるために成形加工技術の深化・高度化を進めてきた結果、真空成形と射出成形とを一連のプロセスに統合・複合化したBM技術を完成した<sup>8)</sup>。

Fig. 3にBMプロセスの流れを示す。まず、加熱工程で所定の温度に加熱され軟化したスミセラー®を、雌雄一對の金型間に挟持し真空吸引して賦型する。（この図は雌引き真空成形のケースを示しており、意匠面であるキャビティ型面から真空吸引している。またコア型は真空吸引をサポートするプラグアシストとして作用している。）次いで、真空成形により賦型されたスミセラー®に対して、意匠面の反対（コア型）側から可塑化した樹脂を供給してリブやクリップ座などの機能部品を一体成形するものである。

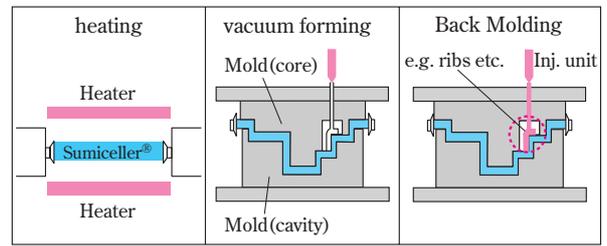


Fig. 3 Back Molding Process (Combination of vacuum forming and injection molding)

Fig. 4はBM成形により得られたドアパネル（裏側）の写真である。真空成形によりドア形状に賦型されたスミセラー®表面に、リブおよびクリップ座が一体成形され接合している。この例では、アームレスト（肘掛）部位のような強度を必要とする部位に選択的にリブを形成して、ドア部品としての機能を高めることができることを示している。

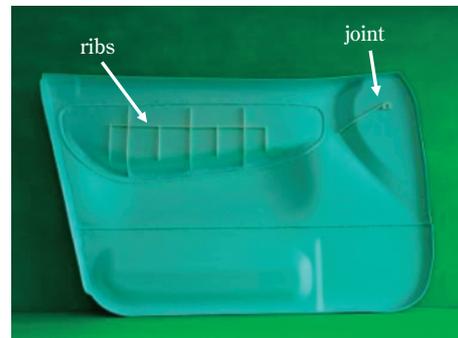


Fig. 4 Back side of door panel by Back Molding Process

ソリッドの射出成形体表面やソリッドの押出シートの真空成形体表面に対して可塑化した樹脂を加圧供給して一体化することは比較的容易であるが、発泡シート表面に対しては圧縮や膨張などの変形を生じないように、可塑化樹脂を供給する際の圧力を精密に制御する必要がある。

すなわち、過度の圧力を加えると、金型解放後に発泡シート（スミセラー®）の圧縮が開放され意匠面に凸の変形が生じる。一方圧力が不足すると、リブの結晶化による体積収縮が目立ち意匠面に凹の変形が生じる（Fig. 5）。

また、成形加工時の圧力制御について指針を得るべく、可塑化供給される樹脂の温度を170、スミセラー®の表面温度を60と想定して、170に加熱した治具を60に加熱したスミセラー®表面に10秒間、所定の圧力で印加した後のスミセラー®の表面凹凸量を計測した結果、3MPa以下の圧力であれば、凸の変

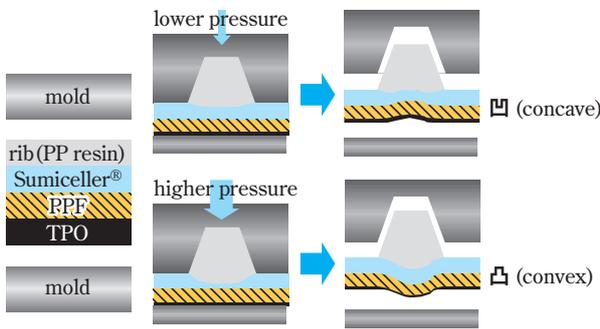


Fig. 5 Unevenness of surface depends on molding pressure

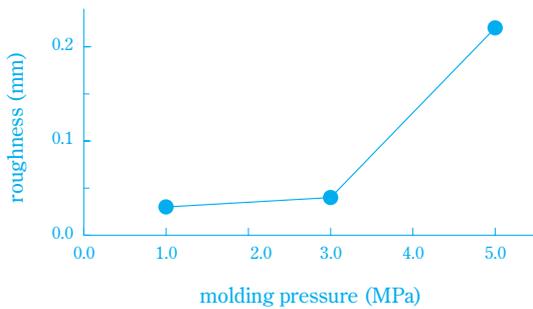


Fig. 6 Roughness (convex) vs. molding pressure

形量が0.05mm未満であり目視では判別できない程度の微小な変形量に抑制できることを確認している (Fig. 6)

流路長の異なる複数の流路を一点ゲートで成形した場合、短流路においては圧力過剰による凸の変形が、長流路においては凹の変形が同時に発生することが判っている。よって、流路をあまり長くせずに均一化することが、スミセラー®へのダメージが低減され部品の接合も安定化する点で有効であると考えている。また、可塑化した樹脂の供給圧力を段階的に制御することで、意匠面の外観や製品の強度を損なうことなく高品質な成形品を得ることができる。

さらには、多点ゲートやバルブゲート (開閉タイミングの個別制御が可能) などの一般的な射出成形技術を適用したり、キャビティ型面からの真空吸引に加えて、コア型面からの圧空ブローを組合せた、真空/圧空成形を採用したりすることも可能である。

このようにBM技術は、コアとなる要素技術と課題解決のためのオプション的な周辺技術とからなる一連の技術群を構成している。当社はこれら技術群を住化プラスチック(株)を通じて成形加工メーカーにライセンス供与し技術の普及を推進するとともに、スミセラー® 拡販のカードとして魅力が増すよう、引続き技術のブラッシュアップを心がけていきたいと考えている。

## 2. FEM (フォーム・エクспанシブ・モールドイング) 技術

当社は、以前、スーパー・マーケットやコンビニエンス・ストアで肉・魚・惣菜類の包装に用いられているトレイやカップラーメンに用いられる井をターゲットとした食品包装容器用ポリプロピレン押出発泡シートの開発を行っていた。また、発泡シートの高付加価値化を目的に、各種容器類の真空成形加工の検討も併行して行っていた。

発泡シートを真空成形する際のポイントは、製品肉厚の均一化と独立気泡率の維持である。一般的に井のような深絞り (延伸倍率が高い) 成形においては、局部的な薄肉部が発生したり独立気泡率が低下したりする課題があった。これに対しては、雌雄一対の金型を用いて、両方の金型面から真空吸引することにより、引き落としの強い部位の薄肉化を抑制する技術を開発した。

Fig. 7は、同じ井形状における従来技術 (片面真空吸引) と改良技術 (両面真空吸引) との真空成形品断面の比較である。従来技術による成形品断面は、引落としの強いコーナー部において局部的な薄肉化が見られる一方、改良技術による成形品断面は従来技術の成形品比、肉厚が2倍 (発泡倍率もイニシャルシートの2倍) となっており、肉厚も均一である。

著者らは、両面真空吸引によって肉厚の倍化と発泡倍率の倍化が精度良く達成されている点に着目し、両面真空吸引により発泡シートを厚み方向に選択的に膨張させる成形加工技術を考案し、これをFEM (Foam Expansive Molding) と呼ぶこととした。

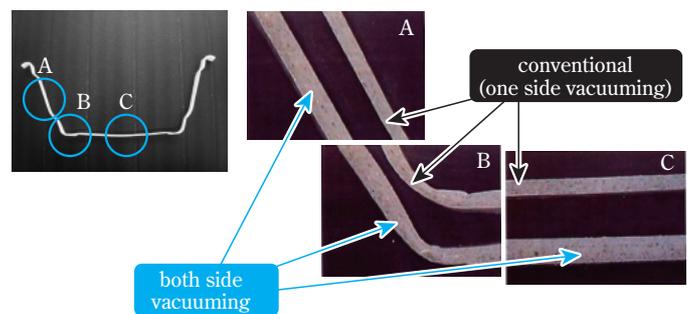
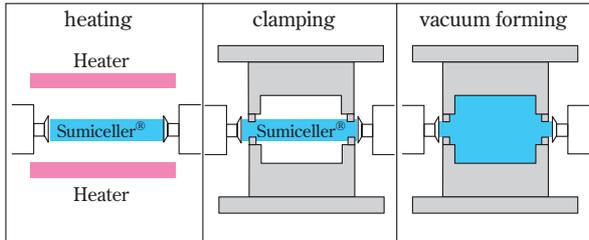


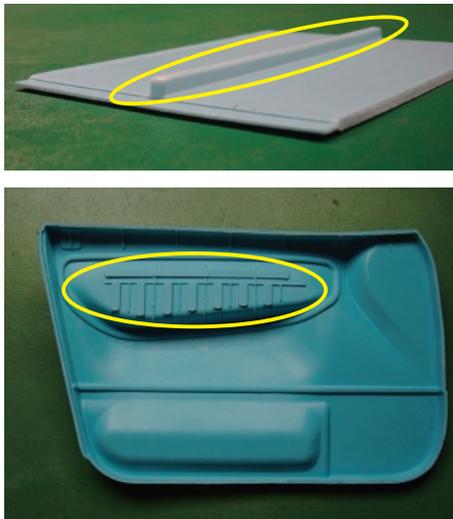
Fig. 7 Cross section of vacuum formed product (noodle bowl)

Fig. 8にFEMプロセスの流れを示す。まず、加熱工程で所定の温度に加熱され軟化したスミセラー®を、雌雄一対の金型間に挟持する。次いで、雌雄両面から真空吸引することにより形状賦型と膨張成形 (高発泡倍率化、高厚み化) を同時に行うものである。

なお真空吸引のプロセスと連動して金型クリアランスを操作（増加）させることにより、一層の高発泡倍率化と高厚み化を進めることも可能である。さらには、部分的に金型クリアランスを操作（増加）させることにより、成形品の特定の部位を選択的に高発泡倍率化、高厚み化させることも可能である（Fig. 9）。



**Fig. 8** Foam Expansive Molding Process (Both side vacuum forming)



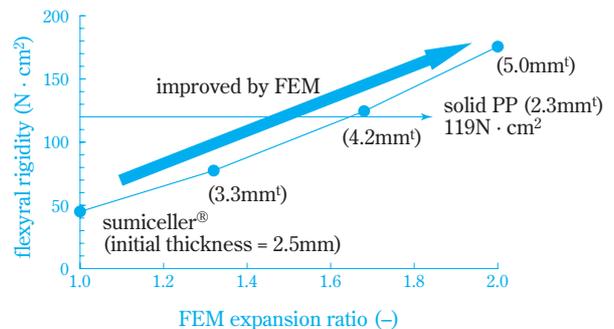
**Fig. 9** FEM products (partial FEM)

Fig. 1で説明した通り、スミセラー®は発泡セル径が非常に微細で均一である特徴を有している。このセル品質は、FEM技術においても重要な特性であり、FEM時のセルの変形（厚み方向への膨張）を容易にしていると考えている。また、スミセラー®において最適に設計されたスキン層の存在が、厚み方向への選択的な膨張変形を効果的に制御していると考えている。

高発泡倍率かつ高厚みの製品を効率的に得る成形方法は、自動車部品における軽量化と高剛性化の課題を両立させることのできる技術である。ここでは一般的な自動車内装部品を想定して、ポリプロピレ

ンブロックコポリマー製、厚み=2.3mm、ソリッドの成形品をモデルに、スミセラー®を用いたFEM成形品の剛性について考えてみたい。

厚み=2.3mm、ソリッドの成形品の目付は、2,070g/m<sup>2</sup>である。これに対してスミセラー®は3.0倍発泡、2.5mm厚みで、目付は750g/m<sup>2</sup>である。Fig. 10は、縦軸に曲げ剛性、横軸に膨張倍率、すなわちFEM技術でスミセラー®の発泡倍率および厚みを増大させた程度（倍率）を示す。まずソリッドの成形品の曲げ剛性は、119N・cm<sup>2</sup>であり、これに対して、3.0倍発泡、2.5mm厚みのスミセラー®の曲げ剛性は約45N・cm<sup>2</sup>である。これをベースに、スミセラー®をFEM技術により高発泡倍率化・高厚み化を進めると、目付は一定のまま曲げ剛性がアップしていく。FEM後の厚みが4.2mmとなる時点（発泡倍率は約5倍）でソリッドの成形品をやや上回る曲げ剛性（124N・cm<sup>2</sup>）を与えることが判る。さらに厚みが5mm（発泡倍率は6倍）まで進むと、曲げ剛性は175N・cm<sup>2</sup>に達する。この結果を単純に解釈すると、発泡倍率=6倍、厚み=5mmのFEM成形品（膨張倍率：2倍）において、ソリッドの成形品（厚み=2.3mm）に比べて約64%もの軽量化と同等以上の曲げ剛性を同時に達成できることになる。



**Fig. 10** Improvement of flexural rigidity by FEM technology

FEM技術を展開した軽量化と高剛性化の考え方は上述の通りであるが、実際の製品開発において発泡シートを自動車部品に適用するためには、(i) 少なくとも意匠面を表皮材で覆う必要がある、(ii) 端部（部品周囲）のトリミング方法を考案する必要がある、などの課題があり、ソリッドの成形品を単純に置き換えられるものではない。逆に、FEM技術の特徴を活かした製品開発となると、代替ターゲットは非ポリプロピレン系材料を用いた高剛性・高耐熱性部品となる。現在、非ポリプロピレン系材料の代替を目的に、スミセラー®の材料設計とFEM技術とを組合せた高機能自動車内装部品の開発を進めている。

3. インラインFEM (フォーム・エクспанシブ・モールドイング) 技術

従来技術で高倍率かつ高厚みのスミセラー®を得ようとすると、セルの破壊やシートの変形などセル品質や外観品質が低下するため、発泡倍率や厚みに限界がある。

FEM技術のコンセプトは、先ず表面外観に優れた発泡シートを成形し、次工程で厚み方向に選択的に膨張させることによって、高倍率・高厚み・高独立気泡率の製品を、表面平滑性や厚み精度を損なうことなく得ようとするものである。よって真空成形による形状賦型を必須としなければ、FEM技術とは、真空チャンパーを用いて高発泡倍率かつ高厚みの発泡シートを得る技術といえる。

著者らは、スミセラー®の押出発泡成形工程の後段にFEM工程を組み込んで、高発泡倍率かつ高厚みのスミセラー®を連続的製造する、インラインFEM技術の構想を起案し、このプロセスの工業化検討として小型の真空チャンパーを用いて、バッチ方式にてスミセラー®を平板状のまま厚み方向に膨張成形する検討を行った。

Table 2 Preconditions of FEM simulation

	process of FEM in vacuum chamber			
	heating	vacuum	cooling	discharge
P <sub>atm.</sub>	0.1 MPa	0 MPa	0 MPa	0.1 MPa
P <sub>in cell</sub>	0.1 MPa + ΔP	0.1 MPa - ΔP	0.1 MPa - ΔP	0.1 MPa - ΔP
T <sub>cellwall</sub>	165°C	165°C	r.t.(23°C)	

本プロセスにおいて、最終製品の発泡倍率と厚みとを真空チャンパーのクリアランスで制御することが可能かどうか確認するために、各工程における雰囲気圧や気泡内圧の変化について考察を行った。考察の前提条件をTable 2に示す。

加熱工程における雰囲気は大気圧であり、セル内圧は温度上昇に伴い0.1MPa + ΔPとなり、セル壁は加熱温度まで上昇する。この状態のシートを真空チャンパーに封入し真空状態にすると、雰囲気圧力とセル内圧との差によってセルは断熱膨張し、真空チャンパーのクリアランスまで膨張する。さらに真空状態を維持したまま、室温まで冷却して発泡倍率と厚みを固定する。なお減圧、冷却に伴い、セルの内圧は低下し、0.1MPa - ΔPとなる。冷却完了後にシートを取り出し大気圧下におくと、減圧状態であったセル内圧との圧力差によって圧縮され収縮する可能性がある。

この点を解明すべく、この圧力差によってシートがどのように変化するのが、文献<sup>9)</sup>を参考にしてシミュレーションを行った。シミュレーション概要を、Fig. 11に示す。

同一形状の気泡が一次的に配列された厚みLのシートモデルを前提に、セル壁内の空気拡散・溶解を表現する拡散方程式と樹脂の粘弾性を表現するフォークトモデルを連立させて計算を行った。なお、発泡倍率 = 2.0倍、厚み = 2.0mm品を発泡倍率 = 4.0倍、厚み = 4.0mm品とする成形を想定し、圧力開放直後の雰囲気圧 = 0.1MPa、真空吸引直後のセル内圧 = 0.05MPaとした。

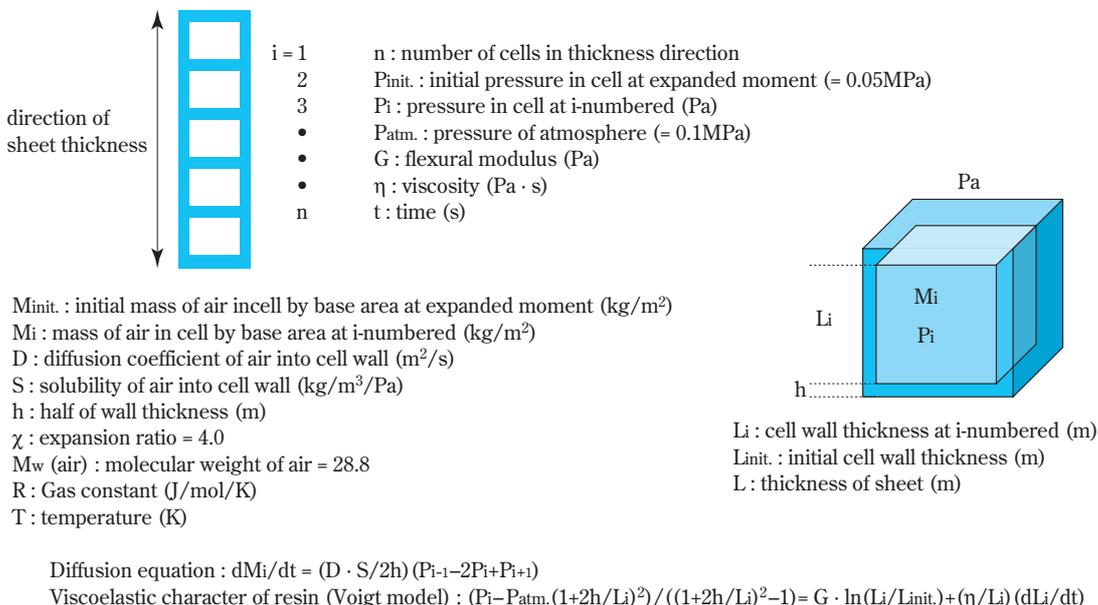
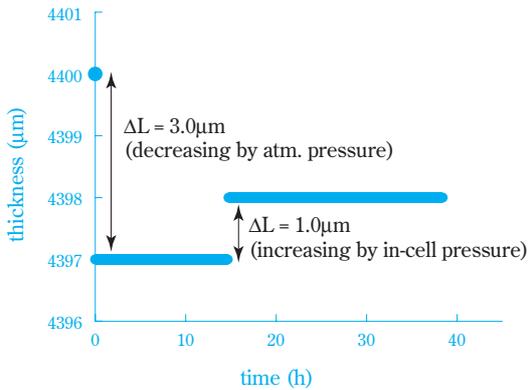


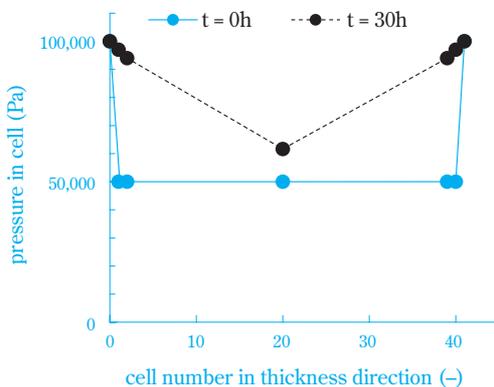
Fig. 11 Simulation of FEM process in vacuum chamber

Fig. 12にシミュレーション結果を示す。横軸は圧力解放後の時間(h)、縦軸はシート厚みL( $\mu\text{m}$ )である。圧力解放直後のシート厚みは4,400 $\mu\text{m}$ であり、 $\Delta P$ の発生により圧縮され厚みが減少するものの、その量は僅か3 $\mu\text{m}$ であることが導かれた。本結果から、真空チャンバーのクリアランスで最終製品の発泡倍率および厚みを制御することが可能であると判断した。



**Fig. 12** Simulation of FEM process (fluctuation in thickness direction)

一方、本検討結果から、圧力解放後15時間程度経過した後に厚みが1 $\mu\text{m}$ 回復することが判る。これについては、Fig. 13のように解釈される。横軸に厚み方向の気泡数、縦軸にセル内圧をプロットし、気泡数=0と41は境界条件として大気圧とした。初期のセル内圧と30時間経過後のセル内圧を比較すると、セル内圧の大気圧への緩和は非常に長時間を要することが判る。先の厚み回復はこのセル内圧の大気圧への緩和に伴う現象であると解釈している。なお、シート中央部のセル内圧の緩和は、周辺部のそれよりさらに長時間を要することが判った。



**Fig. 13** Simulation of FEM process (restoration of in-cell pressure in thickness direction)

今後は独立気泡率維持や表面平滑性改良のための加熱条件や圧力制御条件の最適化検討を進めながら、スケールアップのための装置設計や大版製品の試作検討を進めていきたいと考えている。

## 自動車部品の将来像

### 1. 自動車部品の軽量化

自動車(部品)における軽量化の目的は、燃料消費率(燃費: km/リットル)の向上による二酸化炭素排出量の削減に有る。なお燃費の向上目標として、2010年度で22.8%向上が掲げられている。これは、燃費 = 15km/リットルの乗用車にあてはめると約3.4km/リットルの向上となり、ガソリン満タンを60リットルと仮定すれば200kmもの走行距離延長を意味している。

このような目標に対して自動車メーカーは当然ながら、新車開発においては5~10%の段階的かつ継続的な軽量化を命題として、素材・部品のみならず車両設計そのものを見直している。

また厳しい軽量化の目標が掲げられる一方で、自動車はより安全で快適な空間の提供を目指して開発が進められ、乗用車の平均車両重量は増加の一途を辿っている。つまり、自動車部品の飽くなき軽量化の試みは、自動車の安全性と快適性の満足度を高めつつ、環境規制に適合していこうとする志の追求である。

なお余談ではあるが、燃費の目標基準値設定は車両重量(空車状態の正味重量)を基本指標とするものの、等価慣性重量(乗員2名分の重量: 110kgを加えた試験自動車重量について階級分けしたカテゴリー毎の見なし重量)を踏まえて設定されるため、車両重量において僅か1kgの軽量化でも、一階級下の等価慣性重量カテゴリーに分類されると、250kgもの軽量化を達成したと見なされるケースがあり得る。

### 2. 自動車部品と発泡成形技術

Fig. 14に示したのは自動車部品における発泡成形技術のポジショニングである。横軸は部品の許容コストであり、求められる機能や意匠性などの付加価値を表す。また縦軸は、当該技術により達成可能な軽量化率、すなわち発泡倍率である。当社では、射出発泡と押出發泡の両面から自動車部品の技術開発を進めることにより、顧客のニーズにきめ細かく応えようとしている。

SPM技術の開発によって先鞭をつけた低压成形技術の舞台において、BM/FEM技術という新たな武器を得た現在、どのようなパフォーマンスにより顧客を魅了できるかが問われているところである。

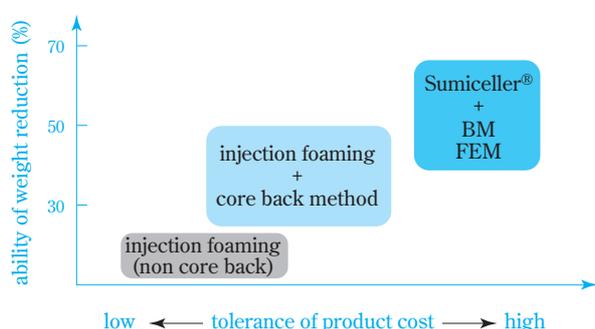


Fig. 14 Positioning of expansion foaming molding technologies

著者らは、スミセラー®を用いた新しい成形加工技術を当社グループ独自の提案技術・材料の一つに加えることにより、環境負荷の低減を達成し、社会の持続可能な成長に貢献していきたいと考えている。

### 3. 自動車部品に対するニーズと将来展望

1997年にトヨタ自動車の世界初のハイブリッド車（プリウス）を発売して以来、普及率が急速に伸びており、現在では世界44ヶ国で販売されている。加えて昨今のガソリン価格の高騰は、消費者をハイブリッド車に向かわせる推進力となっている。加えて、2010年頃には燃料電池自動車が登場すると言われている。

このような流れの中で省資源化、低燃費化など環境対応の社会ニーズは一層高まると予想されることである。ポリプロピレン押出發泡シートは、このようなニーズに的確に応えることのできる有力な提案材料であると考えている。今後、環境対応という風に乗って持続的な成長を続けていくためには、軽量化に次ぐ発泡技術・製品の魅力（特徴）を見出ししていく必要がある。

また近未来の自動車技術として考えられているものに知能自動車がある。これは、運転制御を自動化し、車同士や障害物との衝突を自動で回避しようとするものである。知能自動車のコンセプトが現実の

ものとなれば、対物事故でのドライバー保護の優先順位は低下し歩行者保護の優先順位がクローズアップされることが予想される。そうなると、自動車材料の設計思想が大きく転換し、外板材料を含め自動車材料の樹脂化が加速する可能性がある。

### おわりに

本稿では、ポリプロピレン押出發泡シート スミセラー®およびスミセラー®を用いた新しい成形加工技術・製品（BM/FEM）について述べてきた。

発泡成形技術は、自動車部品の軽量化を進めるうえで有効であり、顧客や社会のニーズにきめ細かく対応していくためには、射出発泡技術と押出發泡技術とが切磋琢磨して進化していくことが望まれている。今後、大きなパラダイムシフトが予想される自動車材料の長期展望に基づいて、新しい加工技術・製品が提案できるように、引続き要素技術の整備・拡充と、これを高度に複合化する技術の研鑽を図っていきたいと考えている。

### 引用文献

- 1) Lee, M., Park, C. and Tzoganakis, C. : *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 99 (1999).
- 2) Gerhardt, L. J., Manke, C.W. and Gulari, E. : *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **35**, 523 (1997).
- 3) 住友化学(株), 特公平 1-12770号 (1989).
- 4) Himont Inc., U. S. Patent 4916198 (1990).
- 5) チッソ(株), 特開平 10-338775号 (1998).
- 6) 鐘淵化学工業(株), 特開平 7-330935号 (1995).
- 7) 杉本 昌隆, 下村 洋三, 成形加工, **13** (2), 76 (2001).
- 8) Sumitomo Chemical Co., Ltd., U. S. Patent 6565795 (2003).
- 9) 中井 翔, 瀧 健太郎, 木原 伸一, 大嶋 正裕, 辻村 勇夫, 成形加工シンポジウム'05, **39** (2005).

PROFILE



南部 仁成  
*Jinsho NAMBU*

住友化学株式会社  
樹脂開発センター  
主席研究員



大村 吉典  
*Yoshinori OOMURA*

住化プラスチック株式会社  
産業資材部 市場開発チーム  
チームリーダー



広田 知生  
*Tomoo HIROTA*

住友化学株式会社  
樹脂開発センター  
主席研究員



坂本 昭宣  
*Akinobu SAKAMOTO*

住化プラスチック栃木株式会社  
技術部  
次長



魚谷 晃  
*Akira UOTANI*

住友化学株式会社  
樹脂開発センター  
研究員

# 農薬の水圏生態系における影響評価について

住友化学(株) 生物環境科学研究所  
宮本 貢  
田中 仁詞  
片木 敏行

## Ecotoxicological Risk Assessment of Pesticides in Aquatic Ecosystems

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Environmental Health Science Laboratory  
Mitsugu MIYAMOTO  
Hitoshi TANAKA  
Toshiyuki KATAGI

Ecotoxicological risk assessment of pesticides in aquatic ecosystems has become one of the most important areas of scientific pesticide evaluation. Sumitomo Chemical has been developing many pesticides in order to maintain a stable worldwide food supply, and we have been conducting high quality ecological risk assessments by using state-of-the-art techniques for the evaluation of our pesticides. In this article, the outline of the aquatic ecological risk assessment procedures in Japan, the USA and the EU are briefly summarized and some examples of sophisticated higher-tier ecotoxicological studies undertaken to demonstrate that our pesticides are benign to aquatic environment are introduced.

### はじめに

現在および将来にわたる人類の食糧の確保並びに安定供給を目的とし、病害虫や雑草による農作物の被害、収穫低下を防ぐための経済的に有効な防除法として農薬の散布が行われてきた。農薬はその使用対象から大別すると、害虫駆除のための昆虫成長調節剤を含む殺虫剤、ウドンコ病など作物の生育を阻む病原菌を予防、駆除する為の殺菌剤、雑草を除く為の植物成長調節剤を含む除草剤などがあり、それぞれ農作物に対して有害な生物種に対する卓越した生理活性を有している。これらの農薬は、農地である屋外へ意図的に散布することから、農薬の各種病害虫に対する有効性 (benefit) に加え、農業従事者や作物消費者であるヒトでの健康影響や野生生物に対する影響 (risk) に対する安全性の評価が農薬としての有用性判断に必須となってくる。ヒトでの健康確保の観点から哺乳動物を用いた各種毒性試験に基づく安全性評価の歴史は長いですが、昨今では環境保全意識の高まりから、野生生物を含む農薬の環境影響評価が新規農薬の開発や上市農薬の登録維持には必要不可欠となっている。ただ、野生生物の対象は広

く、脊椎動物だけでも哺乳類、鳥類、爬虫類、両生類、魚類というように様々な種類があり、また、その生態も多種多様で生活史自身が不明瞭なものも存在することから、個別の生物種に対する安全性の評価には困難を要する。ところで、圃場で散布された農薬は大気や雨水の移動に伴い各種の代謝分解を受けながら圃場に隣接する河川や湖沼といった水圏に移行することが想定されることから、農薬の水圏生態系での環境影響評価は安全性評価における最も重要な分野の1つとなってきた。これらの水圏生態系に生息する生物種の生態は食物連鎖を介し非常に複雑なものである事、米国五大湖と日本の琵琶湖ではその生息種や生態系が異なるように生態系には顕著な地域性がある事、加えて、各地域の人々の文化、思想、価値観によって守るべき水圏生態系も異なる事などから、画一的な評価が困難な上に、各国における農薬規制当局の評価方法も様々となっているのが現状である。

住友化学(株)は、食の安全・安心を旨とし、食糧の安定生産を目的として様々な農薬を開発・上市しており、その一環として常に最先端の技術を駆使した環境生物に対する安全性評価を行っている。本稿で

は、日本、米国、欧州（EU）における水圏生態系に対する農業の環境影響評価手法について概説した上で、実際の水系環境を模した非常に精緻な系を駆使して当社農業の環境生物に対する安全性を示すことができた最近の具体事例を紹介する。

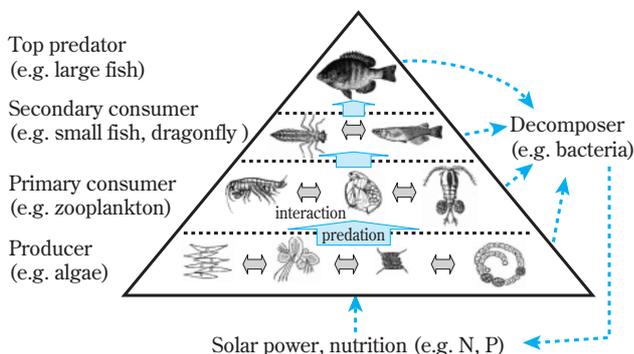
## 水圏生態系影響評価

### 1. 環境影響評価の考え方

環境影響評価の対象である「自然環境」、「生物」の多様性と特徴についてまず述べた上で、対象とする生物がどのように農業もしくは自然環境中で生成する代謝分解物に暴露されるかを知る上で重要な「農業の環境挙動」について概説し、これらを踏まえた基本的な影響評価の考え方について簡単に紹介する。

#### (1) 自然環境と生物

「水圏」、「陸（土壌）圏」、「大気圏」と大別される自然環境では、互いに複雑に交錯しながら様々な生態系が形成されている。生物多様性条約<sup>1)</sup>によると、生態系とは、「植物、動物及び微生物の群集とこれらを取り巻く非生物的環境とが相互に作用して一つの機能的な単位を成す動的な複合体をいう」とある。つまり対象とする生態系は、各生物が捕食、被食、競合、寄生、繁殖、分解などといった複雑な相互作用の下に密接に関連しあい、物理的（太陽光、水温など）、化学的（栄養塩、微量金属など）、地理的（気候・地形など）環境要因によって変動する時空間的に変化に富んだものといえる。Fig. 1に示した水圏での生態系ピラミッド構成の模式図の1例からも分かるように、その中では食物連鎖、階層（ピラミッド）構造、物質循環が成立し、藻類などの生産者と甲殻類や魚類と言った多段階の消費者（一次消費者、二次消費者、高次消費者など）、バクテリア等の分解者による捕食、被食、競合などの相互作用が織りなされている。



**Fig. 1** Typical ecological pyramid in an aquatic community

更に動物だけでも現在の地球上の生物種数は100万種以上<sup>2)</sup>と多く、Table 1の様に詳細な分類がなされているとともに、各生物種の生息地、生活環や生活様式、繁殖戦略も多様である。例えば、繁殖様式では分裂や出芽などによる無性生殖と有性生殖に大別され、更に有性生殖は、雌雄の両性生殖と両性を伴わないミジンコやワムシなどの様な単為生殖に分けることができる。また両性生殖様式においても、カタツムリやミミズのような雌雄同体や我々人間や鳥類、両生類などの様な雌雄異体の様式があり、加えて、一部の魚類では成長や社会的順位などによる性転換が、両生類や爬虫類では孵卵温度による性転換が知られている<sup>3)</sup> (Table 1)。これらは過酷な自然環境・食物連鎖、つまり様々な生物的・化学的・物理的なストレスの中で種を保存・繁栄させるための戦略であることがうかがえる。

**Table 1** Taxonomic classification and variety of reproductive strategies of animals

Taxonomic class	Number of Species	Reproductive Strategy			
		Asexual	Sexual		
			Parthenogenetic	Bisexual Ambisexual	Dicous
Invertebrate	999954				
Porifera	5000	○	×	○	Minor
Platyhelminthes	15000	○	○	○	×
Nemertinea	750	○	×	Minor	○
Aschelminthes	6985	×	○	×	○
Mollusca	112000	×	×	Minor	○
Annelida	7000	○	○	Minor	○
Tardigrada	280	×	○	×	○
Arthropoda	800000	×	○	○	○
Sipunculoidea	275	×	×	×	○
Hemichordata	100	○	×	×	○
Echinodermata	5970	×	×	×	○
Protochordata	1613	○	×	○	○
Other invertebrates	44981				
Vertebrate	43150	×	Minor	Minor	○

#### (2) 農業の環境挙動

農地に散布・施用された農業は、とりまく環境要因と農業並びに製剤の有する物理化学的特性によって、Fig. 2に示した模式図のように複雑かつ多岐にわたる環境挙動を示す。

例えば、農業はスプレー散布された場合、その大部分が作物や土壌に到達するものの、ごく一部は空気の流れや拡散により水圏を含む農地周辺環境に飛散（drift）する可能性がある。また、作物や土壌に付着した農業も大気への揮散や、土壌と土壌間隙水の間での吸脱着を繰り返しつつ下方移行（leaching）などにより拡散するとともに、降雨による農地からの

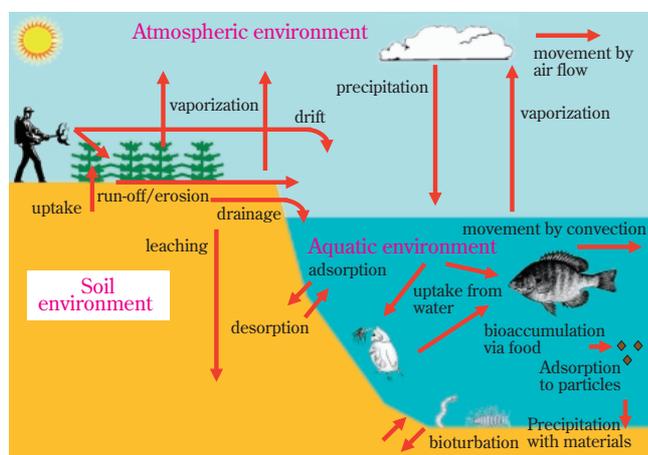


Fig. 2 Environmental fate of pesticides

表面流亡（run-off/erosion）や排水（drainage）により環境影響評価の対象となる水系に達しうる。また、水系では、湖沼などの底に堆積した泥や各種生物の死骸からなる底質、藻類、微生物、フミンと呼ばれる溶存有機物や浮遊粘土鉱物などの無機物と水との間の吸脱着により農業の水中濃度は動的に変動していくと考えられる。これらの物質移動とともに、農業は各移行過程で土壤中や自然水中の微生物による生物的分解、加水分解<sup>4)</sup>や太陽光による光分解<sup>5)</sup>などの化学反応によって代謝・分解される<sup>6)</sup>。このように、農業は自然環境中で多様な移行、代謝分解挙動を示し、その1つの重要な媒体が水である事からも水圏における農業動態さらには水圏生態系の影響評価が重要視されることとなっている。

### (3) 基本的な生態系影響評価手法

このように自然環境中の生物も農業の環境挙動も評価対象地域に大きく依存している事が分かるが、各対象生物に対する生態影響ポテンシャルと生物が暴露される濃度を比較するリスクベースの評価手法が基本となる。通常、影響評価は1段階ではなく、Fig. 3に示したように多段階で生態影響、暴露両面をより自然環境に近い方向に精緻化する、いわゆるTier方式によって進められている。

初期の低次評価（Lower Tier）では、魚類（高次消費者）ではニジマスやブルーギル、無脊椎動物（低次消費者）ではミジンコ、植物（生産者）では緑藻というような代表的な標準生物種について、例えば経済協力開発機構（OECD, Organization for Economic Co-operation and Development）や米国環境保護局（EPA, Environmental Protection Agency）で定められた標準化試験手法により実験室で得られる急性（通常、1週間以内の暴露）並びに長期（通常、数週間から数ヶ月の暴露）の生態影響の指標値と簡便な暴露

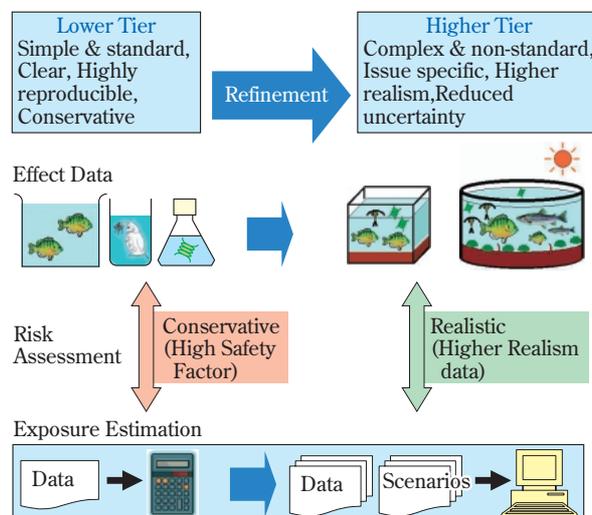


Fig. 3 General principle of the ecological risk assessment scheme

推算法により求められる環境中予測濃度との比を各規制当局が定めた保守的な安全係数と比較して評価を行う。この保守的な手法で十分な安全性が担保されない場合は、高次の影響評価（Higher Tier）を実施することとなる。高次評価には水槽の中に小さな自然界を模したmodel ecosystem<sup>7)</sup>のような実験室系で行う小規模なものから屋外で実施する大規模なものまで、様々な模擬生態系試験系を含む多種多様の試験系がある。より精緻な評価のために、生態影響評価上の懸念点や自然環境での暴露場面を想定した複雑な試験系を設定することで自然界を模する条件での生態影響に関するデータを取得し、一方、様々な環境挙動パラメータを活用した高精度の環境中予測濃度を算定することとなる。尚、より自然界に近い形で得られるデータを用いた評価では、不確実要因の減少を考慮して低次評価で保守的に設定された安全係数（例えば10）を減じることが一般的に行われる（例えば1）<sup>8)</sup>。

具体的な低次評価における標準的な生態影響の指標値としては、半数致死濃度LC<sub>50</sub>（Median Lethal Concentration）、50%影響濃度EC<sub>50</sub>（Median Effect Concentration）、最大無影響濃度NOEC（No Observed Effect Concentration）などが用いられ、暴露濃度の推算のためには水系への移行性、分解性の指標である農業の土壌への吸着係数Koc（organic carbon normalized adsorption coefficient）や各種分解半減期DT<sub>50</sub>（Disappearance Time 50）などが用いられる。一方、高次生態影響評価試験では評価値はその手法ごとに異なり、例えば、模擬生態系試験系では生態学上許容され得る影響や影響による症状からの回復性も考慮した生態学的に悪影響の認められない最高濃度NOEAEC（No Observed Ecologi-

cally Adverse Effect Concentration) などが多用されている。

2. 各地域(日本、米国、EU)の水圏生態系影響評価  
各国、各地域での農業登録における環境影響評価も異なっており、以下に例として、日本、米国、EUにおける淡水の水圏生態系影響評価法について紹介する。

(1) 日本

日本におけるデータ要求、評価手法、許容基準<sup>9)–11)</sup>の概要をTable 2に示す。日本では淡水域の代表である比較的急峻な河川での短期的な暴露を想定した急性影響に重点をおいた評価が特徴と言える。

低次評価においては魚類(コイまたはメダカ)、オオミジンコ(*Daphnia magna*)、緑藻(*Pseudokirchneriella subcapitata*)の急性(あるいは短期)試験データが要求され、長期試験として、水中残留性の高い昆虫成長調節剤でオオミジンコの繁殖性に及ぼす影響データが必要となる<sup>9)</sup>。急性・短期試験で得られたLC<sub>50</sub>、EC<sub>50</sub>値を不確実係数規定値、すなわち魚とミジンコでは10、緑藻では1で除す事により急性影響濃度(AEC: Acute Effect Concentration)を算出し、この最低値と環境中予測濃度(水産PEC: Predicted Environmental Concentration)を比較して影響評価を行う。AECが水産PECより低く生態影響に懸念がある場合には、生物種間、成長段階間の感受性差に着目した試験あるいは自然水中に存在するフミン物質などによる農業の生物利用能(bioavailability)の変化に着目した試験などの高次試験により、低次試験で得られた生態影響をより現実に近いものに見直すことでAECの精緻化を行う。並行して、暴露濃度である水産PECについても、施用量に基づく数値計算である第一段階(Tier 1 PEC)から水田での減衰や非水田からの流出に関する試験データを組み込んだ第二段階(Tier 2 PEC)や圃場データも加味した第三段階(Tier 3 PEC)などの精緻化も行うことになる。なお、高次評価手法の今後の課題として実環境に近い流水マイクロコスム試験や回復性試験なども挙げられている<sup>10), 11)</sup>。

(2) 米国

米国EPAにおけるデータ要求、評価手法、許容基準<sup>12)–18)</sup>の概要をTable 3に示す。低次評価においても各種Triggerによる多段階的な試験要求のある点が1つの特徴と言える。

低次評価においては魚類2種(原則としてニジマスおよびブルーギル)、オオミジンコ、緑藻*P. subcapitata*の急性(あるいは短期)試験データが要求され、用

**Table 2** Data requirements and aquatic ecotoxicological risk assessment in Japanese pesticide registration

	Lower Tier	Higher Tier
Effect	Acute/Short-term LC <sub>50</sub> /EC <sub>50</sub> Fish: Carp or Medaka, 96h Invertebrate: <i>Daphnia magna</i> , 48h Aquatic plant: Green alga, 72h Chronic/Long-term NOEC Invertebrate*: <i>Daphnia magna</i> , 21d	Additional species test (2-6 species) Lowest L(E)C <sub>50</sub> Bioavailability in natural water L(E)C <sub>50</sub> at TOC1.5mg/L Life stage (adult/neonate) sensitivity Geometric mean L(E)C <sub>50</sub>
Exposure	Tier 1 Simulation PEC Input parameter: Use pattern	Tier 2/3 Simulation PEC Input parameter: Use pattern, Chemical properties (e.g. measured concentration), Scenarios (e.g. water flow)
Risk Assessment	Comparison of AEC and PEC AEC = fish LC <sub>50</sub> /10, <i>Daphnia</i> EC <sub>50</sub> /10, algal EC <sub>50</sub> /1	Comparison of AEC and PEC AEC = lowest L(E)C <sub>50</sub> /(2-4), L(E)C <sub>50</sub> at TOC1.5mg/L, Geometric mean L(E)C <sub>50</sub>

\*: Conditionally required (triggered by pesticide profile)

**Table 3** Data requirements and aquatic ecotoxicological risk assessment in US EPA pesticide registration

	Lower Tier	Higher Tier
Effect	Acute/Short-term LC <sub>50</sub> /EC <sub>50</sub> Fish: Rainbow trout and Bluegill, 96h Invertebrate: <i>Daphnia magna</i> , 48h; Midge*, 10d; Amphipod*, 10d Aquatic plant: Green alga, 96h; Other plants* (Blue-green alga, Diatom, 96h; Duckweed, 7d) Chronic/Long-term NOEC Fish: ELS test, FLC test* Invertebrate: <i>Daphnia magna</i> , 21d; Midge*, 64d; Amphipod*, 42d	Simulated or actual field test (possibly including microcosm test)
Exposure	GENEEC2 Simulation EEC Input parameter: Use pattern, Chemical properties (e.g. Koc)	EXPRESS Simulation EEC Input parameter: Use pattern, Chemical properties (e.g. Koc), Scenarios (e.g. meteorological)
Risk Assessment	Risk quotient evaluation acute RQ = EEC/L(E)C <sub>50</sub> < 0.1 chronic RQ = EEC/NOEC(plant EC <sub>50</sub> ) < 1	Case by case

\*: Conditionally required (triggered by use pattern, physico-chemical properties, other effect data, etc.)

途によってはウキクサや緑藻以外の藻類(珪藻、藍藻)のデータも必要となる。加えて、長期試験として魚類の卵から稚魚までの暴露による影響を調べる初期発育段階毒性試験(ELS試験、Early Life Stage toxicity test)およびオオミジンコの繁殖性試験が要求される<sup>12)</sup>。得られた短期LC<sub>50</sub>、EC<sub>50</sub>、長期NOEC値の環境中予測濃度EEC(Estimated Environmental Con-

centration) に対する比であるRQ値 (risk quotient : EEC/LC<sub>50</sub>, EEC/EC<sub>50</sub>, EEC/NOEC) を算出する。安全性確保の為に、急性、長期 (増殖性を評価している藻類、ウキクサ試験も含む) でそれぞれ0.1 (絶滅危惧種では0.05)、1を下回る必要があり、不十分な場合は高次評価 (EEC精緻化、高次の生態影響評価試験データ) により詳細なリスク評価を実施するか、あるいは施用量減や散布安全区域 (buffer zone) の設定など施用方法の変更などの措置 (risk mitigation) を要する<sup>13)-15)</sup>。ところで、低次の生態影響評価試験や環境運命試験結果によっては、第二段階のより複雑な標準生態影響評価試験が必要となる。例えば、魚ELS試験結果によっては魚生活環毒性試験 (FLC試験、Full Life Cycle toxicity test) が、また、物化性や環境運命試験結果から底質中に農薬が顕著に残留すると予想される場合には、ユスリカおよびヨコエビといった底生生物 (Sediment-dwellers) での短期または長期試験も必要となり<sup>12)</sup>、上記と同様にRQ値の評価、必要に応じて安全性評価の為に高次評価を行う。

高次生態影響評価試験としては、0.1ヘクタール規模の屋外メソコスム試験が挙げられているが、試験の複雑さや高度な統計学手法による生物試験結果の解釈の難しさから、昨今では原則としてEPAからの試験要求はなく、より小規模のマイクロコスム試験や危険、有用性解析やリスクマネージメントの提唱がなされている<sup>13)-16)</sup>。また、並行して算定されるEECについても、簡便な物化性、環境挙動パラメータなどに基づくGENEEC2 (GENeric Estimated Environmental Concentration model, version 2)<sup>17)</sup>を用いたTier-1シミュレーションから、物化性、環境運命データ、作物の生育状況や土壌物性データ、長期の気象データなどに基づく高次評価シミュレーションであるEXPRESS (EXAMS-PRZM Exposure Simulation Shell)<sup>17), 18)</sup>による精緻化が実施される。なお、今後の評価手法について検討されたECOFRAM (Ecological Committee On FIFRA Risk Assessment) の報告書<sup>19)</sup>では、より確率論的な方策や詳細な地形情報に基づくGIS (Geographic Information System) を活用した精緻な暴露評価や個体群モデリングなどの手法が挙げられている。

### (3) 欧州 (European Union)

EUにおけるデータ要求、評価手法、許容基準<sup>20)-23)</sup>の概要をTable 4に示す。

低次評価においては魚類2種 (ニジマスおよび温水魚1種)、オオミジンコ、緑藻 (望ましくは*P. subcapitata*または*Scenedesmus subspicatus*) の急性 (あるいは短期) 試験データが要求され、用途によってはウキクサや緑藻以外の藻類やユスリカなどでの影響評

**Table 4** Data requirements and aquatic ecotoxicological risk assessment in EU pesticide registration

	Lower Tier	Higher Tier
Effect	Acute/Short-term LC <sub>50</sub> /EC <sub>50</sub> Fish : Rainbow trout & 1 fish, 96h Invertebrate: <i>Daphnia magna</i> , 48h ; Midge*, 48h ; Other species*	Microcosm/Mesocosm Modified exposure test Indoor multi-species test Outdoor multi-species test
	Aquatic plant: Green alga, 72h ; Other plants* (Blue-green alga or Diatom, 72h ; Duckweed, 7d) Chronic/Long-term NOEC Fish : Prolong or ELS or FLC test Invertebrate : <i>Daphnia magna</i> , 21d ; Midge*, 28d ; Other species*	Species Sensitivity analysis Additional species tests Probabilistic approach
Exposure	FOCUS STEP 1/2 Simulation PEC Input parameter : Use pattern, Chemical properties (e.g. Koc)	FOCUS STEP 3/4 Simulation PEC Input parameter : Use pattern, Chemical properties (e.g. Koc), Scenarios (e.g. meteorological)
Risk Assessment	TER evaluation TER <sub>st</sub> = L(E)C <sub>50</sub> /PEC > 100 TER <sub>lt</sub> = NOEC (plant EC <sub>50</sub> )/PEC > 10	Case by case

\* : Conditionally required (triggered by use pattern, physico-chemical properties, other effect data, etc.)

価も必要となる。加えて、農薬の散布方法により、対象とする生物種が長期あるいは繰返して暴露される事が否定できない場合には、魚類の長期試験およびオオミジンコの繁殖性試験が要求される<sup>20)</sup>。得られたLC<sub>50</sub>、EC<sub>50</sub>、NOEC値に対する環境中予測濃度 (PEC) の比であるTER値 (Toxicity Exposure Ratio : LC<sub>50</sub>/PEC, EC<sub>50</sub>/PEC, NOEC/PEC) を算出し、安全性を確保する為に急性、長期 (藻類、ウキクサ試験も含む) でそれぞれ100、10を上回る必要がある。もしTER値が不十分な場合には、生態影響における懸念点を踏まえた高次試験と安全性評価が必要になる。また、環境運命試験結果から農薬が底質中に顕著に残留すると予想される場合には、底生生物であるユスリカの長期試験も必要となり、上記と同様にTER値による評価や高次評価が必要となる<sup>21), 22)</sup>。

高次試験としては、複数生物種の指標値 (LC<sub>50</sub>、EC<sub>50</sub>、NOEC) の取得による不確実性の低減を通じた安全係数基準 (TER基準 : 急性100、長期10) の軽減、自然環境下での暴露を模した底質-水系条件下での標準試験、或いは生物の多様性や相互影響なども考慮できる生物群集 (multi-species) を用いた室内あるいは屋外のいわゆる模擬生態系試験系 (それぞれindoor multi-species microcosm, outdoor multi-species mesocosm) が提唱されており、最近では確率論的手法 (probabilistic approach)、すなわち各種非標準生物種の感受性分布などをより確率論的に精緻化する評価手法などが挙げられている<sup>22)</sup>。暴露濃度となる環境中予

測濃度については、FOCUS (FORum for the Co-ordination of pesticide fate models and their Use) によって段階的なシミュレーション (FOCUS Surface Water) が義務付けられており、非現実的な最悪暴露 (unrealistic worst-case scenario) 条件の下に南北EU地域での複数回散布での保守的な暴露濃度を算定するSTEP 1, 2に始まり、作物毎の気象や地理条件などを組み込み、より現実的なシミュレーションを行うSTEP 3, 4が用意されている。STEP 1, 2では農業の物化性、環境挙動パラメータなどの簡便なパラメータに基づき計算が行われるが、高次段階では膨大な物化性、環境運命データ、作物生育関連データ、具体的な気象・地理データなどに基づく精緻なシミュレーション、更には暴露軽減策としての農地から水圏までの緩衝地帯 (buffer zone) の設定によるドリフトの低減が想定されており、顕著なPECの精緻化が可能となっている<sup>23)</sup>。なお、今後の更なる評価手法、影響軽減策の高度化に向けFOCUS Working Groupから2005年に出された報告書<sup>24)</sup>では、ドリフトレスノズルによるドリフト低減、緩衝地帯による表面流亡での水系流入低減の考慮などの様々な暴露軽減・精緻化手法に加えて、影響を受けた個体群の近隣からの移入も踏まえ生態系の回復性を精緻に評価するための手法としてメタ個体群モデリングなどが提唱されている。

### 生態影響評価における高次試験の具体例

#### 1. 高次試験の特徴

高次試験 (Higher Tier study) の試験設計は定型と言うものが存在せず、対象となる生物種の生態影響における懸念点やより現実に近い条件における精緻評価を考慮してケースバイケースで行う。例えば追加生物種での標準試験データの蓄積や確率論的な解析による生物の感受性差 (種間、成長段階間) の精緻化なども挙げられるが、各種の農業について実施されている試験手法として、より直接的に実環境に対する生態影響評価を行う模擬生態系試験、すなわちマイクロコスム・メソコスム試験がある。

マイクロコスム・メソコスム試験は元来、農業に限らず化学的、物理的、生物的ストレスが生態系へ与える影響を評価する有用な研究手法の1つとして生態学の分野で活用されてきた<sup>25), 26)</sup>。農業のリスクアセスメントにおいても、その移行性や分解性を含めた環境運命とFig. 1で示されるような多種多様な生物の相互作用を含めた精緻な生態系の評価を可能にすることから、高次試験の有用な試験手法の1つと考えられている。

ところで、マイクロコスムとメソコスムを明確に別ける定義はなく、一般的には規模の違いや、室内・

**Table 5** Comparison of the standard lab test, mesocosm and microcosm studies

	Lab test	Microcosm test	Mesocosm test
Size of the test system	Small 	Medium 	Large 
Uncertainty of risk assessment	High		Low
Ecological and environmental reality	Low		High
Interaction of species	Few		Many
Repeatability and handling	High		Low
Volume of effect information	Low		High
Complexity of interpretation	Low		High
Cost and work volume	Low		High

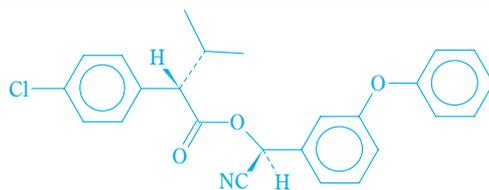
野外の違いにより区別される場合が多い<sup>27), 28)</sup>。Table 5に標準的な室内試験 (Lower Tier study)、マイクロコスム試験およびメソコスム試験の特徴を比較してまとめている。

一般的には、系が大きくなるほど多くの生物種や環境要因、食物連鎖などが含まれることから生態系としての現実性が増し、直接的な生態影響のみならず生物間相互作用に起因する低感受性生物への間接的な影響 (例えば餌生物減少による繁殖数低下) や生態系全体の群集構造など、より精緻な評価が可能となる。一方、系が大きくなるほど再現性が乏しく操作が困難になりがちで、費用や労力もかかるなどの懸念点がある。さらには得られる多量なデータにより解釈が複雑となるため、高度な科学的・統計学的な専門知識も要求される。従って、評価目的に応じた適切な試験系の構築やデータ解析が最重要であり、0.1ヘクタール規模の米国EPAメソコスム試験ガイドライン<sup>29), 30)</sup>以降、様々な留意点が専門家ワークショップやガイダンスで挙げられ議論されてきた<sup>8), 16), 19), 31)-35)</sup>。さらに毎年、国際学会や学術論文で多数の発表がなされ、現在もより適切、精緻な評価のための適した試験系、評価法についての議論が続けられている。

当社農業についても、その農業としての生物活性ゆえに、ある種の生物種に対する生態影響に対する懸念の払拭が必要となり、以下に紹介する剤では最先端の評価試験と解析技術により、高次試験であるマイクロコスム・メソコスム試験を通してその安全性を示すことができた。

**Table 6** Brief summary of environmental fate and ecotoxicological profiles of esfenvalerate

Structure :



Core Aquatic Fate Profile :

Water-Sediment                      Dissipation from water phase                      33% immediately after application

Core Effect Profile:

Acute/Short-term

Fish

Rainbow trout  
Bluegill sunfish  
Fathead minnow

96h-LC<sub>50</sub> = 0.1 – 0.302 µg/L  
96h-LC<sub>50</sub> = 0.205 µg/L  
96h-LC<sub>50</sub> = 0.18 µg/L

Invertebrate

*Daphnia magna*

48h-EC<sub>50</sub> = 0.228 – 0.9 µg/L

Aquatic plant

Green alga

96h-EC<sub>50</sub> = 6.5 – 9.1 µg/L

Chronic/long-term

Fish

Rainbow trout  
Fathead minnow\*

21d-NOEC = 0.001 µg/L  
260d-NOEC = 0.09 µg/L

Invertebrate

*Daphnia magna*  
*Chironomus riparius*

21d-NOEC = 0.0018 µg/L  
28d-NOEC = 0.16 µg/L

\* : Data of fenvalerate

## 2. 具体例

### (1) エスフェンバレレート

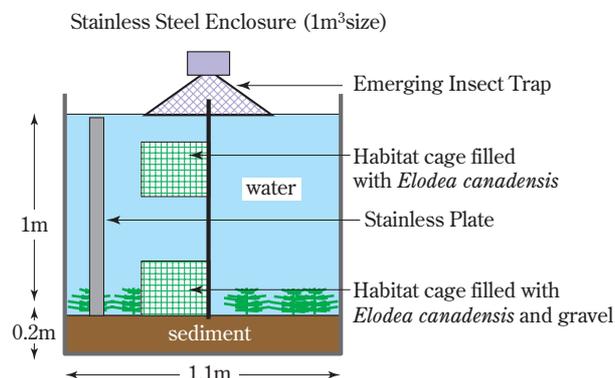
生物種や気候、使用法の地域性も組み込んだ試験手法として屋外メソコスム試験（Outdoor multi-species mesocosm）が挙げられる。ピレスロイド系殺虫剤であるエスフェンバレレートはその作用性から水生生物の感受性種の範囲が広く、またその影響も大きいことから（Table 6）、米国においてもメソコスム試験が過去に実施されている<sup>36)–38)</sup>。

一方、当剤のEU域内での生態系への安全性確保の為に、現地（EU）での精緻な屋外メソコスム試験が必要と考えられた。加えて、各種ガイドランスにあり<sup>33), 35)</sup>、魚類の移動能や捕食圧は他の水生生物（無脊椎動物）を圧倒するため、試験系内の生態系を大きく変化・破壊してしまう恐れがあり、評価対象となる魚と無脊椎動物は別々の試験系で評価すべきと考えた。そこで、多くの生物種を評価する無脊椎動物メソコスム試験と、魚への短期、長期の影響ならびに非暴露域からの移入魚に与える影響を評価する為の特殊な魚メソコスム試験の2試験系が適切と判断した。

実施した2種のメソコスム試験では、多種多様な無脊椎動物への影響、生物間相互作用並びに生態系全体の群集構造について、また魚については散布域に移入する個体への影響や食物連鎖を考慮した長期的な影響を詳細に評価し、いずれも実施に基づく環境中予測濃度においてエスフェンバレレートの安全性を実証することができた。これら2試験について以下に紹介する。



**Fig. 4** Photograph of the test system (invertebrate mesocosm)



**Fig. 5** Schematic view of the enclosure (invertebrate mesocosm)

①無脊椎動物メソコスム試験

メソコスム試験系は、test basinと呼ばれる大型プールにボーデン湖（ドイツ、オーストリア、スイス国境に接した湖）から採取した自然水および底質を生物ごと導入し、数ヶ月に渡る順化期間を経て生態系が安定・確立された後に、各試験容器となるエンクロージャーと呼ばれるステンレス製シリンダーを設置することで作成した（Fig. 4, 5）。

試験期間は、各種生物の個体数が豊富かつ安定に維持される初夏から秋までの数ヶ月以内とした。生活史や生息場所、行動域の異なる各種生物を評価するために、砂利や水生植物を入れたケージを、巻貝などの付着生物用にステンレス板を、羽化した水生昆虫を捕えるためのトラップを各エンクロージャー内に配置し、定期的なサンプリングを通して多様な生物種の評価を行った。更に、個体数の少なさから評価不十分となり得る生物種に関しては、当該生物を收容したメッシュケージを別途投入するか、もしくは、試験系から採取した暴露水での室内生態影響評価試験を実施した。本試験系により、仔虫や成虫の別も含め、約80種の生物種について薬剤処理によ

る直接影響のみならず間接影響による個体数の増減やその影響からの回復性も含めた影響評価を実施した。なお、試験では放射性同位元素<sup>14</sup>Cで標識したエスフェンバレートをを用いることで、水層ならびに底質層の定期的な分析により処理濃度の検証、分解物の環境挙動も詳細に評価した。Fig. 6にエスフェンバレートならびにその主要代謝物であるPB acid（3-Phenoxybenzoic acid）の挙動を示す。

生物評価の1例としてシカクミジンコモドキ（*Alonella* spp.）への影響をFig. 7に示した。複雑な試験系において、比較的大きな生物応答のばらつきの下に被験物質由来の生態影響を精緻に評価するためには、用量反応パターンを明確にすることが有効であり、ポジティブコントロールとして非現実的高濃度区の設定も有用であった。Fig. 7で見られるようにポジティブコントロール区（200 ng/L）に散布初期に有意な生態影響が認められたものの、その影響も2週間程度で回復する一過性のものであった。

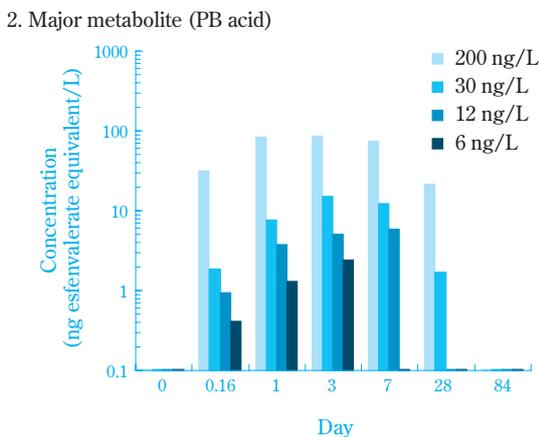
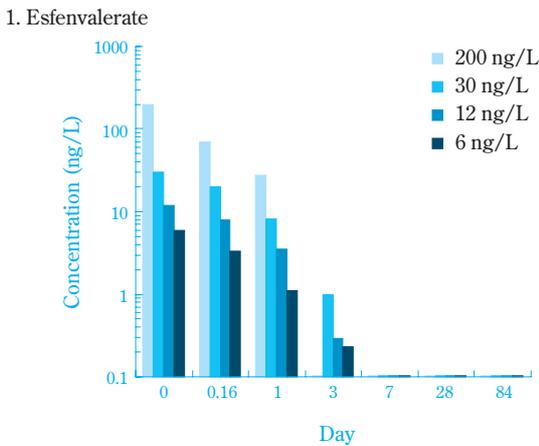


Fig. 6 Concentrations of esfenvalerate and its metabolite in water

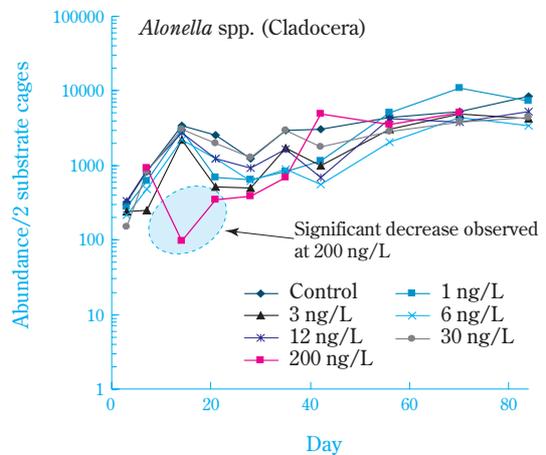


Fig. 7 Graph of the changes in abundance of *Alonella* spp.

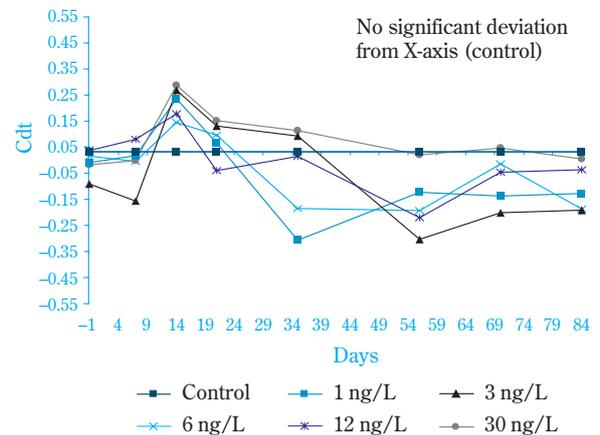


Fig. 8 A typical PRC diagram for community structure evaluation (substrate associated organisms)

**Table 7** Summary of the effect classification

	Effect Classification*					
	1 ng/L	3 ng/L	6 ng/L	12 ng/L	30 ng/L	200 ng/L
Population (number of evaluated taxa)						
Phytoplankton (14)	1	1	1	1	1 NOEC	1-2
Periphyton (2)	1	1	1	1	1	1 NOEC
Macrophytes (1)	1	1	1	1	1	1 NOEC
Zooplankton (29)	1	1	1 NOEC	1-2	1-3	1-5
Macroinvertebrates (34)	1	1	1	1 NOEC	1-3	1-5
Community						
Phytoplankton	1	1	1	1	1 NOEC	NA
Open water invertebrate	1	1	1	1	1 NOEC	NA
Substrate associated	1	1	1	1	1 NOEC	NA
Sediment dweller	1	1	1	1	1 NOEC	NA
Emergent insect	1	1	1	1	1 NOEC	NA
Taxonomic Richness	1	1	1	1	1 NOEC	1-3
Ecological evaluation including recovery						
NOEAEC					X	

\* : Effect classification was based on the EU guidance and summarized as follows :

Class 1 : no effect ; Class 2 : slight effect ; Class 3 : short term effect ; Class 4 : long term effect with recovery ; Class 5 : irreversible long-term effect

このような各生物種の評価に加えて、生態系評価では系の多様性、群集構造の解析が重要な為、PRC (Principal Response Curve) と呼ばれる多変量解析での群集構造解析が重要となる<sup>22)</sup>。Fig. 8はケージ内(水草や砂利)を生息場所とする生物群集のPRC(ポジティブコントロール区を除く)である。グラフのX軸が対照区の生物構成を示しているため、このX軸からの乖離は処理区と対照区の群集構造の違いを示す。これによると、全濃度区とも試験期間中を通じて対照区との乖離は小さく群集構造には影響の無いことがわかる。

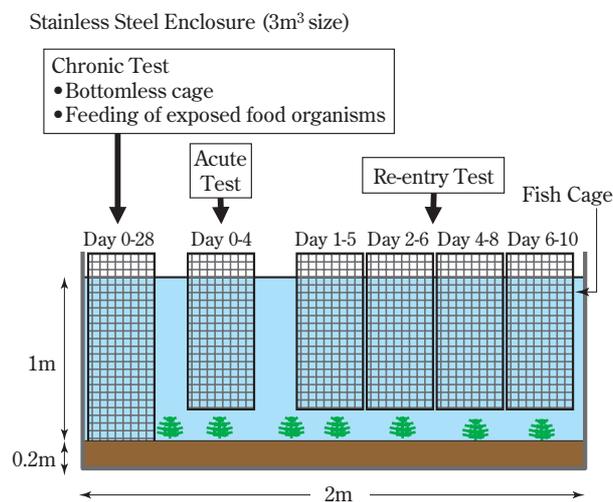
このような個々の詳細な解析結果に基づくメソコスム試験の生物評価のまとめがTable 7である。EUのガイダンス<sup>22)</sup>を踏まえて、個体群 (population) および群集 (community) への影響レベルを“無影響”から“回復不能な長期影響”までの1~5の段階で評価した。その結果として個体群の最大無影響濃度 (NOEC population) は6 ng/L、群集の最大無影響濃度 (NOEC community) は30 ng/Lと評価され、最終的に回復性も考慮した生態学的に悪影響の認められない最高濃度 (NOEAEC) は30 ng/Lと評価された<sup>39)</sup>。

### 魚メソコスム試験

試験系は無脊椎動物試験系と同様に設置できるが、魚の捕食圧の高さやバイオマスの大きさ、水質・その他生物の維持、生物観察法など幾つかの配慮が必要と考え、より大きな試験系を用い、収容ケージの設置、長期暴露における底質と魚の接触、餌補充などを設計した (Fig. 9, 10)。



**Fig. 9** Photograph of the test system (fish mesocosm)



**Fig. 10** Schematic view of the enclosure (fish mesocosm)

急性での生態影響評価はケージに隔離した魚を水系に暴露する事により行った。一方、長期影響評価では、ケージの底を抜いて被験物質の吸着した底質への魚の接触（採餌行動）も想定し、更に餌の補充は、別途エスフェンバレートに暴露した餌生物（底生ミズズリやユスリカ、多数の小型容器で調製）により行い、食物連鎖を介した暴露も考慮したより現実に近い評価試験系を構築することとした。更に、エスフェンバレートによる暴露のない水域から移入する魚に与える影響を調べる為、魚を入れたケージを被験物質処理後に追加投入し、生態影響の軽減を実証することとした。Fig. 11に示すとおり、メソ

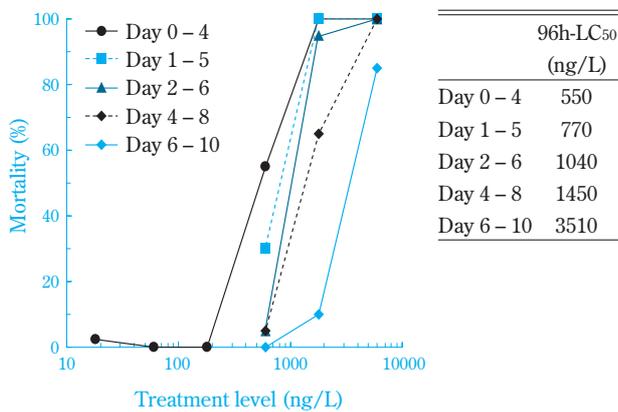


Fig. 11 Results of the acute and re-entry tests

コスム試験系におけるニジマスの急性LC<sub>50</sub>値は550 ng/LとLower Tier試験の結果よりも約5倍高いものであり、追加投入された魚への影響も散布後の経過時間と共に明確に減少し、移入魚を含めた個体群としての生態影響からの回復能も示すことができた。

また、エスフェンバレートに暴露された生物の給餌による食物連鎖を介した長期生態影響評価試験においては、体重、体長の増加率などに代表される成長に及ぼす影響を的確に評価し、環境中予測濃度よりも極めて高く現実では起こりえない試験最高濃度180 ng/Lでもエスフェンバレートの魚に対する安全性を実証することができた (Table 8)<sup>39)</sup>。

Table 8 Results of the chronic rainbow trout test

	Survival (%)	Growth rates (r)	
		Wet weight	Total length
Control	100	1.5 ± 0.026	0.25 ± 0.010
18 ng/L	95	1.4 ± 0.054	0.25 ± 0.019
60 ng/L	100	1.5 ± 0.004	0.23 ± 0.024
180 ng/L	100	1.4 ± 0.052	0.23 ± 0.011
NOEC	180 ng/L	180 ng/L	180 ng/L
Overall NOEC		180 ng/L	

$$r = 100 \times (\log A_{28} - \log A_0) \times (t_{28} - t_0)^{-1}$$

A<sub>28</sub>: weight or length of Day 28

A<sub>0</sub>: weight or length of Day 0 in fish culture

t<sub>28</sub>, t<sub>0</sub>: time (days) of test initiation and termination, i.e.

Day 0 and Day 28

(OECD guideline 215)

Table 9 Brief summary of environmental fate and ecotoxicological profiles of pyriproxyfen

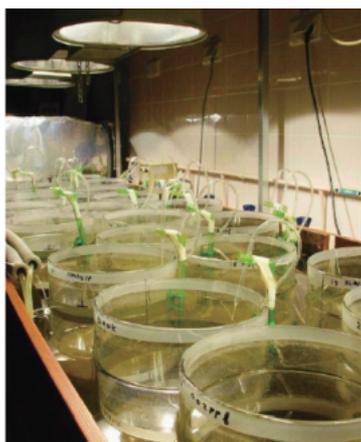
Structure :		
Core Aquatic Fate Profile :		
Water-Sediment	DT <sub>50</sub> in water phase	1.4 - 1.5 days
Core Effect Profile :		
Acute/Short-term		
Fish	Rainbow trout	96h-LC <sub>50</sub> = 218 - > 325 µg/L
	Bluegill sunfish	96h-LC <sub>50</sub> > 270 µg/L
Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	48h-EC <sub>50</sub> = 187 - 400 µg/L
Aquatic plant	Green alga	72h-EC <sub>50</sub> = 64 - 66 µg/L
Chronic/long-term		
Fish	Rainbow trout	95d-NOEC = 4.3 µg/L
Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	21d-NOEC = 0.015 µg/L
	<i>Chironomus riparius</i>	28d-NOEC = 10 µg/L
	<i>Asellus hilgendorffi</i>	19d-NOEC = 10 µg/L
	<i>Tigriopus japonicus</i>	8d-NOEC = 10 µg/L
	<i>Mysidopsis bahia</i>	28d-NOEC = 0.81 µg/L
	<i>Daphnia pulex</i>	Recovered after 1.88 µg/L exposure
	Recovery in clean water	

## (2) ピリプロキシフェン

昆虫幼若ホルモン類縁体に分類される昆虫成長調節剤であるピリプロキシフェンは、その作用性から環境生物に対する影響の範囲は限定的と考えられ、事実、Table 9に示すように魚や藻類での感受性は低く、無脊椎動物でもミジンコ類にのみ低濃度で顕著な繁殖低下を呈するものの、他のミズムシ、ケンミジンコ、ユスリカ、アミエビなどの生物種では1桁以上生態影響の弱い事が分かった。

ミジンコ類への生態影響をより詳細に検討する為、ピリプロキシフェンの自然水圏を模した水・底質系における環境運命試験を実施した。ピリプロキシフェンの水中からの減衰は速やかで、かつミジンコ類の繁殖に与える影響は清水に移すことにより速やかに消失した<sup>40)</sup> (Table 9) ことから、自然界においては、ピリプロキシフェンによるミジンコ類への影響は発現しないか、仮に発現したとしても一過性で競合者を含む生態系の群集における変化は許容範囲内と考えられた。

さらに詳細にミジンコ類への生態影響を調べる為に、高次試験系として室内プランクトン群集マイクロコスム試験を実施した。プランクトン群集を含む天然の水、底質（オランダ）を実験室内の約20Lの試験容器に導入した (Fig. 12)。



**Fig. 12** Test system of the indoor multi-species zooplankton dominated microcosm

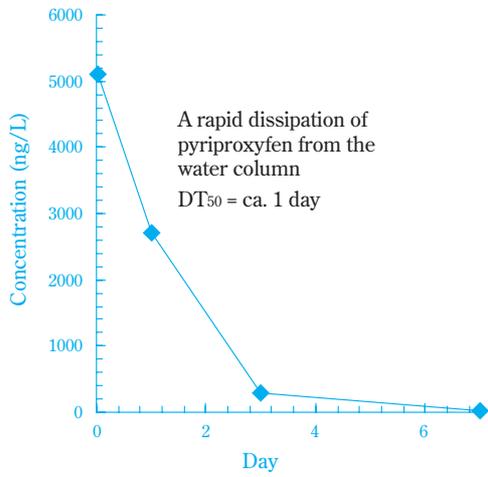
本試験系は、室内の比較的小さな試験系であるため化合物の分解能（太陽光による光分解など）や大型生物や飛翔能のある生物への適応性には制約はあるものの、特にプランクトン群集の反応の精緻評価ができる事が知られている<sup>22)</sup>。Fig. 13-1に示すとおり、処理後のピリプロキシフェン濃度は速やかに減少し、この試験系でのピリプロキシフェンの環境運命を含めた生態影響評価が可能であることを確認した。ミジンコ類の個体数減少は非現実的な最高濃度

区でのみ短期間認められ、その個体数も速やかに無処理区レベルまで回復した (Fig. 13-2)。ミジンコ類と餌を競合しうるワムシ類に一過性の個体数の増加（間接影響）が認められたが (Fig. 13-3)、PRCのグラフ (Fig. 13-4) で示されるとおりプランクトン全体の群集構造の変化は一過性で、試験後半には無処理区からの逸脱度であるX軸との乖離は消失し群集構造の回復を示す事ができた。この試験における回復性も考慮したNOEAECは非現実的な高濃度の最高試験濃度区であると示す事ができた。

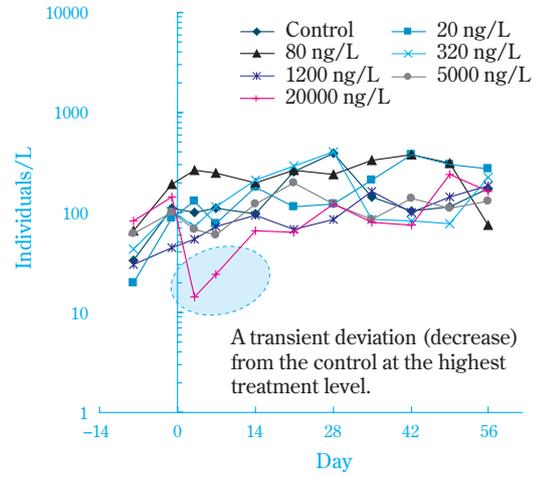
尚、ミジンコ類はその繁殖様式が特殊で、通常は雌個体のみで単為生殖により幼体を産出し繁殖する (Table 1, ArthropodaのParthenogenetic reproductionに分類される) が季節、低温、短日、餌不足といった環境条件変化などにより雄個体が産出され両性生殖により耐久卵と呼ばれる越冬できる卵を産出するというユニークでしたたかな繁殖戦略を有する。昆虫幼若ホルモン類縁体全般のミジンコ類に特異的な繁殖への影響は近年色々な研究がなされ、高濃度においては産出幼体は通常は雌個体のみとならず雄個体の割合が増加することが明らかとなった<sup>41)–43)</sup>。しかしながら、ピリプロキシフェンの暴露による雄個体の産出は、明らかに繁殖低下を起させる高濃度暴露でしかみられず、ミジンコを清水に移すと繁殖影響と同様に変化は速やかに消失し、雌幼体のみで産出に戻る事が分かった。加えて、産出された雄個体は健全に成長し、活発な精子の放精の確認からその繁殖機能も示された<sup>44)</sup>。これらのことから、ピリプロキシフェンの高濃度暴露での雄個体産出の環境影響評価における意義は非常に低いことが実証された。

## (3) エトキサゾール

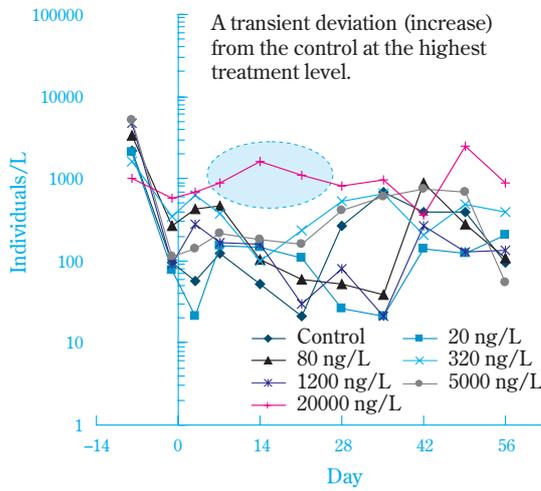
生態影響評価試験に使用する標準種と野生生物種との間での感受性の差や環境条件の違いによる変動が精緻な生態影響評価においては大きな不確実要因の1つである。この不確実要因は、低次評価では各地域の低次評価のTER、不確実係数、RQ基準値に考慮されているが、例えばEUにおける急性的な生態影響のTER基準の100すなわち暴露濃度との比100倍は時として感受性種の評価には非常に厳しい基準となり、高次評価が必要となる。その様な場合の精緻評価のための高次試験としては在来種とその生物多様性、当該地域の環境条件での精緻評価が重要となり、1手法としてはエスフェンバレートで紹介した現地における屋外試験系での評価が挙げられるものの、適切な試験施設・設備確保、気象条件予想・制御、試験系生態系の制御などの様々な制約からその試験法では精緻な評価に困難を来す可能性があり、場合によっては洪水などにより試験系が破壊され試験自



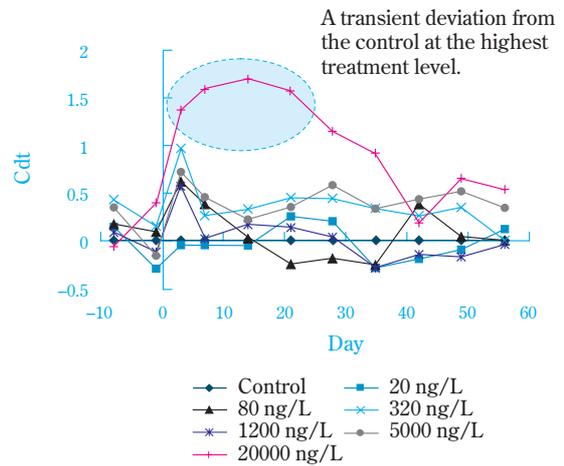
1. Dissipation of pyriproxyfen from water column of microcosm test system (5000 ng/L treatment)



2. Population changes of Cladoceran in the microcosm



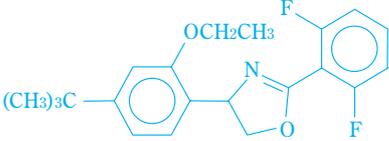
3. Population changes of Rotatoria in the microcosm



4. Principle response curve (PRC) analysis of zooplankton community in the microcosm

**Fig. 13** Summary results of the indoor multi-species microcosm study of pyriproxyfen

**Table 10** Brief summary of environmental fate and ecotoxicological profiles of etoxazole

Structure :		
		
Core Aquatic Fate Profile :		
Water-Sediment	DT <sub>50</sub> in water phase	0.4 – 3.0 days
Core Effect Profile :		
Acute/Short-term		
Fish	Rainbow trout	96h-LC <sub>50</sub> = 2800 µg/L
	Bluegill sunfish	96h-LC <sub>50</sub> = 1400 µg/L
Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	48h-EC <sub>50</sub> = 2.0 – 7.1 µg/L
	<i>Chironomus riparius</i>	10d-LC <sub>50</sub> > 56000 µ/kg
Aquatic plant	Green alga	72h-EC <sub>50</sub> > 10000 µg/L
Chronic/long-term		
Fish	Rainbow trout	89d-NOEC = 15 µg/L
Invertebrate	<i>Daphnia magna</i>	21d-NOEC = 0.2 µg/L
	<i>Chironomus riparius</i>	10d-NOEC = 25000 µg/kg

体不可能となることもある。生物や影響の懸念範囲が限定される場合は、現地の水、底質、生物種から構成した室内試験系で特殊な現地条件を設定することが有用と考えられ、エトキサゾールの安全性を実証する為に、南欧精緻評価用の室内マイクロコスム試験を実施した。

脱皮阻害活性を有する殺ダニ剤であるエトキサゾールへの暴露では、ダニと同じ節足動物で脱皮サイクルが比較的短いミジンコ類（実験室室温下：幼体約1～2日、成体約3日間隔）などは長期のみならず急性的にも生態影響が比較的強いが、その作用性から他の多くの水生生物に対する影響の少ない事が分かった（Table 10）。

水 - 底質系でエトキサゾールは速やかに水系から消失するものの、精緻な評価には暴露初期の各種ミジンコ類を始めとするプランクトン群集への影響を詳細に評価する必要があると考えた。また、南欧の夏季の高温、日長、藻類繁茂の富栄養状態などを考慮する必要があるが、実験室内においては温度・照明コントロール、栄養塩添加調節などにより条件設

定が比較的容易に実現可能である。現地（スペイン）の農地周辺での水系生態系を調査、採集し、主要構成要素である水、底質、水草などから実験室で100Lサイズのマイクロコスム試験系を構築し、試験系内に、色々な動物プランクトンの重要な生息場所である水草を収容したカゴを設置することでプランクトン群集の多様性も組み込んだ試験系を構築した。Table 11に示すとおり、この試験系で個体群（population）レベルでワムシ類、ケンミジンコ類、ミジンコ類、カイムシ類、合計12分類もの動物プランクトン類の詳細な評価ができた。最高濃度区で感受性種であるミジンコ類の1種のおカメミジンコ（*Simocephalus vetulus*）に短期間ではあるが個体数減少影響が、また、呼応して餌競合生物群であるワムシ類に短期間の増加が認められたが、全プランクトン個体数や生物多様性、群集構造などは最高濃度区においても影響は認められず、この試験におけるNOEAECは最高濃度区と判断され、標準試験の最感受性種の急性EC<sub>50</sub>値付近での現地在来生物群への許容性を示すことができた。

**Table 11** Summary results of the indoor multi-species microcosm study of etoxazole

	Effect Classification*		
	0.2 µg/L	0.66 µg/L	1.54 µg/L
Population			
Phytoplankton (Chlorophyll-a)	1	1	1 NOEC
Total Rotatoria	1	1 NOEC	2(increase)
Copepoda	1	1	1 NOEC
Copepoda	1	1	1 NOEC
Cyclopoida	1	1	1 NOEC
Nauplia	1	1	1 NOEC
Cladocera	1	1 NOEC	2(decrease)
<i>Simocephalus vetulus</i>	1	1 NOEC	2(decrease)
Chydoridae spp.	1	1	1 NOEC
Chydorus spp.	1	1	1 NOEC
Alona spp.	1	1	1 NOEC
Alonella spp.	1	1	1 NOEC
<i>Graptoleberis testudinaria</i>	1	1	1 NOEC
<i>Pleuroxus</i> spp.	1	1	1 NOEC
Total Ostracoda	1	1	1 NOEC
Total Crustacea	1	1	1 NOEC
Total zooplankton	1	1	1 NOEC
NOEC population		X	
Community			
Taxonomic Richness	1	1	1 NOEC
Community Structure	1	1	1 NOEC
NOEC community			X
NOEAEC			X

\* : Effect classification was based on the EU guidance and summarized as follows :

- Class 1 : no effect ; Class 2 : slight effect ;
- Class 3 : short term effect ;
- Class 4 : long term effect with recovery ;
- Class 5 : irreversible long-term effect

## 今後の展望

自然環境や生物、生態系の複雑さ、未解明な点の多さとそれに関連した評価の難しさから、現在の評価体系、評価手法、解析手法、実験手法なども実用上様々な問題点、不明瞭・未解明な点を残しており、産業界、学術界、行政の各領域でも生態影響評価法の更なる研究・検討、改良・提案が計られ続けている。OECDテストガイドラインも生態影響評価試験は25手法（2008年3月）におよび、現在も低次評価ラボ標準試験の新たな生物種や試験法が検討されている。また、OECDを始め各地域で種々検討されている内分泌攪乱化学物質の試験・評価手法や、AEDG<sup>16)</sup>、HARAP<sup>8)</sup>、ECOFRAM<sup>19)</sup>、EUPRA<sup>45)</sup>、環境省「平成16年度水産動植物登録保留基準設定検討会」報告<sup>11)</sup>、FOCUS Working Group報告書<sup>24)</sup>、など各種報告書などで提案され実際の活用がまだ不十分な様々な手法、すなわち確率論的手法、高度地域特異的シミュレーション、メタ個体群モデリング、流水系模擬生態系試験手法などの今後の更なる進展、実用化が望まれる。また、様々なQSAR毒性予測手法の活用や医薬開発などでも利用されてきているGenomics技術などの将来の活用性なども今後の更なる検討が期待される。今回紹介したマイクロコスム・メソコスム試験手法についても議論、応用、知見収集が続けられており、今後より一層のノウハウ、技術の集積による精緻評価の進展が望まれる。これらの最新技術を駆使することで、当社農業の生態系へ

の安全性を確認し、より環境にやさしい農業の開発を行ってきたい。

## 引用文献

- 1) 生物多様性条約 (平成5年12月21日発行) :  
[http://www.biodic.go.jp/biolaw/jo\\_hon.html](http://www.biodic.go.jp/biolaw/jo_hon.html)
- 2) 谷津・内田, “動物分類名辞典”, 中山書店 (1988).
- 3) 日本比較内分泌学会編, “性分化とホルモン”, 学会出版センター (1984).
- 4) T. Katagi, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **175**, 79 (2002).
- 5) T. Katagi, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **182**, 1 (2004).
- 6) T. Katagi, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **187**, 133 (2006).
- 7) J. Miyamoto, W. Klein, Y. Takimoto and T. R. Roberts, *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 1523 (1985).
- 8) P. J. Campbell, D. J. S. Arnold, T. C. M. Brock, N. J. Grandy, W. Heger, F. Heimbach, S. J. Maund and M. Streloke, “Guidance document on Higher-tier aquatic risk assessment for pesticides (HARAP)”, SETAC-Europe (1999).
- 9) 農林水産省農産園芸局長, “農業の登録申請に係る試験成績について (平成12年11月24日付け12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知, 一部改正平成19年4月2日18消安第14851号)” (2007).
- 10) 環境省, “水産動植物の被害防止に係る農業登録保留基準について”, <http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun-index.html>
- 11) 環境省, “「平成16年度水産動植物登録保留基準設定検討会」報告” (2005).
- 12) Federal Register, Vol. 72, No. 207, Environmental Protection Agency, 40 CFR Parts 9, 152, 156, 159 et al. Pesticides; Data requirements for Conventional Chemicals, Technical Amendments and Data Requirements for Biochemical and Microbial Pesticides; Final Rules (2007).
- 13) U.S. Environmental Protection Agency, “Hazard Evaluation Division Standard Evaluation Procedure Ecological Risk Assessment, EPA 540/9-85-001” (1986).
- 14) U.S. Environmental Protection Agency, “Pesticide Reregistration Rejection Rate Analysis Ecological Effect, EPA 738-R-94-035” (1994).
- 15) U.S. Environmental Protection Agency, “Ecological Risk Assessment : Technical Overview”, [http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk\\_ders/](http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk_ders/), Last updated on Friday, March 7th, 2008.
- 16) World Wildlife Fund/Resolve, “Improving aquatic risk assessment under FIFRA. Report of the aquatic effects dialogue group (AEDG)”, World Wildlife Fund, Washington, D. C” (1992).
- 17) U.S. Environmental Protection Agency, “Water Models”, <http://www.epa.gov/oppefed1/models/water/index.htm>, Last updated on Wednesday, October 31st, 2007.
- 18) U.S. Environmental Protection Agency, “User Manual for EXPRESS, the “EXAMS-PRZM Exposure Simulation Shell”, EPA/600/R-06/095” (2006).
- 19) ECOFRAM Aquatic Workgroup, “ECOFAM Aquatic Report” (1999).
- 20) European Commission, “Commission Directive 96/12/EC of 8 March 1996 amending Council Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market” (1996).
- 21) EU, “Council Directive 97/57/EC of 22 September 1997 establishing Annex VI to Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market” (1997).
- 22) European Commission, “Working Document Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology in the context of the Directive 91/414/EEC, Sanco/3268/2001 rev.4 (final)” (2002).
- 23) European Commission, “FUCUS surface water scenarios in the EU evaluation process under 91/414/EEC, SANCO/4802/2001-rev.2 final (May 2003)” (2003).
- 24) European Commission, “The Final Report of the FOCUS Working Group on Landscape and Mitigation Factors in Ecological Risk Assessment, SANCO/10422/2005, version 1.0” (2005).
- 25) 西條 八束, 坂本 充 編, “メソコスム湖沼生態系の解析”, 名古屋大学出版 (1993).
- 26) U. Riebesell, K. G. Schulz, R. G. J. Bellerby, M. Botros, P. Frische, M. Meyerhoefer, C. Neill, G. Nodal, A. Oschlies, J. Wohlers and E. Zoellner, *Nature*, **450**, 545 (2007).
- 27) E. P. Odum, The mesocosm. *Bioscience*, **34**, 558 (1984).
- 28) Th. Caquet, L. Lagadic, O. Jonot, W. Baturu, M. Kilanda, P. Simon, S. Le. Bras, M. Echaubard and F. Ramade, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **34**, 125 (1996).
- 29) L. W. Touart, “Aquatic mesocosm tests to support pesticide registrations, Technical guidance document, Hazard Evaluation Division, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC.

- EPA/540/09-88-035” (1998).
- 30) EPA ecological effects test guidelines, “OPPTS 850.1950 Field Testing for Aquatic Organisms, Public Draft” (1996).
- 31) SETAC/RESOLVE, “Workshop on aquatic microcosms for ecological assessment of pesticides. Report from a meeting held at Wintergreen Virginia, USA” (1991).
- 32) N. O. Crossland, F. Heimbach, I. R. Hill, A. Boudou, Leeuwangh, P. Matthiessen and G. Persoone, “European workshop on freshwater field tests (EWOFFT)” (1992).
- 33) J. M. Giddings, Th. C. M. Brock, W. Heger, F. Heimbach, S. J. Maund, S. M. Norman, H. T. Ratte, C. Schafers and M. Streloke, “Community-Level Aquatic System Studies-Interpretation Criteria (CLASSIC)”, SETAC (2002).
- 34) SETAC, “Guidance document on testing procedures for pesticides in freshwater static mesocosms” (1992).
- 35) OECD, “Guidance document on simulated freshwater lentic field tests (outdoor microcosms and mesocosms)” (2006).
- 36) J. F. Fairchild, T. W. La Point, J. L. Zajicek, M. K. Nelson, F. J. Dwyer and P. A. Lovely, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 115 (1992).
- 37) S. J. Lozano, S. L. O’Halloran, K. W. Sargent and J. C. Branzner, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 35 (1992).
- 38) E. C. Webber, W. G. Deutsch, D. R. Bayne and W. C. Seesocck, *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 87 (1992).
- 39) H. Tanaka, C. Schanne, T. Gries, M. Miyamoto, T. Katagi, Y. Nishimoto and T. Kumagai, “Evaluation of the Effects of Synthetic Pyrethroid Insecticide Esfenvalerate on Aquatic Ecosystem using Outdoor Microcosm Experiments”, 11th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Poster Session III-3-51A (2006).
- 40) J. Miyamoto, M. Hirano, Y. Takimoto and M. Hatakoshi, “Insect Growth Regulators for Pest Control, with Emphasis on Juvenile Hormone Analogs”, in S. O. Duke, J. J. Menn and J. R. Plimmer, eds., *Pest Control with Enhanced Environmental Safety*, **524**, ACS Symposium Series American Chemical Society (1999), p. 144.
- 41) N. Tatarazako, S. Oda, H. Watanabe, M. Morita and T. Iguchi, *Chemosphere*, **55**, 827 (2003).
- 42) S. Oda, N. Tatarazako, H. Watanabe, M. Morita and T. Iguchi, *Chemosphere*, **60**, 74 (2005).
- 43) S. Oda, N. Tatarazako, H. Watanabe, M. Morita and T. Iguchi, *Chemosphere*, **61**, 1168 (2005).
- 44) S. Hagino, “A State of the Art of Testing Methods for Endocrine Disrupting Chemicals in Fish and Daphnids”, in H. Ohkawa, H. Miyagawa and P. W. Lee, eds., *Pesticide Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA (2007), p. 415.
- 45) A. Hart, eds, “Probabilistic Risk Assessment for Pesticides in Europe (EUPRA)”, Central Science Laboratory (2001).

PROFILE



宮本 貢

Mitsugu MIYAMOTO

住友化学株式会社  
生物環境科学研究所  
主席研究員



片木 敏行

Toshiyuki KATAGI

住友化学株式会社  
生物環境科学研究所  
研究グループマネージャー  
理学博士



田中 仁詞

Hitoshi TANAKA

住友化学株式会社  
生物環境科学研究所  
主任研究員  
水産学博士

# プラズマイオン源質量分析装置を用いる気体試料直接分析法の開発

住友精化(株) 技術室  
西 口 講 平  
宇 谷 啓 介

## Development of Direct Analytical Method for Gaseous Samples by Plasma Source Mass Spectrometer

Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.  
Technical Office

Kohei NISHIGUCHI  
Keisuke UTANI

In recent years the spread of ICP-MS has been remarkable because of high equipment sensitivity and progresses in collision / reaction cell technology. However, direct analysis of gaseous samples is not yet possible because of the difficulty of maintaining plasma during direct analysis. We have developed a gas converter which can move particulate matter included in gas samples to argon in order to now make direct analysis of gas samples possible.

Using this new technology, real-time multi-element monitoring of airborne particulate matter samples was continuously examined by directly introducing an outdoor air sample via a PFA tube, and the signal intensities of 20 elements (40 isotopes) were measured at every 8 minutes for 80 hours. As a result, the signal intensities of Be, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi, Th, and U were obtained at various instances.

### はじめに

近年、ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometer) の普及は目覚しく、装置の高感度化やコリジョン・リアクションセル技術の進歩<sup>1)</sup>によって、その利用範囲は急速に広がっている。また、オートチューニング機能やレーザーアブレーション技術の進歩<sup>2)</sup>によって有機試料や固体試料の直接分析が行われるようになり、分析の迅速性は飛躍的に向上した。しかしながら、環境大気、半導体材料ガス等の気体試料の分析は、試料ガス中の金属成分をフィルターに捕集し、それを溶解、水溶液として測定するのが一般的であり、操作中にコンタミネーションを生じ易く、分析に多大な労力と時間を必要としている。気体試料の直接分析が出来ないのは、気体試料をICP-MSに導入するとプラズマの維持が困難となるばかりか、試料ガス組成に起因して生成する多量の多原子イオンがスペクトル干渉を引き起こす、プラズマの状態が変わってイオン化率が変化し正確な測定が出来ない、等による。

筆者らは、試料ガス中の微粒子をアルゴンガス中

に移動するガス交換器を開発し、気体試料の直接分析を可能とした。本装置を用いれば、試料ガス組成とは無関係に、より純粋なアルゴンプラズマで測定することが出来る。

一方、エアロゾルは地域的なレベルから世界的なレベルまで様々なスケールでその重要性が認識されている。世界的なレベルではエアロゾルが地球温暖化や降水量の変化に重要な役割を果たしていると考えられ、地域的な問題では自動車排ガスや工場排ガスとして放出されるか大気中で2次的に生成したエアロゾルが大気汚染を引き起こし、健康に悪影響を及ぼすと言われている。また、ナノテクノロジーが今までにない機能をもたらすのではないかという期待が膨らむ一方で、人の健康や自然環境にリスクを与えるとの意見も広がっている。最近の疫学的な調査結果によれば、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子は有害成分を多く含有すると共に、気管を通りやすく肺の奥まで到達して肺疾患を引き起こすと考えられている<sup>3)</sup>。

そのような背景から、わが国では先に述べたフィルター捕集・ICP-MS法による測定に加えて各研究機関を中心にEDX (Energy Dispersive X-ray Fluores-

cence Spectrometer)<sup>5)</sup>、INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis)<sup>6)</sup>、PIXE (Particle Induced X-ray Emission)<sup>7)</sup>等を用いて、より時間分解能の高い(1時間レベル)測定が行われつつある。しかしながら、これらの方法は測定の前段で金属成分をフィルターに捕集するため、分析方法に合ったフィルター材質の最適化やバックグラウンドの改善など信頼性の面でまだまだ改善すべき点が多い。

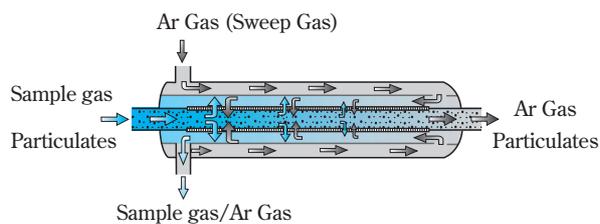
また最近では、個別粒子レーザーイオン化質量分析装置を用いて粒子の組成を測定したり<sup>8)</sup>、微小型電気移動度粒子分級器により微粒子を分級した後、ICP-MSで測定する等の研究<sup>9)</sup>が行われている。しかし、測定可能な最小粒子径が大きい、超微粒子の荷電率が低い等、実用化に向けて解決すべき課題も多い。

筆者らは、開発したガス交換器を用いて環境大気中に浮遊するエアロゾルを直接ICP-MSに導入し、リアルタイム多元素同時モニタリングの可能性を調査した。

## ガス交換器<sup>10)</sup>

### 1. 構造と原理

試料ガスの除去に用いるガス分離膜には気体の拡散を推進力とする多孔質膜と膜と気体の親和力を利用する非多孔質膜とがある。後者は膜材質によって除去出来る成分が限定されることから、筆者らは多孔質膜を用いてガス交換器を試作した。開発したガス交換器の構造(写真)をFig. 1に示す。



**Fig. 1** Structure and a Photograph of a gas converter Apparatus

ガス交換器に導入された試料ガスは、膜内外の分圧差が推進力となって膜外側を向流方向に流れるアルゴンガス(Sweep gasという)中に拡散する。アルゴンガスは同じ原理によって膜内側に拡散し、その結果、ガス交換器出口からはアルゴンガスが流出す

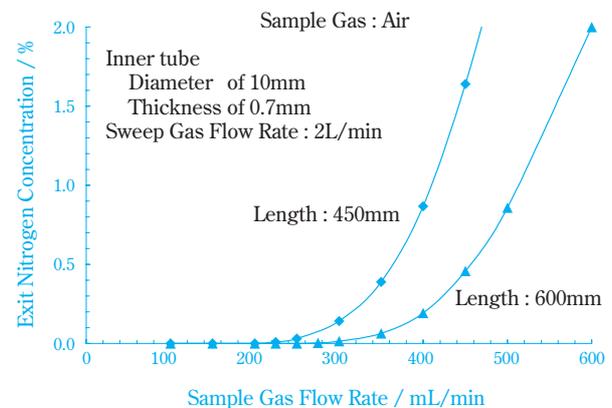
る。試料ガス中に含まれる微粒子は拡散速度が遅いためガス交換器出口からアルゴンガスと共に流出する。結果的に、試料ガス中の微粒子をアルゴンガス中に移動させることが出来る。

ガス交換器の性能は膜の内径、肉厚、孔径、気孔率等に左右され、例えば内径が小さいと滞留時間が短くなり、大きすぎると流れ方向の拡散が悪影響して性能が低下する。また、多孔質膜の孔径は後述する理由から気体の拡散速度に影響しない範囲において細かい方が良く、気孔率は高いほど性能が向上する。ガス交換器の設計にあたっては、これらの条件を最適化することが必要である。

### 2. 性能

#### (1) ガス置換効率

試作したガス交換器の置換効率を求めため、試料ガスとして空気、Sweep gasとしてアルゴンガスを導入し、出口ガス中の窒素濃度をガスクロマトグラフにより測定した。Fig. 2は、Sweep gas流量を2L/minとして外径10mm、肉厚0.7mm、長さ450mmおよび600mmの多孔質膜を用いた時の結果である。

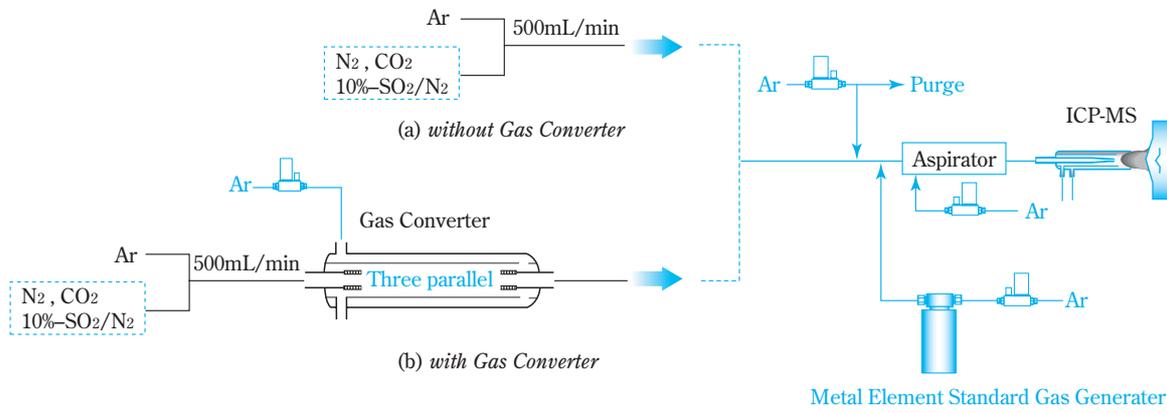


**Fig. 2** The Influence of the Quantity of Sample Gas Introduction to give to Gas Exchange Efficiency

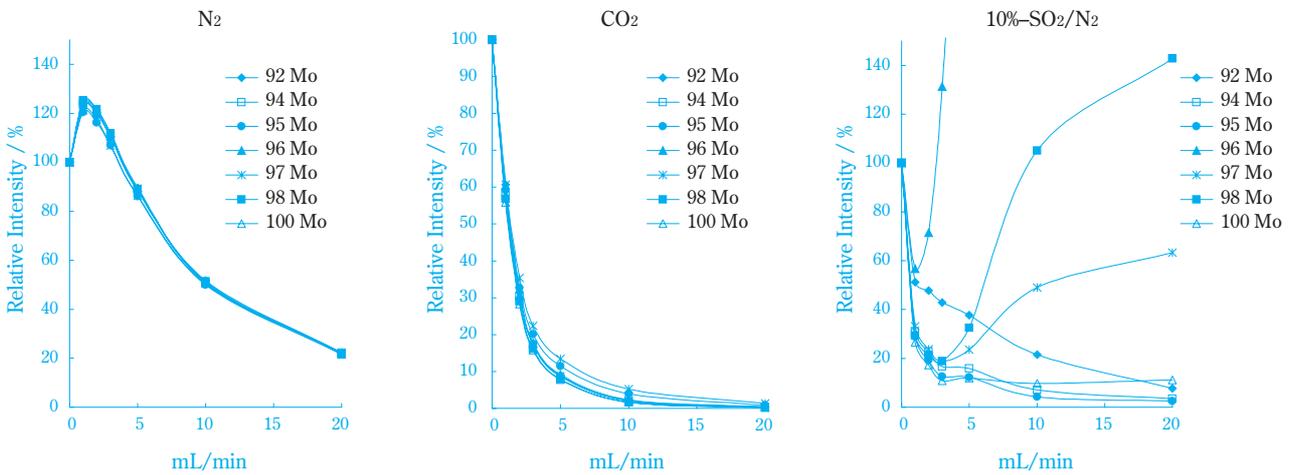
測定結果から、出口ガス中の窒素濃度は試料ガス流量に大きく影響され、長さが450mmの場合は200mL/min、600mmの場合には260mL/minで0.01%以下となり、多孔質膜の長さが長いほど試料ガス流量を大きくすることが出来る。

#### (2) ICP-MSによる評価

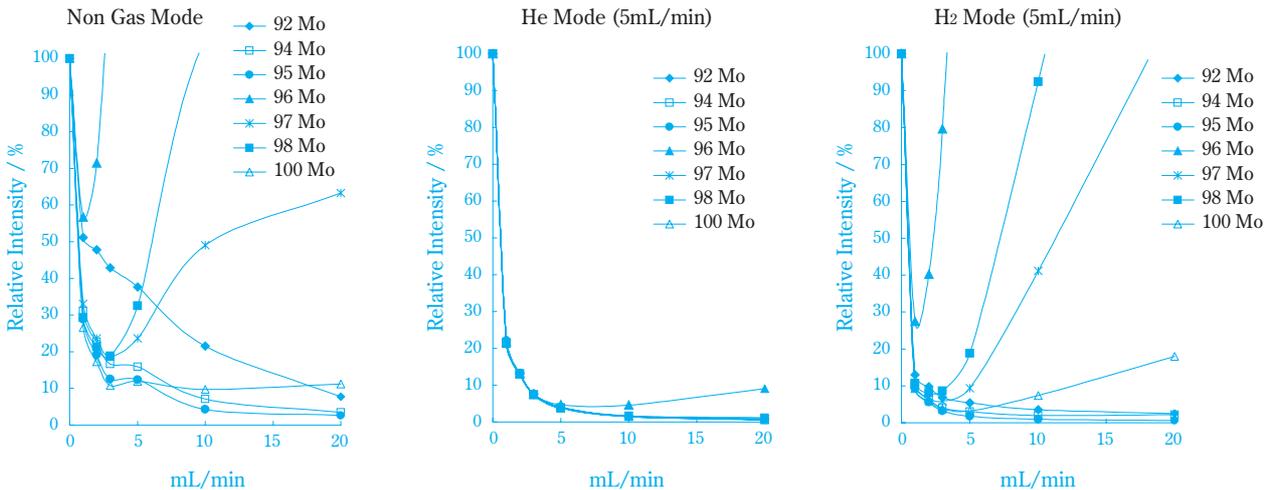
気体試料をICP-MSに導入するとプラズマの維持が困難となり、RF-Powerが低ければそれはより顕著となる。また前述した理由から、極端な感度低下を引き起こす。



**Fig. 3** An Example of Device which Used for Effect of Different Kinds Gas Introduction



**Fig. 4** Interference of Different kinds Gas Introduction



**Fig. 5** Effect of Cell Gas (For Spectrum Interference)

一例として、窒素、炭酸ガス、10%二酸化硫黄 (N<sub>2</sub> バランス) を導入した時の実験結果を紹介する。実験は後述する金属元素標準ガス発生装置を用いて一定量のMoをICP-MSに導入しながら、RF-Power1600Wで

試料ガス流量を変化させて行った。実験装置図をFig. 3に、その結果をFig. 4に示す。

実験結果から、いずれのガスを導入した場合においても試料ガス流量の増加によってMoのイオン強度は

急激に減少する。これは、試料ガスの導入によってプラズマの状態が変化し、装置の最適条件がずれたり電荷移動を起こしてアルゴンのイオン密度が減少するためだと考えられる。また、二酸化硫黄はプラズマ内で多量の硫酸化物イオンを生成し、それがMoの各同位体と重なって観測される。即ち、測定されるイオン強度はMo同位体のイオンと硫酸化物イオンの和となり、その大きさはSとOの同位体存在率に比例するため $m/z : 96 > 98 > 97 > 100$ となっている。

Fig. 5は、二酸化硫黄のスペクトル干渉（イオウ酸化物イオンの妨害）を除去する目的でコリジョン・リアクションセルに水素およびヘリウムを導入した時の結果である。ヘリウムを導入によって硫酸化物イオンの干渉は除去出来るが、イオン強度の急激な減少は避けられない。

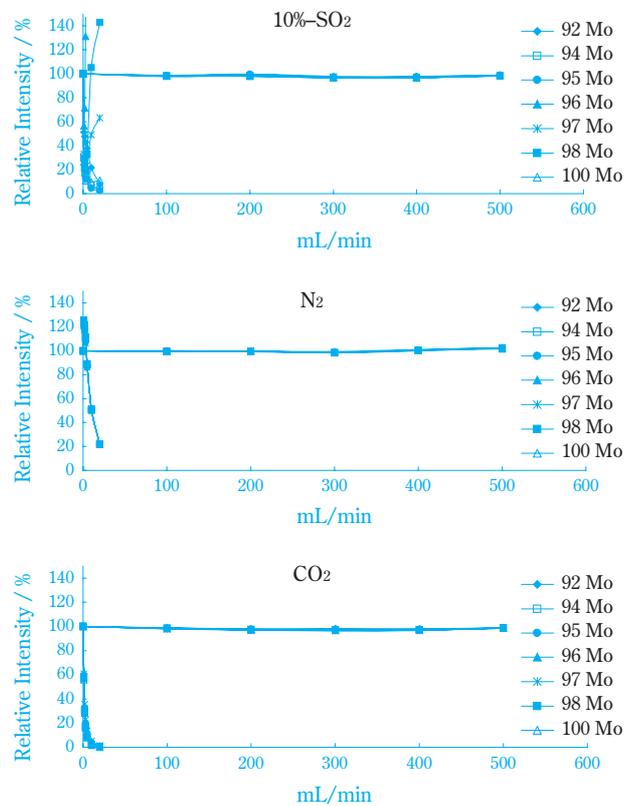
Fig. 4と Fig. 5から、イオン強度の減少する割合は窒素 < 炭酸ガス < 二酸化硫黄の順で大きくなり、二酸化硫黄では僅か0.1mL/minの導入量でも急激に減少することが分かる。

Fig. 6はガス交換器の効果を示すもので、ガス交換器3本を並列に設置し、試料ガス流量を500mL/minまで変化させて得られた結果である。試料ガスはガス交換器によって完全にアルゴンガスに置換されるため、試料ガスに起因するイオン強度の減少は無くなり、硫酸化物によるスペクトル干渉も認められない。

この結果から、プラズマに導入される前に試料ガスを除去するのが最も効果的であると言える。

### 試料導入システム<sup>11)</sup>

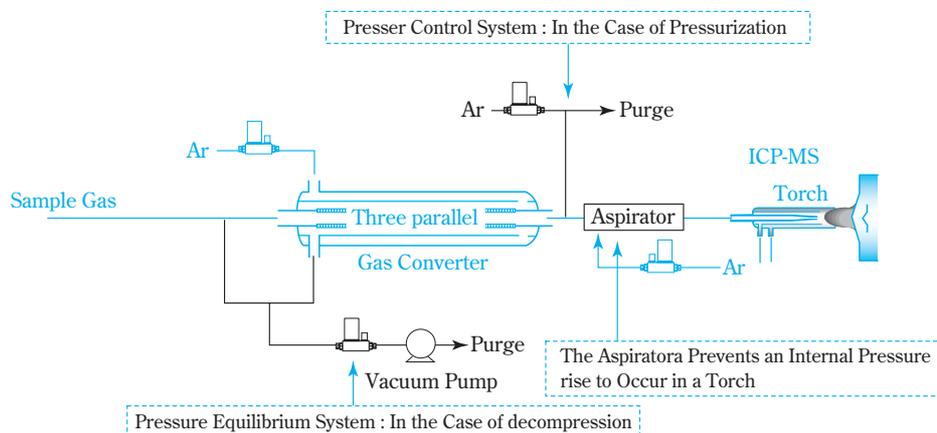
ガス交換器に多孔質膜を用いるため、チューブの内と外に差圧がかかると膜の細孔を通して流れを生ずる。また試料ガスとアルゴンガスの相互拡散速度に違いがあると、ガス交換器の出口流量は変化する。



**Fig. 6** Effect of A Gas Converter ( For Interference of the Different Kind Gas)

このうち前者は、前述したように多孔質膜の孔径を小さくすることで改善することが可能である。これら2つの問題を解決する目的で考案した試料導入システムは、Fig. 7に示すようにアスピレータと均圧ラインとで構成する。

ICP-MSとガス交換器を接続すれば、トーチのセンターチューブで生ずる圧力上昇は多孔質チューブ内に伝わるが本システムを用いることによってそれを防ぐことが出来る。また、遠く離れた測定点から試



**Fig. 7** A Figure of Constitution of the Sample Introduction System

料ガスを吸引する場合等、サンプリングラインが負圧となる時には多孔質チューブの内と外を均圧化させる。

金属元素標準ガス発生装置<sup>12)</sup>

一般に、ICP-MSの測定条件の最適化は標準溶液を用いて行われるため、通常の方法によって気体試料直接分析法の条件設定を行うのは困難である。筆者らは、装置のチューニングや精度管理を目的に金属元素標準ガス発生装置を開発した。

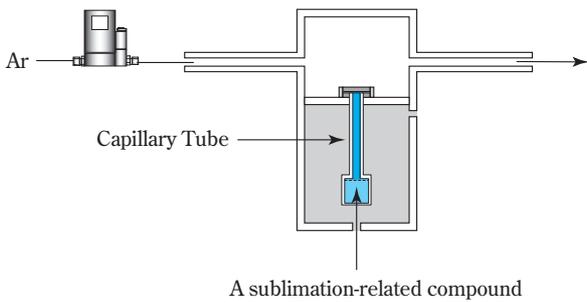


Fig. 8 The Structure of the Metallic Element Standard Gas Generator

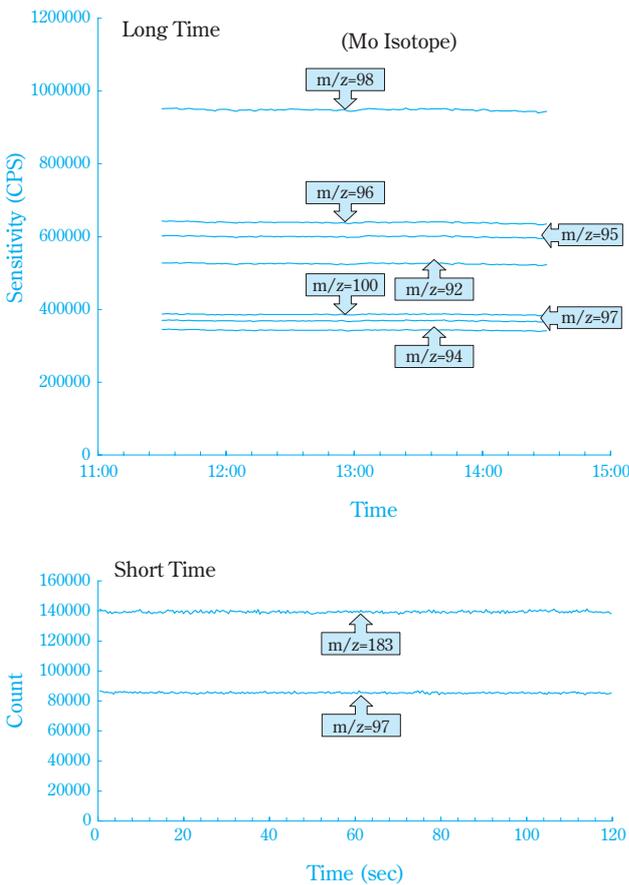


Fig. 9 Stability of the Standard Gas Concentration

発生装置の構造はFig. 8に示すように、常温で僅かに昇華圧を有する固体を封入したセルとアルゴンガスの流路とをキャピラリーで連通させ、キャピラリー内の気流を防止するための機構を付加したものである。原理は極めて簡単で、発生量はキャピラリー内での拡散が律速となり、濃度は温度とアルゴンガス流量によって決まる。発生する金属成分量は数百pg/minであることから理論的には数十年にわたって使用出来る。

Fig. 9は、標準ガスをICP-MSに連続導入して得られた結果で、長時間安定性と短時間安定性を示しており濃度が非常に安定していることが分かる。

分析の高感度化<sup>13)</sup>

気体試料直接分析法の課題は、試料中の共存成分によるスペクトル干渉の除去と高感度化の2つで、特に、濃縮操作が無いため高感度化は極めて重要である。前者には、ガス交換器による気体成分の除去、コリジョン・リアクションセル技術の利用、高分解能ICP-MSの使用等が効果的であるが、後者には、装置の高性能化と測定条件の最適化以外に有効な手段は見当たらない。

1. 窒素の導入効果

本法で生成するプラズマはドライプラズマであるためプラズマの温度は通常の溶液導入法と比べて高く、少量の窒素を導入することでプラズマのイオン密度が上がり、結果として高感度化が期待出来る。

一定量のMoを導入しながら、RF-Power1600Wにおける窒素導入量の影響について調べた結果をFig. 10に示す。Moのイオン強度は窒素導入量とサンプリン

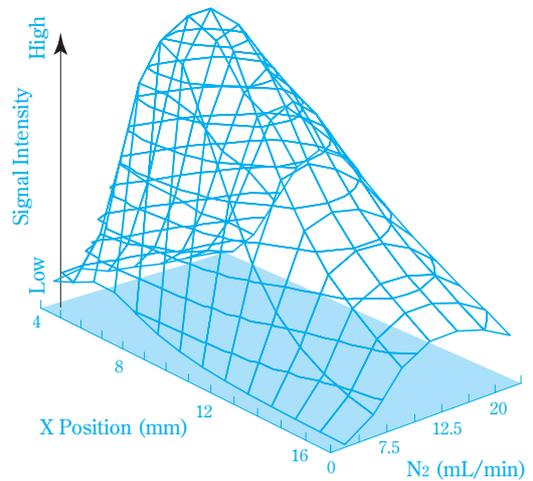
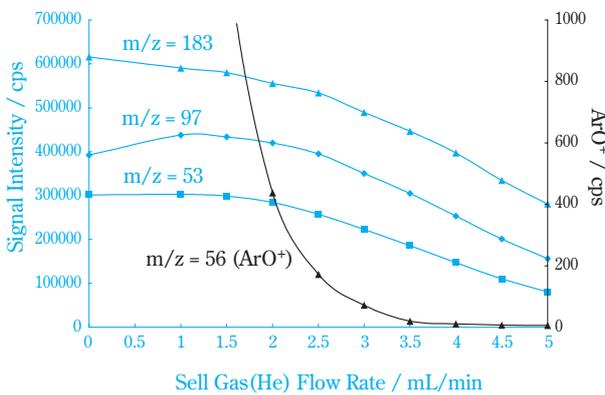


Fig. 10 Effect of Sampling Depth and Nitrogen Introduction

グ深さに大きく影響され、窒素を導入しない場合と比較して窒素導入量を最適化することで7~8倍の高感度化が認められる。実験結果を基にサンプリング深さと窒素導入量は8.5mm、7.0mL/minに決定した。

## 2. クールプラズマとセルガスの併用

ArO<sup>+</sup>のスペクトル干渉を受けるFeの測定条件を最適化するために、RF-Power600Wにおける最適条件を検討した結果、サンプリング深さと窒素導入量は21.5mm、22.5mL/minとした。また、セルガスの最適流量についてはFig. 11に示すデータからヘリウム導入量を3.5mL/minとした。



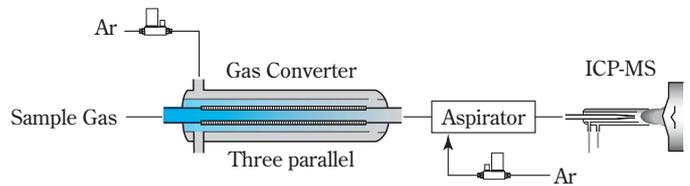
**Fig. 11** Effect of A Cell Gas (Comparison with ArO)

## 3. 時間分析の効果

プラズマ条件の最適化による高感度化に加え、時間分析では粒子個々がスパイク状の信号として捕らえられることから、それによる高感度化が期待出来る。後述する時間分析の結果から、ICP-MSでの粒子1個の検出(滞在)時間は概ね10ms程度であると考えられる。粒子の個数濃度が1個/Lである試料ガスを積分時間10msで時間分析すると仮定すれば、溶液導入法で同じ信号高さを得るために必要な試料ガス量は12000m<sup>3</sup>となる(但し、試料溶液量を50mL、試料導入流量を0.5mL/min、噴霧効率を5%として計算)。従って、クリーンルームの環境空気のように粒子の個数濃度が非常に小さい試料では直接分析法(時間分析)が圧倒的に有利である。

### 環境大気中エアロゾルの測定<sup>13)-15)</sup>

これまでの検討結果を検証する目的で、Fig. 12に示すシステムを用いて環境大気中エアロゾルの測定を行った。



**Fig. 12** Schematic Diagram and a photograph of Sample Introduction System

ICP-MSの測定条件は、試料導入流量を600mL/minとし、

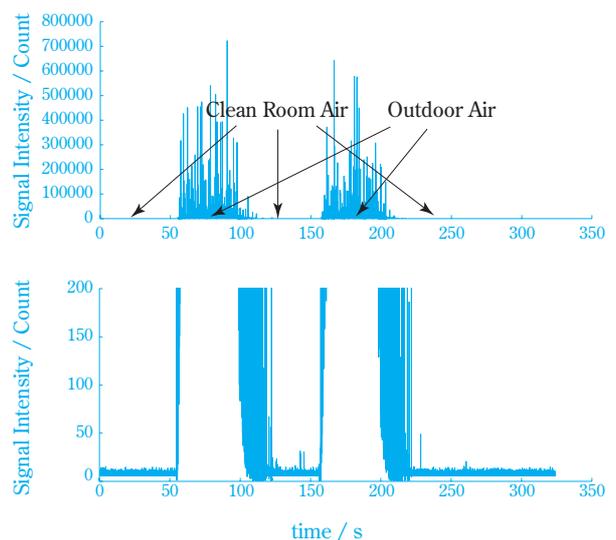
- ① RF-Power1600W (Hot Plasma)
- ② RF-Power600W (Cool Plasma) の2条件とした。

## 1. 時間分析の実例

### (1) Feの測定

セルガスとしてヘリウム3.5mL/minを導入し、積分時間10msで測定条件②を用いて行った環境大気中Feの時間分析結果をFig. 13に示す。

測定は、クリーンルーム内の空気と屋外大気を交互に繰り返し導入した。2つのグラフは同一の測定結果を縦軸のスケールを変えて表わしたもので、下図は上のグラフを4000倍に拡大したものである。僅か

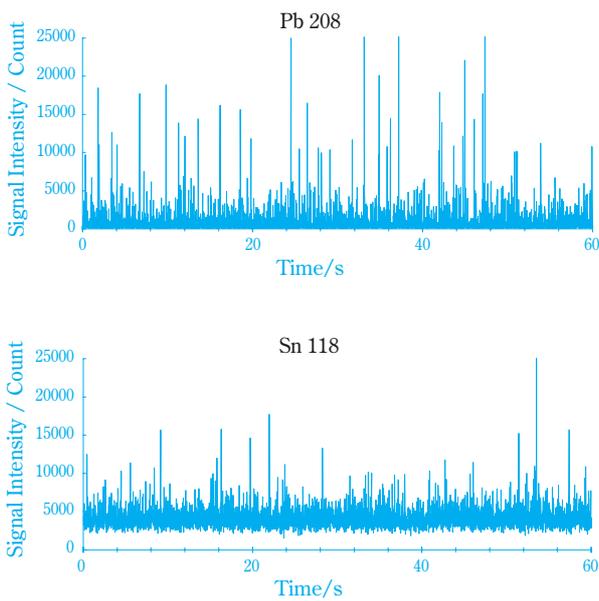


**Fig. 13** Signal Intensity of <sup>56</sup>Fe in Clean Room Air and Outdoor Air

な酸素の混入によっても $\text{ArO}^+$ を生成して分析が困難となるFeの測定が、大量の空気導入によっても極めて高感度に測定出来ることが分かる。

## (2) Sn、Pbの測定

積分時間10msで測定条件①を用いて行った環境大気中のSnとPbの時間分析結果をFig. 14に示す。



**Fig. 14** A Measurement Result in Time Analysis of Sn and the Pb

SnとPb、2つの測定結果を比較すると、Snの結果ではベースが浮き上がっているように見える。これは、極めて微細な粒子が数多く存在しているためだと考えられる。そこで、超微粒子の存在を確認するために、環境大気をクリーンな空気をういて10、100、1000、10000倍と段階的に希釈して時間分析を行った。その結果、10ms当りのイオン強度は100倍希釈までは全体のベースが比例的に減少し、その後はイオン強度100程度のピークの数が増加して減少した。この結果から、イオン強度100程度のSnを含む微細な粒子が1mL当り1000個程度存在しているものと見積もられた。

このように、直接分析方法は金属元素の質量濃度に加え定性的ではあるが微粒子の大きさや個数濃度についての情報も得ることが出来る。

## 2. モニタリングの実例

測定条件①を用いて、環境大気中20元素を約80時間連続モニタリングした結果の一例をFig. 15に示す(測定は約8分間隔で実施した)。

測定結果から、U、Th、Beなどの微量元素についても十分に測定可能であることが分かった。また、Sb、Sn、Pb、Tl、Cd、Bi、Ag、などの人為起源によると思われる元素がそれぞれのパターンでモニタリングされ、これらのパターンから様々な情報が読み取れた。

例えば、

- i) 全ての元素濃度は刻々と変化しており、Tlの濃度変動が2000倍以上になる等、時間的な変動は極めて大きい
- ii) Pb、Cd、Tlなどのように、パターンが非常に良く一致している元素は発生源が同一であると推測される
- iii) ThとUの濃度を地殻における存在率と比較するとUの濃度比が高いことから、生産活動などの人為的な要因が考えられる
- iv) Beのデータを解析して得られた濃度分布曲線は<sup>13)</sup>、明らかに2つの分布の重なりを示し、複数の発生源の存在を示唆している、など。

また、得られた元素毎の同位体パターンは良く一致しており、モニタリング前後のメモリー効果も無いことから分析の信頼性が高いことが分かる。

今回の測定結果が示すように、大気中のエアロゾルは時間的・空間的に濃度が大きく変動しており、その動態解明には時間分解能の高い測定方法が不可欠で、本法の有効性が検証された。

## おわりに

これまで述べたように、

- i) 気体試料の直接分析が可能となった。(あらゆる気体成分を除去することで、プラズマが安定し、試料ガスによるスペクトル干渉を防止出来た)
- ii) 少量の窒素導入により、7~8倍の高感度化が図れた。
- iii) リアルタイム多元素同時モニタリングが可能となった。
- iv) 環境大気中エアロゾルの動態解明に極めて有効であることを検証することが出来た。

本技術は、ガス交換器を用いることで初めて可能になったものであり、環境大気のみならず様々な試料に用いることが出来る。また、ICP-TOFMSやMC-ICP-MSを用いれば、気体試料中微粒子の組成や同位体の直接分析も可能になるものと思われる。

本稿で紹介した技術は、日本化学会において評価され、平成19年度の日本化学会 化学技術有功賞を受賞した。今後、本技術がプラズマ質量分析装置のさ

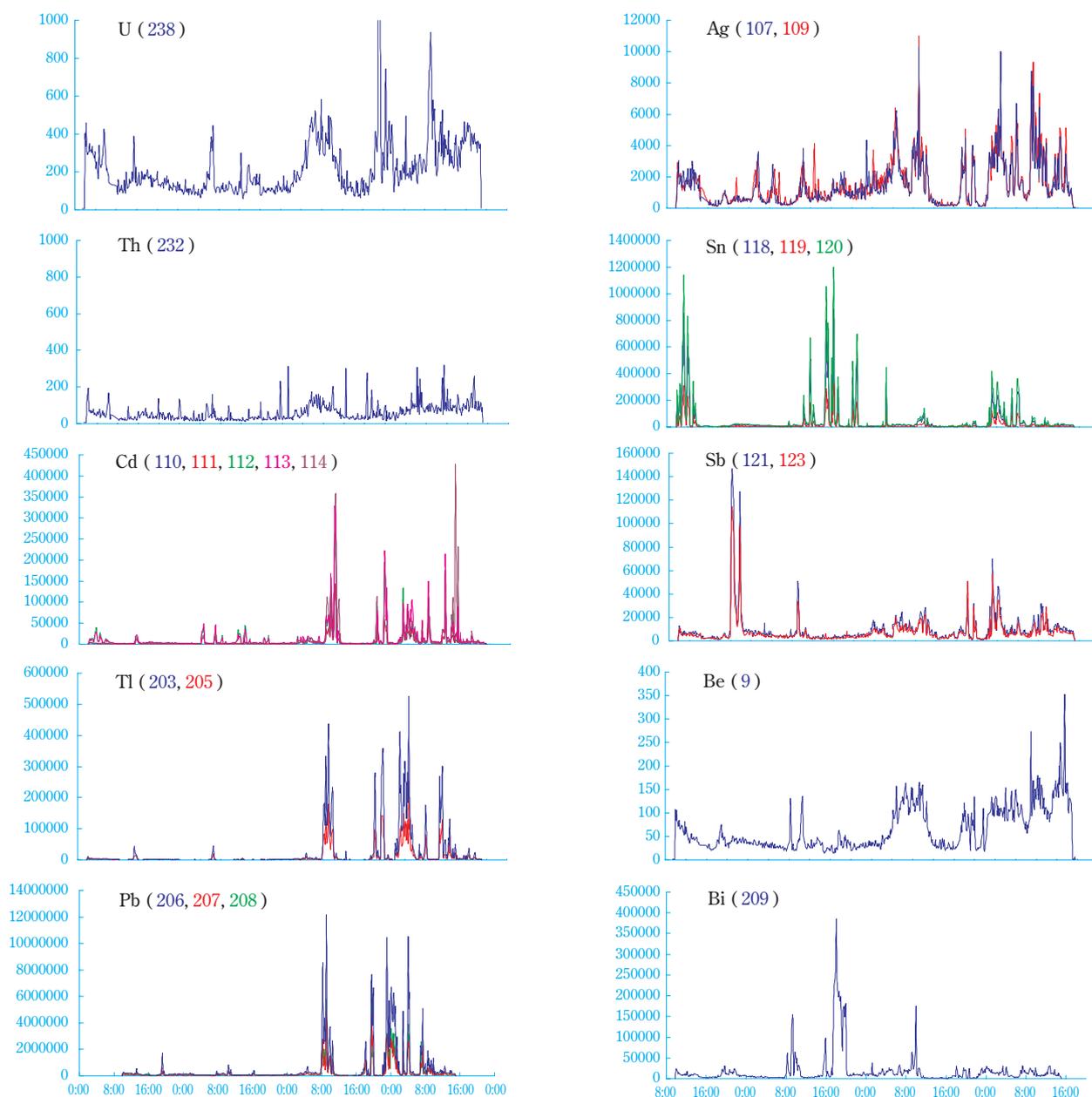


Fig. 15 Continuous Multielement Monitoring of Enviromental for 80 Hours

らなる発展に寄与し、大気環境の動態解明などを通じて社会貢献に繋がれば幸いです。

### 謝辞

本研究を進めるに当たり、ご助言を請け賜った名古屋大学の原口 紘丞名誉教授と、ご指導頂いた環境省環境調査研修所の藤森 英治博士に感謝の意を表します。

### 引用文献

- 1) 高橋 純一, 山田 憲幸, 分析化学, 53, 1257 (2004).
- 2) 平田 岳史, 浅田 陽一, A. Tunheng, 大野 剛, 飯

塚 毅, 早野 由美子, 谷水 雅治, 折橋 祐二, 分析化学, 53, 491 (2004).

- 3) 酒井 俊史, 野島 雅, 二瓶 好正, 分析化学, 56, 631 (2007).
- 4) 河合 潤, HORIBA Technical Reports, 33, 46 (2007).
- 5) 鎌滝 裕輝, “東京都環境科学研究所年報, 2003”, p.40.
- 6) 鈴木 章悟, 岡田 往子, 平井 昭司, 分析化学, 52, 325 (2003).
- 7) 斉藤 勝美, NMCC 共同利用研究成果報文集, 13, 381 (2005).
- 8) 松見 豊, 高橋 けんし, 竹川 暢之, 近藤 豊, 駒崎

- 雄一, 宮崎 雄三, 気象研究ノート, 209, 81 (2005).  
9) 労働省産業医学総合研究所長, 特開2001-239181 (2001).  
10) 住友精化(株), 特開2006-170659 (2006).  
11) 住友精化(株), WO 2007/129513 (2007).  
12) 住友精化(株), 特許3672267 (2005).

- 13) 西口 講平, 宇谷 啓介, プラズマ分光分析研究会講演要旨集, 70, 33 (2007).  
14) K. Nishiguchi, K. Utani, Agilent ICP-MS Journal, 28, 2 (2006).  
15) K. Nishiguchi, K. Utani, E. Fujimori, "International Symposium on Metallomics 2007", p.142.

PROFILE



西口 講平  
*Kohei NISHIGUCHI*  
住友精化株式会社  
技術室  
研究員



宇谷 啓介  
*Keisuke UTANI*  
住友精化株式会社  
技術室  
専任リーダー

# イムノアッセイ(PCBセンサー) による絶縁油中PCBの スクリーニング

(株)住化分析センター

愛媛事業所

今西 克也

## Immunoassay Screening Method for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Insulating Oil (PCB sensor)

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.  
Ehime Laboratory

Katsuya IMANISHI

Low level quantities of PCBs were mixed into insulating oil used in electrical machinery, mainly transformers, as recognized by the Japanese government in 2003, however production and use of PCBs has been prohibited since 1973. The necessity of testing approximately several million transformers for PCB contamination has stimulated urgent interest in development of measurement techniques. We report the performance of our developed rapid and simple immunoassay system for the detection of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil.

### はじめに

ポリ塩化ビフェニル(PCB)は、不燃性、絶縁性などの特性を有することから、トランスやコンデンサー等の絶縁油あるいは熱媒体等幅広い分野で使用された。しかしながら、1968年に食用油にPCBが混入したカネミ油症事件が発生するなど、その高い毒性が明らかになり、1973年に制定された「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」により製造・輸入が禁止され、既に使用されていたPCBは廃棄物として厳重に保管されることとなった。その後、PCB廃棄物は長期にわたりほとんど処理が行われず、紛失等による環境汚染の進行が懸念される状況の中、PCB廃棄物対策を進めるべく、2001年6月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法(PCB特措法)」が公布され、保管されていたPCBの無害化処理を2016年までに完了させることとなった。

PCBは化学的に安定で難分解性であり、長距離移動性があること、生体内での蓄積性が高く、生体毒性も高い性質を併せ持つことから、同様な性質を有するDDTやクロルデン等の塩素系農業9物質及びダ

イオキシソリン類とともに残留性有機汚染物質(POPs)に指定され、地球規模での汚染の拡大を防ぐためにその使用規制や廃棄等に関する国際条約(ストックホルム条約:POPs条約)が2001年5月に採択された。日本は2002年8月にPOPs条約を批准し、国内だけでなく国際的な規制の枠組みの中でもPCB廃棄物対策を進めている。

一方、2003年に、現在使用されている一部の重電機器中の絶縁油が微量のPCBで汚染されている可能性(低濃度PCB汚染物)が報告された<sup>1)</sup>。これら汚染が疑われる重電機器は、数百万台に達すると推定され<sup>2)</sup>、その適正な処理のためには機器中の絶縁油に含まれるPCB濃度を明確にし、汚染の有無を判定することが急務となった。つまり、2001年に公布されたPCB特措法による当初の処理計画では想定されていなかった膨大な数量の油試料について、PCB汚染の有無を判定するための迅速・安価な測定法が必要となった訳である。本報告では、従来から実施されている機器を使ったPCBの分析技術及び上述の社会的要望に応えるべく当社が新たに開発したイムノアッセイによるPCBのスクリーニング測定法について述べる。

絶縁油中PCBの機器分析法

PCBはFig. 1に示すようにビフェニル骨格に塩素が置換した化合物の総称で、Table 1に示すように塩素の置換位置と置換数により理論的には10種類の同族体、209種類の異性体が存在し、その全てが分析対象となる。PCBの測定は、一般的にガスクロマトグラフ (GC) を使用し、可能な範囲で異性体を分離し、Fig. 2に示すような多種類の異性体ピークをそれぞれ定量した後、合算するため解析には多大な手間を要する。GCに接続する検出器は必要とされる精度、感度及びコスト等に応じて様々な種類が利用可能だが、古くから、ハロゲン元素を含む化合物に対して選択性が高い電子捕獲型検出器 (ECD) が最も汎用的に利用されている。絶縁油には主に、脂肪族炭化水素を主成分とした鉱物油が使用されているが、測定装



Fig. 1 The chemical formula of PCBs

Table 1 Name of homologue and number of isomer of PCBs

Number of chlorine	Name of homologue	Number of isomer
1	Mono chlorinated	3
2	Di chlorinated	12
3	Tri chlorinated	24
4	Tetra chlorinated	36
5	Penta chlorinated	42
6	Hexa chlorinated	36
7	Hepta chlorinated	24
8	Octa chlorinated	12
9	Nona chlorinated	3
10	Deca chlorinated	1
Total		209

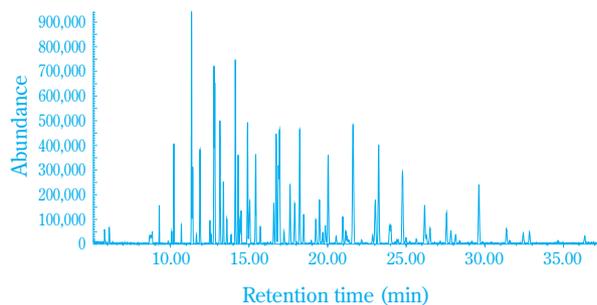


Fig. 2 Total ion chromatogram of PCBs (Measurement by GC-LRMS)

置の特性だけではPCBとの分離・選択的検出が困難なため、前処理が必要となる。一例として無害化後の絶縁油試料に対する公定法の前処理フローをFig. 3に示す。脂肪族炭化水素はPCBと同様に脂溶性が高いこと、また鉱物油には主成分以外で測定に悪影響を及ぼす化合物が微量ながらも含まれていることから、複雑で熟練を要する前処理が必要となる。

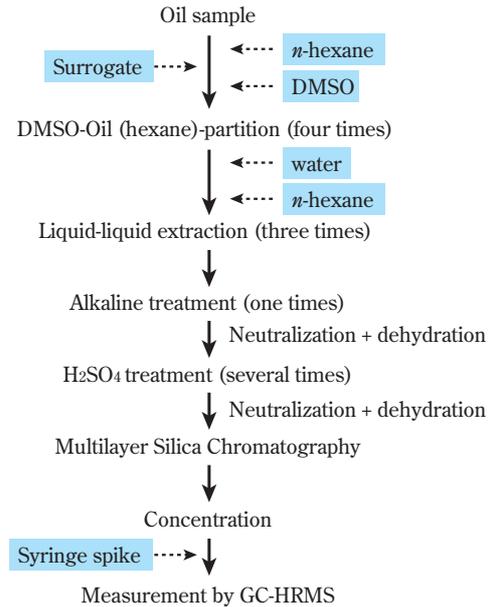


Fig. 3 PCBs analytical procedure (Official method for decomposed insulating oil)

現在、重電機器の低濃度PCB汚染の有無を判定するために無害化前の絶縁油中のPCBを測定する公定法は存在しないが、無害化に伴う処理済み油、洗浄油などの廃油試料に加えて水、底質、大気、生物等の環境試料には公定法または準公定法が規定されており、ここ数年、それらの方法を改良した様々な簡易分析法が開発されている<sup>3)</sup>。PCB汚染の有無を判定する際には、無害化後の油の基準濃度と同じ0.5mg/kg以下まで検出可能なことが前提条件と考えられており、当社でも絶縁油とPCBの効率的な分離が可能なゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を前処理に利用したGPC/GC-ECD法 (検出下限: 0.1mg/kg) や四重極型質量分析計 (LRMS) の高い選択性を利用したGC-LRMS法 (検出下限: 0.05mg/kg) を開発してきた<sup>4), 5)</sup>。機器による簡易分析法は、無害化後の油に対する公定法で採用されている超高感度に検出可能な高分解能質量分析計 (HRMS) を使用したGC-HRMS法 (検出下限: 0.05mg/kg以下) と比べ簡易化が図られているものの、いずれの技術も前処理及び測定に数日以上を要し、費用も比較的高価となる。したがって、微量の

PCBの混入が疑われる膨大な試料を日常的に測定することは、現実的に困難な状況にある。そこで、我々は機器分析法と比べ測定精度にやや劣るものの、費用や迅速性に優れている生物検定法に着目し開発を行った。

### 絶縁油中PCBのイムノアッセイ法

#### 1. イムノアッセイ

生物検定法とは、生物そのものを使用した方法、受容体や抗体のような生物素子を使用した方法、遺伝子を使用した方法等を利用して検定を行う方法であり、一般的に機器分析に比べて操作が簡易に行えることが特徴である。検定とは定量することが目的ではなく、特定の基準に対する合否判定や等級認定することを意味しており、いわゆるスクリーニングに利用することが目的となる点が大きな特徴である。生物検定法は古くから臨床検査では広く利用されていたが、近年になって環境分析でも注目されており、2005年にはダイオキシン類の簡易測定法として住友化学(株)が開発したAh-レセプター法を含む4種類の技術が公定法化されている。欧州では食品中のダイオキシン類の検出法としてスクリーニングが採用<sup>6)</sup>されており、米国でもイムノアッセイを種々の化学物質のスクリーニングに適用する試みがEnvironmental Protection Agency (EPA) で検討されている<sup>7)</sup>。また、今回我々が採用したイムノアッセイでは公定法としては採用されていないものの、外因性内分泌攪乱化学物質や農薬等を対象として数100種類の測定キットが一般販売されている。なお、PCBを測定対象とした手法としては、数種類のイムノアッセイが報告されており<sup>8)</sup>、現在、日本工業規格 (JIS) の通則としての標準化も検討されている。

イムノアッセイは免疫化学的測定法と呼ばれており、抗原抗体反応を利用した抗原または抗体蛋白量を測定する方法である。抗原抗体反応とは抗原とその抗原に対して生体内でつくられた抗体との間で起こる反応であり、生体外部由来の異物 (抗原) から生体を守るために異物と認識し、無毒化もしくは排泄等の生体反応が起こる免疫システムである。イムノアッセイはこの反応の度合いを計測し、物質量の測定に適用する。実際には、測定対象物質もしくはその類似物質を抗原としてマウス等の動物に免疫することにより作製した抗体を利用する。抗体はFig. 4に示すようにY字型のモデル構造をとる糖タンパク分子であり、可変領域と呼ばれる上半分のV字の先端に近い半分で抗原を認識する。可変領域にある種々のアミノ酸配列の組み合わせが変わることにより、様々な抗原に対してそれぞれ特異的に結合できる抗

体が多種多様に生成可能となる。なお抗体には、様々な抗体分子種が混合しているポリクローナル抗体と単一の抗体産生細胞に由来するクローンから得られたモノクローナル抗体とに分けられるが、PCBのようにタンパク質よりはるかに低分子の化合物に対するイムノアッセイについては、一般的には特異性が高いモノクローナル抗体が用いられている。

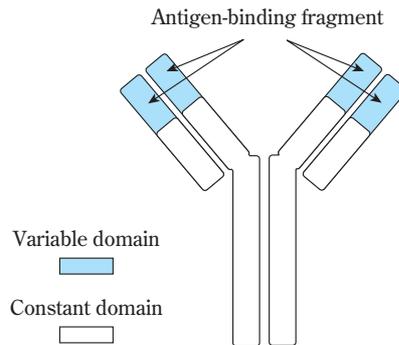


Fig. 4 Structure of antibody

イムノアッセイの測定原理は、1930年代に最初に開発されており歴史は古いが、実用的に利用されたのは抗原を放射性物質で標識したラジオイムノアッセイが開発された1950年代後半以降である<sup>9)</sup>。測定対象蛋白と非対称蛋白との分離方法、測定対象抗原もしくは抗体の標識方法、標識物質の検出方法等で多種多様な技術が開発されてきた<sup>10)</sup>。現在では暴露や廃棄物の問題等から非放射性イムノアッセイが一般的であり、酵素反応を標識物質として利用するパッチ式の酵素免疫測定法 (ELISA) が広く利用されているが<sup>9), 10)</sup>、我々はモノクローナル抗体を用いて、フロー式の測定法でELISAより高感度に測定可能な原理を持つ結合平衡除外法 (KinExA法) を採用した。なお、KinExA法についての詳細はここでは割愛するが、文献を参考にして頂きたい<sup>11)-13)</sup>。

前述の通り、膨大な試料数となる絶縁油中のPCB測定においては、汚染が疑われる試料を見つけ出すために、スクリーニングという概念を利用することが適している。ここでは、今回我々が開発した迅速で多検体処理に最適なイムノアッセイによる絶縁油中PCBのスクリーニング方法 (PCBセンサー) について紹介する。なお、本法は無害化前の絶縁油中のPCBを0.5mg/kgのレベルでスクリーニング可能な方法として設計した。

#### 2. PCBセンサーの測定原理

本法は抗PCB抗体とPCB (抗原) との抗原抗体反応を利用してPCBを検出する。検出原理をFig. 5に示

す。まず、抗体とPCBを混合し、結合平衡状態とする。抗体とPCBの結合の割合は抗体濃度を一定としているので、PCB濃度に依存する。次に、この混合溶液を、PCB類似物(疑似抗原)を含む薄膜を装着した検出セルに送液する。混合溶液が検出セルを通過する時にPCBと結合していない抗体は疑似抗原と反応し、膜上に捕捉される。ちなみに、PCBが多量に含まれる場合、抗体は液中のPCBと反応するため、膜上の疑似抗原とはほとんど反応しない。このため、PCBと結合した抗体は膜を通過し、膜上に捕捉される抗体の量は減少する。膜上に蓄積した抗体は予め金コロイド(赤紫色)で標識化していることから、膜の光吸収度を吸光光度計を用いて計測することによりPCB濃度を算出する。具体的には、PCB濃度が低い場合、膜上に捕捉される抗体量が多くなり、赤色を呈するので、膜の光吸収度が大きくなる。逆に、PCB濃度が高い場合、膜は呈色せず光吸収度は小さくなる。

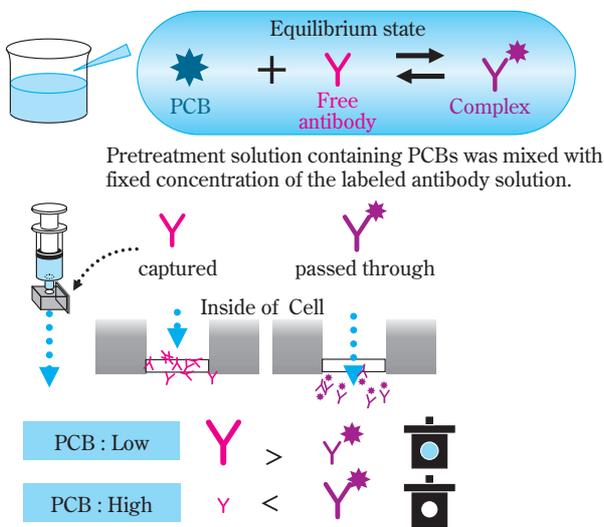


Fig. 5 Principle of measurement for immunoassay

### 3. 前処理方法

一般的にイムノアッセイ法では、抗原抗体反応に悪影響を及ぼす夾雑物の除去が必須であるが、スクリーニング法としての簡易性、迅速性を有効にするためには、絶縁油試料からPCBを抽出する操作の簡易化が重要となる。今回、我々は極めて単純な前処理方法を開発し、同時にキット化を図ることによって簡易かつ迅速な前処理を可能とした<sup>14) - 18)</sup>。前処理方法の簡易操作フローをFig. 6に示す。まず、発煙硫酸含浸シリカゲルを含む多層カラムに絶縁油試料を添加し、測定妨害成分の分解精製処理を行う。次に、ヘキサン (*n*-ヘキサン) により多層カラムからPCBを

溶出させ、溶出液にジメチルスルホキシド (DMSO) を一定量添加後、ロータリーエバポレーターを用いて *n*-ヘキサンを濃縮除去し、DMSOへの溶媒置換を行う。この時点では多層カラムで分解されない大部分の絶縁油層とDMSOの層が分離しているため、イムノアッセイで使用するDMSO層のみを採取し、前処理を完了させる。これら前処理に要する時間は、1検体わずか約15分であるが、カラム工程で多検体を並行処理できるので、1日あたり60検体以上の前処理が可能である。

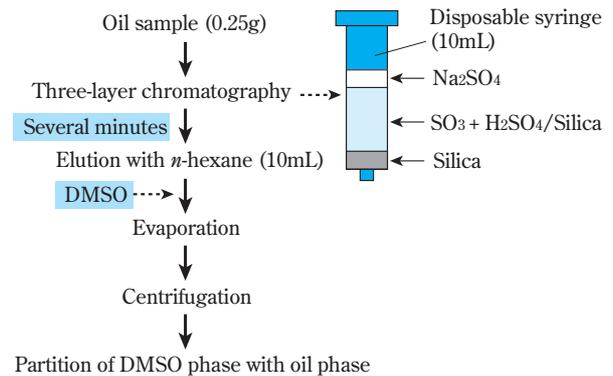


Fig. 6 Extraction and clean-up procedure for immunoassay

本法は複雑な操作は必要とせず、使用する設備類は汎用品で高度な技術習得は不要である。設備類は全て移動可能な大きさや重さであること、試料量が少なく、カラムやフラスコも小型であることから省スペースでの作業が可能であり、可搬性もある。有機溶媒を極少量 (*n*-ヘキサン: 約10mL、DMSO: 0.25mL) しか使用しないことも特徴である。また、発煙硫酸含浸シリカゲルはキットとしてガラス管に封入されており、液体の発煙硫酸を取り扱うことと比較すると分析精度、安全性が大きく向上している。

### 4. 測定方法

測定方法の簡易操作フローをFig. 7に示す。前処理方法と同様にキットを利用し、スクリーニング法としての簡易性、迅速性を有効にできるような方法を開発した。まず、前述の前処理を実施したDMSO抽出液と抗体溶液を混合し、PCBと抗体との結合平衡反応を室温にて1時間行う。次に、この混合溶液をシリンジに採取し、抗体捕捉膜を含む検出セルにシリンジポンプを用いて一定流速 (8.5mL/min) で送液する。生理食塩水(生化学用緩衝液)により膜を洗浄した後、光透過率に影響する水分を除去するため膜を乾燥させる。最後に専用の携帯型吸光光度計により膜の光透過率を計測する。これら測定に要する

時間は約2時間であるが、結合平衡反応と膜の乾燥を除く実工数は約10分に過ぎず、前処理と同様に多検体を並行処理できるので、1日あたり80検体以上の測定が可能である。

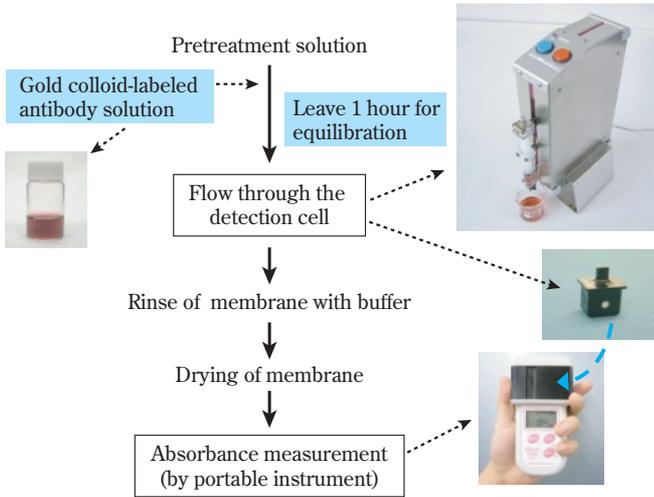


Fig. 7 Immunoassay procedure

前処理と同様に、高度な技術習得は不要で、設備類の可搬性も高く、省スペースでの作業が可能である。特に携帯型の吸光光度計はハンディタイプであることが特徴であり、複雑な設定を必要としないことから、多検体の迅速分析で重要となる簡易性に優れている。

5. 測定性能

(1) 各種PCB組成に対する交差反応性

日本で製造され、PCBが混入した絶縁油には四種類のPCB混合物(カネクロール(KC)-300, 400, 500, 600)が単独もしくは種々に混合された状態で含まれ

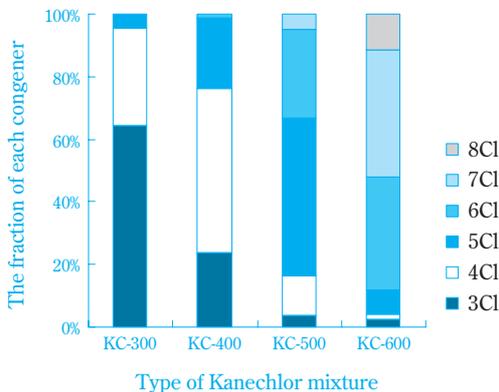


Fig. 8 PCB congener patterns in each Kanechlor

ている<sup>1)</sup>。Fig. 8にGC-LRMS法により測定した四種類のPCB混合物のPCB同族体組成を示す。なお、いずれの混合物も一、二塩素化体及び九、十塩素化体は極微量しか含まれていないので、ここでは六種類の同族体(三~八塩素化体)のみで表した。KC-300は三塩素化体が主成分である一方、KC-600は六塩素化体が主成分であり、混合物の種類によって同族体組成が異なっている。したがって、種々のPCB混合物に対して精度を維持して測定するには、これら同族体組成の影響を可能な限り受けたくないような抗体の選択が重要となる。

カネクロール標準品を各々添加した絶縁油をPCBセンサー法により前処理、測定した時の校正曲線をFig. 9に示す。各校正曲線はほぼ重なっており、今回我々が選択した抗体ではカネクロール種、すなわちPCB同族体組成の差異による測定結果への影響は小さく、絶縁油に含まれるカネクロール種の組成比の依存性が低いため、スクリーニングとしての本法の適用性が高いことを示している。

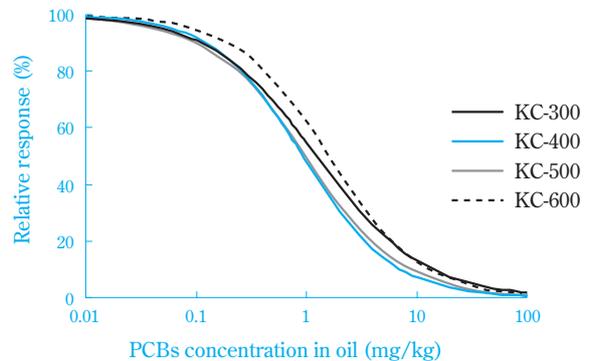
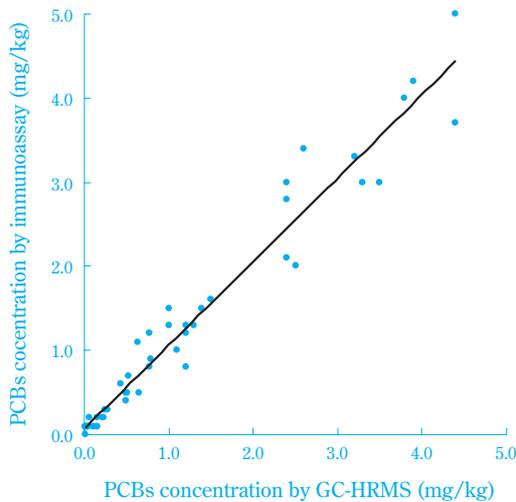


Fig. 9 Calibration curve in each Kanechlor

(2) 測定精度

水試料を対象にして規定されているイムノアッセイの競合免疫測定方法通則<sup>19)</sup>に準じて、前処理を含む全測定操作における検出及び定量限界を確認したところ、検出下限は0.2mg/kg、定量下限は0.5mg/kg、定量上限は3mg/kgであった。また、PCB濃度が0.01mg/kg以下から5mg/kgの絶縁油50検体を用いて、本法による測定値と最も精度度が高いとされているGC-HRMS法の測定値を比較した結果をFig. 10に示した。GC-HRMS法との相関は傾きが0.99、切片が0.069の直線に回帰でき、決定係数( $r^2$ )は0.96と良好であった。以上の結果、本法は絶縁油中のPCB濃度を0.5mg/kgで判定するスクリーニング法として十分な精度度を有していると考えられた。

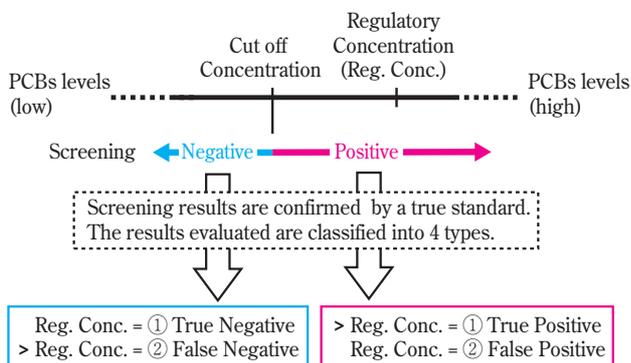


**Fig. 10** Correlation between immunoassay and GC-HRMS in used oil (50 samples)

6. スクリーニング試験

(1) スクリーニング試験の概要<sup>20), 21)</sup>

スクリーニング試験の概念図をFig. 11に示す。スクリーニングとは、検体中に被測定物質がある基準濃度未満あるいは基準濃度以上含まれるかどうかを検定する迅速な測定法である。検定には被測定物質に関して定められた基準濃度に対して、スクリーニングを行う濃度（検定濃度）を設定し、検定濃度以上を陽性、未満を陰性と定義して判定を行う。一般的に、陽性試料を誤って陰性と判定する危険率を下げるために、検定濃度は基準濃度より低濃度に設定される場合が多い。つまり、安全倍率を乗じた検定濃度でスクリーニング判定することで、基準濃度以上の被測定物質を含む可能性のある検体を検出できる確率が高くなる。身近な例としては健康診断における血液検査や狂牛病の検査で適用されており、精密な定量法では費用及び時間的な制約から現実的に実施が困難である膨大な量の試料の中から存在確率が少ない陽性試料を見つけ出す簡易測定として用い



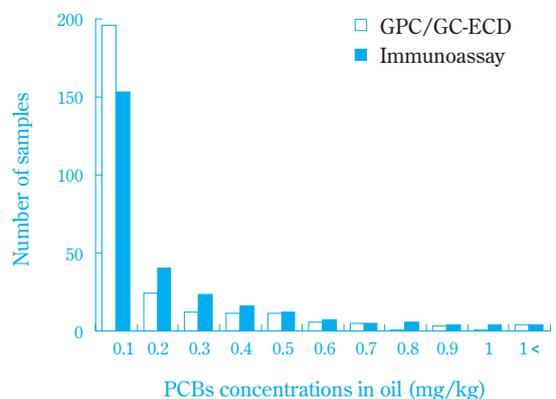
**Fig. 11** Definition for screening criteria

るのが効果的となる。今回対象とした絶縁油中に含まれる微量PCBの汚染判定にも適した概念である。なお、スクリーニングにおいて検定濃度以上と判定された検体は、その判定を確定する精密な分析と組み合わせ用いられることが多い。現段階では基準濃度を超えるPCB汚染絶縁油を管理する際には濃度の届け出が必要なことから、イムノアッセイ法でスクリーニングし、陽性判定された試料については従来から実施されている前述の機器分析法によって定量することが望ましい。

(2) スクリーニング試験の実施例

使用済みの絶縁油試料274検体を用いてPCBセンサー法によるスクリーニング試験を行い、その性能を評価した。評価にあたってはGPC/GC-ECD法<sup>4)</sup>により測定したPCB濃度をみなし真値として本法の測定結果と比較した。Fig. 12にそれぞれの方法において測定されたPCB濃度分布を示す。両手法とも0.2mg/kg未満の試料が50%以上を占め、濃度が高い試料の割合が減少するという同様な濃度分布を示した。スクリーニング法は一般的に精密な方法で測定された値をみなし真値として、スクリーニング法で陰性と判定された試料がみなし真値では基準濃度を超えて陽性となる偽陰性と、スクリーニング法で陽性と判定された試料がみなし真値では陰性となる偽陽性との発生確率で評価される。ここでは、基準濃度を0.5mg/kgに設定し、種々の検定濃度における偽陰性率及び偽陽性率を算出した結果をTable 2に示す。なお、GPC/GC-ECD法で基準濃度を超える試料（真陽性）は20検体、それ以下（真陰性）は254検体であった。

安全倍率をかけて検定濃度を0.3mg/kg以下に設定すると偽陰性は発生せず、判定精度としては申し分ない。0.3mg/kgでは偽陽性が39検体（偽陽性率：



**Fig. 12** Comparison of sample distributions between immunoassay screening and GPC/GC-ECD (274 samples)

**Table 2** False positive and false negative at various cut off concentrations (Regulatory concentration : 0.5mg/kg)

Number (rate)	0.5 mg/kg	0.4 mg/kg	0.3 mg/kg	0.2 mg/kg
False positive	12 (9.1%)	23 (15%)	39 (24%)	61 (40%)
False negative	1 (5%)	1 (5%)	0 (0%)	0 (0%)

24%、全検体に対する偽陽性の割合：14%) 発生しているが、全試料を精密な方法で測定する費用と時間を考慮すればスクリーニングする価値は大きい。一方、検定濃度を0.4~0.5mg/kgに設定すると偽陰性は1検体(偽陰性率：5%、全検体に対する偽陰性の割合：0.4%)発生するが、0.4mg/kgでは偽陽性が23検体(偽陽性率：15%、全検体に対する偽陽性の割合：8%)と減少し、経済的なメリットは向上する。以上の結果から、今回評価した274試料では、検定濃度を0.3~0.5mg/kgと設定した時に、経済的なメリットも含めた良好なスクリーニング性能を有していることが確認できた。なお、偽陰性率並びに偽陽性率は測定手法の精度だけでなく、試料の濃度分布、特に基準濃度付近の試料の割合に大きな影響を受ける。したがって、本法を適用する際には事前に測定対象とする母集団が把握できれば経済的なメリットも考慮した検定濃度の設定を行い、効率的なスクリーニングが可能となる。

なお、任意の濃度の試料をn回分析した時に、測定した方法の標準偏差とガウス関数を用いると、任意の母集団に対して検定濃度毎の偽陽性率、偽陰性率を統計的に推定可能である<sup>22)</sup>。

### おわりに

膨大な検体について微量PCBによる絶縁油の汚染判定を行うにあたって、スクリーニングという概念を用いたPCBセンサー法は、これまでにない迅速・安価な簡易法として非常に有効である。スクリーニングの結果、陽性と判定された試料については、別途、機器分析による精密測定を行うというスキームが、今後世の中で、より一層認識・活用されていくことが期待される。

### 謝辞

PCBセンサーの開発にあたって、イムノアッセイの技術的な面でご指導頂いた財団法人電力中央研究所に深謝致します。

### 引用文献

- 1) 低濃度PCB汚染物対策検討委員会原因究明ワーキンググループ, “低濃度PCB汚染物に関する原因究明調査報告書概要” (2005).
- 2) 低濃度PCB汚染物対策検討委員会, “第2回処理方策ワーキンググループ 議事要旨” (2005).
- 3) 財団法人産業廃棄物処理事業振興財団, “平成17年度PCB廃棄物適正処理対策調査報告書” (2006).
- 4) 今井 眞, 伊藤 由美子, 産業と環境, 34, 87 (2005).
- 5) 山科 清, 伊藤 由美子, 産業と環境, 32, 94 (2003).
- 6) Commission directive 2002/69/EC ANNEX II 7, “laying down the sample methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs” (2002).
- 7) US EPA method 4020, “Screening for polychlorinated biphenyls by immunoassay” (2003).
- 8) 滝上 英孝, 酒井 伸一, ぶんせき, 2003年9号, 502 (2003).
- 9) 河合 忠, 日本臨床, 53, 7 (1995).
- 10) 網野 信行, 日高 洋, 日本臨床, 53, 13 (1995).
- 11) N. Ohmura, S.J. Lackie and H. Saiki, *Anal. Chem.*, 73, 3392 (2001).
- 12) N. Ohmura, Y. Tsukidate, H. Shinozaki, S.J. Lackie, and H. Saiki, *Anal. Chem.*, 75, 104(2003).
- 13) T.R. Glass, H. Saiki, D.A. Blake, R.C. Blake II, S.J. Lackie, N. Ohmura, *Anal. Chem.*, 76, 767 (2004).
- 14) (株)住化分析センター, 特開2006-242803
- 15) (株)住化分析センター, (財)電力中央研究所, 特開2006-292654
- 16) (株)住化分析センター, 特開2007-248269
- 17) (株)住化分析センター, 特開2007-248270
- 18) (財)電力中央研究所, (株)住化分析センター, 特開2007-298318
- 19) ISO 15089, “Water quality-Guidelines for selective immunoassay for the determination of plant treatment and pesticide agents” (2000).
- 20) 石川 栄治, “生化学実験法11 エンザイムイムノアッセイ”, 東京化学同人(1992), p.349, ; P.Tijssen, “Practice and theory of enzyme immunoassays”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1985).
- 21) 市原 清志, 日本臨床, 53, 126 (1995).
- 22) 今西 克也, 今井 眞, 大村 直也, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 428 (2007).



今西 克也

*Katsuya IMANISHI*

株式会社住化分析センター  
愛媛事業所

# 認知症診断における核医学イメージングの新たな挑戦 - アミロイドイメージング製剤の研究開発 -

日本メジフィジックス(株) 創薬研究所  
副主任研究員 谷 藤 樹 之

## はじめに

認知症は高齢化社会の到来に伴って患者数が増加しており、社会的問題になっている。特に、当該疾患の約半数を占めるアルツハイマー病(AD)の克服は社会的要請において急務である。ADの克服に向けた現在の研究は、病態進行を抑制する治療薬(disease-modifying drug)の開発と早期診断・早期治療の実現を目指している<sup>1), 2)</sup>。Disease-modifying drugの標的となるのは、AD発症の上流因子である可能性が高く、かつ神経脱落への直接的な関連が示唆されている分子である。具体的には脳アミロイド、過剰リン酸化タウ蛋白質等が報告されている。さらに脳アミロイドについては、ADの認知機能障害が発現する10年以上前に脳内に蓄積するとの病理学的知見も報

告されている<sup>3), 4)</sup>。これらの背景を踏まえると、脳アミロイドを体外より非侵襲的に検出できれば、認知機能障害が発現する前にADを診断することが可能となり、早期診断・早期治療を含むdisease-modifying therapyの実現へ貢献すると期待される。

本稿では、核医学的手法を用いて脳アミロイドを非侵襲的に画像化する技術(アミロイドイメージング)の概要と当該技術に関する当社の取り組みについて紹介する。

## アミロイドイメージングの概要

アミロイドイメージングは脳アミロイドに選択的に結合する放射性プローブを体内に投与し、これを体外より検出して脳内分布や濃度を測定する技術で

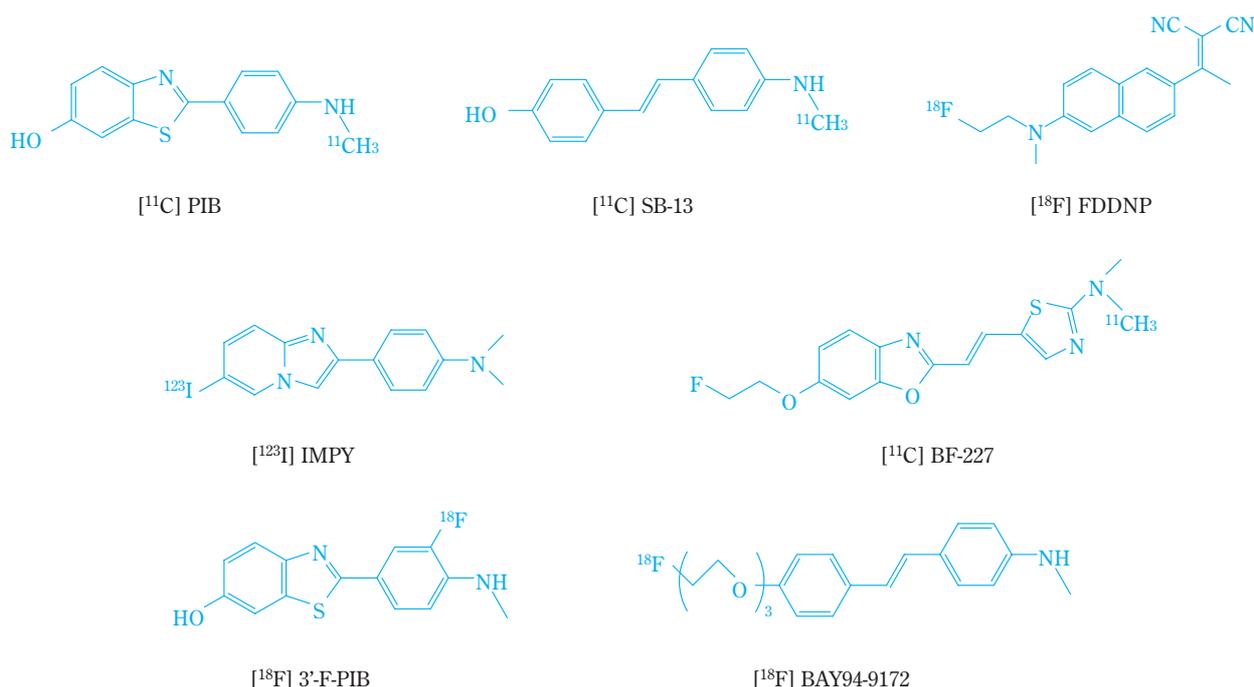
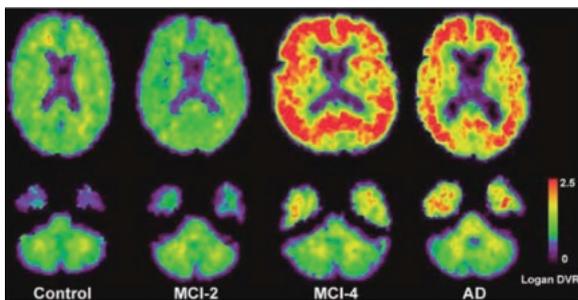


Fig. 1 Amyloid imaging probes with PET or SPECT in clinical research

ある。以下にその技術的背景を記したい。ポジトロンエミッショントモグラフィー (PET) やシングルフォトンエミッショントモグラフィー (SPECT) を用いる核医学イメージングでは、ピコモルからナノモル ( $10^{-12} \sim 10^{-9}$  mole) の高感度で標的分子を検出することが可能である。これに対してAD患者の脳アミロイドは、アミロイド $\beta$ 蛋白質 ( $A\beta$ ) が凝集化して脳内に蓄積することで健常人の100倍以上である数百nM ~ 数 $\mu$ M ( $10^{-7} \sim 10^{-6}$  mol/L) の濃度に増加する<sup>4)</sup>。脳アミロイドに選択的に結合するアミロイドイメージング用放射性プローブの開発はこの数年で急速に進み、Fig. 1に示した放射性プローブは既に臨床研究が実施されている。この中でピッツバーグ大学のグループが開発した [N-methyl- $^{11}\text{C}$ ] 2-(4'-methylaminophenyl)-6-hydroxy-benzothiazol ([ $^{11}\text{C}$ ] PIB) は、脳アミロイドに特異的に結合し、画像コントラストの高いイメージを得られることから現時点で有望視されているPET用放射性プローブである<sup>5)~8)</sup>。

[ $^{11}\text{C}$ ] PIBによる初めての臨床研究として、軽度AD症例の大脳皮質において健常人の約2倍の放射能が集積することが報告された<sup>5)</sup>。さらに、もの忘れ程度の認知機能障害のみを有する症例群 (MCI) を対象とする臨床研究が実施され、約半数の症例においてAD同様の放射能集積が見られることが報告された<sup>6)</sup>。Fig. 2に文献<sup>6)</sup>で報告されたPETイメージを示すが他のグループからも同様の結果が報告されている<sup>7), 8)</sup>。



**Fig. 2** PET images with [ $^{11}\text{C}$ ]PIB for normal control, a 'control-like' mild cognitive impairment (MCI), an 'AD-like' MCI, and the AD subject

Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd : Journal of Cerebral Blood Flow (25: 1528-1547), copyright (2005)

MCIの一部は数年後に軽度ADに進行することが一般に報告されており、上記の報告はアミロイドイメージングが認知機能障害の発現前のAD患者を検出できること、そのような段階で既に脳アミロイドの蓄積が進行していることを示している。

以上の点から [ $^{11}\text{C}$ ] PIBによるアミロイドイメージングは脳アミロイドを非侵襲的に画像化する技術として注目されることとなった。現在、ADバイオマーカーとしての有用性を検証するための大規模な多施設臨床研究が国内外で進められている<sup>9), 10)</sup>。

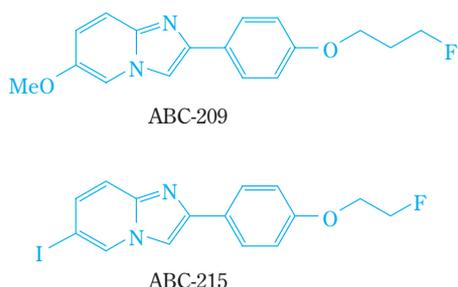
#### 当社におけるアミロイドイメージング製剤の研究開発

[ $^{11}\text{C}$ ] PIBによるアミロイドイメージングは、標識核種 ( $^{11}\text{C}$ ) を作り出すための特別な設備 (サイクロトロン) を持つ施設が必要なため、研究レベルに止まっている。さらに [ $^{11}\text{C}$ ] PIBの放射性医薬品としての商業的な実用性を考えた場合、最も大きな課題は標識核種 ( $^{11}\text{C}$ ) の半減期が約20分と短い種々の時間的制約が大きい点である。これに対する解決方法の一つは、半減期が約110分のフッ素18 ( $^{18}\text{F}$ ) で標識されたPET用放射性プローブや半減期が約13時間のヨウ素123 ( $^{123}\text{I}$ ) で標識されたSPECT用放射性プローブの開発である。当社は放射性医薬品の製造・販売を事業としており、 $^{18}\text{F}$  や  $^{123}\text{I}$  のような半減期の製品でも安定供給する体制を有している。すなわち、 $^{18}\text{F}$  や  $^{123}\text{I}$  で標識したアミロイドイメージング用放射性プローブを医薬品として開発すれば、これを全国の医療機関に供給することが可能となる。筆者らは、臨床研究に到達したPIB等の基本性能を参考としながら、実用の可能性がより高い新規の放射性プローブを基礎的に探索してきた。この点について現在までの概況を以下に記したい。

目的の放射性プローブに必要なとされる基本性能は、

- ① 脳アミロイドに対する結合性及び特異性の高さ、
  - ② 脳内移行性の高さ、
  - ③ 脳組織に対する非特異的結合の低さ、
  - ④ 安全性の高さ、
- の4項目である。そこで各項目に評価基準を設定して既報の放射性プローブ数種を用いて有望な基本骨格の選定をおこなった。その結果、6-iodo-2-(4'-dimethylamino-)phenyl-imidazo [1,2-a] pyridine (IMPY、Fig. 1参照) を始めとするイミダゾピリジン誘導体が上記① ~ ③項について

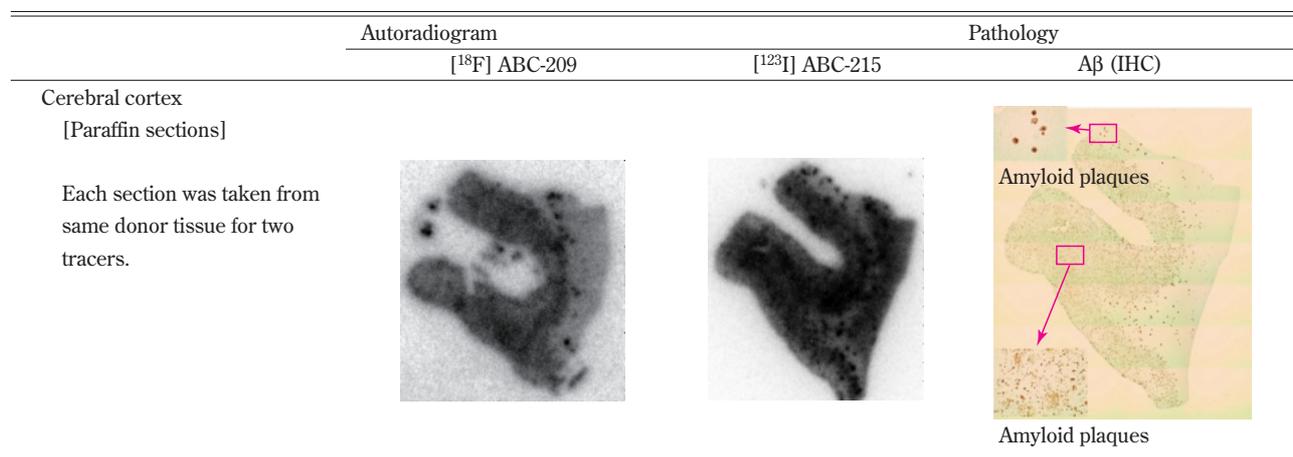
良好な性能を有するとの結論に達した。次に、種々のイミダゾピリジン誘導体をデザイン・合成して4つの評価項目(①~④)についての構造活性相関を検討した。その結果、イミダゾピリジン環とフェノール環を結合させたドラッグデザインが①~③項に関する良好な性能を保ちつつ、④項についても高い安全性を有する化合物群となることを見出した。これらの検討を通じ、筆者らが新規に見出した放射性プローブの一例として、ABC-209及びABC-215の化学構造をFig. 3に示す。ABC-209は<sup>18</sup>F標識のPET用放射性プローブとして、ABC-215はPETのみならず<sup>123</sup>I標識のSPECT用放射性プローブとしても開発可能なようにドラッグデザインされている。なお、2つの放射性プローブに付与したコードABCはamyloid-binding compoundの頭文字に由来する。



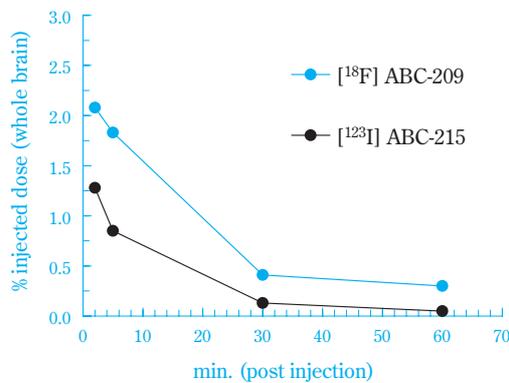
**Fig. 3** Chemical structures of ABC-209 and ABC-215

以下にABC-209及びABC-215のアミロイドイメージング用放射性プローブとしての基本性能を記す。<sup>18</sup>F ABC-209及び<sup>123</sup>I ABC-215の脳アミロイドに対する結合性・特異性については、AD患者の剖検脳由来の隣接切片を用いたオートラジオグラフィー研究等によって確認した。その結果をFig. 4に示す。脳アミロイドの主要構成成分であるAβに対する免疫染色によって、沈着したAβ(脳アミロイド)が大脳皮質の広範な領域に分布していることが確認された(Fig. 4、右)。この免疫染色像とオートラジオグラフィーによって得られた画像を比較した結果、脳アミロイドの分布する領域に放射能が集積することを確認した(Fig. 4、左及び中央)。この放射能集積は組織中に存在する各種の神経受容体等への結合に由来するものではないことも別途確認された。これらの結果より、<sup>18</sup>F ABC-209及び<sup>123</sup>I ABC-215は脳アミロイドに対する特異的結合性を有することが示唆された。

脳内移行性については正常ラットを用いた体内分布試験によって確認した。その結果をFig. 5に示す。核医学の脳イメージング剤として成功している放射性プローブの多くは、投与した放射能の1~2%が正常ラット脳内に移行する。<sup>18</sup>F ABC-209或いは<sup>123</sup>I ABC-215を尾静脈より投与した2分後において、脳内の放射能は投与放射能の2.1%或いは1.3%に達していた。また、脳内に移行した放射性プローブのうち、脳アミロイドに結合しないものは画像コントラスト



**Fig. 4** Affinity for amyloid in the brain of AD patients : *In vitro* ARG using serial sections derived from AD patients' postmortem brain



**Fig. 5** Biodistribution of [<sup>18</sup>F] ABC-209 or [<sup>123</sup>I] ABC-215 in normal rats : initial brain uptake and brain clearance

を下げるノイズとなるため、脳より洗い出される必要がある。Fig. 5に示すように[<sup>18</sup>F]ABC-209、[<sup>123</sup>I]ABC-215はともに、投与後2分の放射能集積に対して投与後30分以降では90%以上が洗い出されることが確認された。以上の結果より、[<sup>18</sup>F]ABC-209及び[<sup>123</sup>I]ABC-215の性能として、良好な脳内移行性と脳内における非特異的結合の低さが示された。

ABC-209及びABC-215の安全性については、予備的評価として遺伝毒性をインピトロ（Ames試験）及びインピボ（マウス小核試験）で検討した。その結果、遺伝毒性は陰性であることが確認された。現在、単回投与毒性などの追加試験を実施して安全性の確認をさらに進めているところである。

以上の一連の研究結果より、ABC-209及びABC-215は有望な放射性プローブであることが示されたが、これらを放射性医薬品として開発するためにはさらに様々な観点からの検討が必要である。そのような観点から見た、製剤としてより適切な性能を持つ放射能プローブのデザイン及び評価を継続している。これらの詳細については次の機会に紹介したい。

## おわりに

アミロイドイメージングは仮説であった脳内のアミロイドの蓄積過程を実証しつつあり、AD早期診断の有効なツールとなる可能性を十分に有すると考えられる。また、現在国内外の製薬企業によって抗ア

ミロイド治療薬の臨床試験が精力的に進められており、当該薬剤の薬効を予測・判定するためにアミロイドイメージングの重要性が高まると考えられる。アミロイドイメージング製剤の実用化は、放射性医薬品メーカーである当社にとっても社会的要請に応えるための重要なテーマであり、その責任は大きい。

## 引用文献

- 1) R. C. Mohs, C. Kawas and M. C. Carrillo, *Alzheimers Dement.*, **2**, 131 (2006).
- 2) J. L. Cummings, *Alzheimers Dement.*, **2**, 263 (2006).
- 3) H. Funato, M. Yoshimura, K. Kusui, A. Tamaoka, K. Ishikawa, N. Ohkoshi, K. Nametaka, R. Okeda and Y. Ihara, *Am. J. Pathol.*, **152**, 1633 (1998).
- 4) J. L. Price and J. C. Morris, *Ann. Neurol.*, **45**, 358 (1999).
- 5) W. E. Klunk, H. Engler, A. Nordberg, Y. Wang, G. Blomqvist, D. P. Holt, M. Bergström, I. Savitcheva, Guo-Feng Huang, S. Estrada, B. Ausén, M. L. Debnath, J. Barletta, J. C. Price, J. Sandell, B. J. Lopresti, A. Wall, P. Koivisto, G. Antoni, C. A. Mathis and B. Långström, *Ann. Neurol.*, **55**, 306 (2004).
- 6) J. C. Price, W. E. Klunk, B. J. Lopresti, X. Lu, J. A. Hoge, S. K. Ziolko, D. P. Holt, C. C. Meltzer, S. T. DeKosky and C. A. Mathis, *Journal of Cerebral Blood Flow*, **25**, 1528 (2005).
- 7) 石井 賢二, *臨床神経学*, **47**, 915 (2007).
- 8) N. M. Kemppainen, S. Aalto, I. A. Wilson, K. Nägren, S. Helin, A. Brück, V. Oikonen, M. Kailajärvi, M. Scheinin, M. Viitanen, R. Parkkola and J. O. Rinne, *Neurology.*, **68**, 1603 (2007).
- 9) S. G. Mueller, M. W. Weiner, L. J. Thal, R. C. Petersen, C. R. Jack, W. Jagust, J. Q. Trojanowski, A. W. Toga and L. Beckett, *Alzheimers Dement.*, **1**, 55 (2005).
- 10) 荒井 啓行, *臨床神経学*, **47**, 905 (2007).

## アルミニウムターゲット

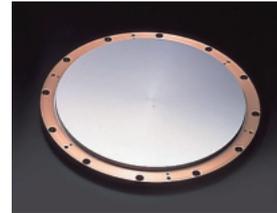
### 特長

当社は世界で唯一の原料から製品までの一貫生産体制を有した、アルミニウムターゲットのトップメーカーです。

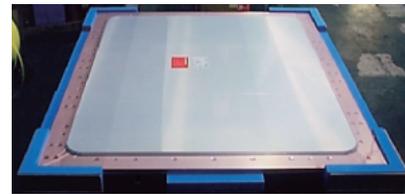
ベースメタルとなる高純度アルミニウムは、長年蓄積したアルミニウム精製技術を活かして製造した高品位品を使用しています。

ターゲット化の工程においては、長年培った結晶制御技術および成型・加工・接合技術を駆使し、高品質製品の安定供給を可能とする量産化体制を構築しています。

各種スパッタ装置に対する幅広い供給実績に加え、新規装置および用途に応じて、最適化されたターゲットの開発・供給を行っています。



半導体用

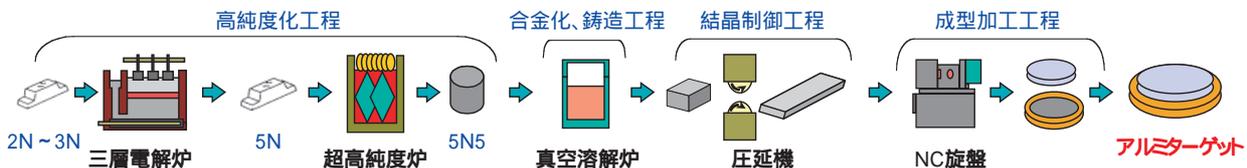


液晶用

### メタル品質・合金組成

	メタル純度	合金組成
太陽電池用途	4N ~ 5N	Pure-Al
FPD用途	5N	Pure-Al等
半導体用途	5N5	Pure-Al、Al-Cu、Al-Si 等

### アルミターゲットの主な製造工程



コンタクト先：住友化学株式会社 半導体・表示材料事業部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1 TEL：03-5543-5811 FAX：03-5543-5934

## 超親水コートメタアクリルシート スミペックス®HP

当社は、メタアクリルシートの表面に防汚、防曇、帯電防止等の機能を付与する超親水コート液を開発し、近日中に超親水コートメタアクリルシート スミペックス®HPの販売を開始する予定です。

スミペックス®HPは、親水膜に関する技術\*をベースに、当社がメタアクリルシートに適した塗料組成を開発し、実用化した超親水コート液を、メタアクリルシート スミペックス®シリーズに塗布したものです。

スミペックス®HPは、メタアクリル樹脂の優れた透明性、耐久性を保持したまま、目に見えない微細な凹凸形状で表面積を拡大することによって、親水性効果をさらに高め、汚れ、埃、曇り等を防止することができます。光触媒と異なり光のない場所でも効果を発揮いたします。

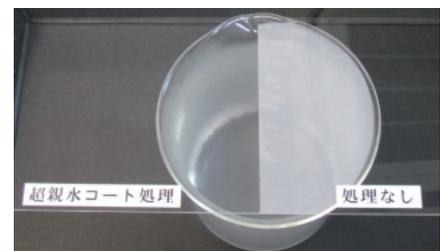
メタアクリル樹脂は、防音板、カーブミラーなどの建材用途や、照明カバー、看板、広告用サインボード、水槽などさまざまな分野で使用されており、スミペックス®HPは屋内外問わず、工業用途を中心に新規分野を含め幅広い分野でご使用いただけます。

\*この技術は、株式会社日立製作所からライセンスを受けました。

コンタクト先：住友化学株式会社 メタアクリル事業部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

TEL：03-5543-5493 FAX：03-5543-5918



超親水コート処理の有無による防曇性の違い  
(左：処理あり、右：処理なし・曇りあり)



超親水コート処理の有無による接触角の違い  
(左：処理あり - 接触角 小、右：処理なし - 接触角 大)

## 動物用医薬品 フォアガード®Cスポット

新しい猫専用薬でノミのいない快適なQOLを実現！

フォアガード®Cスポットは、今後も高い市場成長が期待されるペット分野での川下進出を目指し、ノミに対して極めて速効的に殺虫作用を表すジノテフラン（三井化学株式会社の開発化合物）と抜群の成長抑制作用を示すピリプロキシフェンを有効成分として、当社が住化エンピロサイエンス株式会社・住化ライフテック株式会社と共同開発した猫専用ノミ駆除医薬品です。

本品は、コンパニオンアニマル用スポットオン製剤としては製造から販売までを当社グループで一貫して行う初めての製品で、動物病院専用では初の純国産の上に、

- (1) 猫の体表に寄生するノミ成虫の速やかな駆除と猫の周辺環境に潜むノミの繁殖抑制による寄生予防のダブル効果。
- (2) いずれの有効成分も非常に安全性が高く猫には勿論、飼い主も安心して使用可能。
- (3) 猫の体重にかかわらず1頭に1ピペット使用、しかも30日齢から使えるのでとても簡単・便利。

等のユニークな特長を有しています。

なお、フォアガード®Cスポットをご使用の際には、必ず製品パッケージに同梱されている添付文書をよくお読みください。



### 効能・効果

猫に寄生するノミの駆除。ノミの卵の孵化阻害及び幼虫の脱皮阻害によるノミ成虫の寄生予防。

### 用法・用量

猫の頸背部の被毛をかき分け、1mL入りピペット1本全量を皮膚へ直接滴下する。

製造販売元：住化ライフテック株式会社

コンタクト先：住友化学株式会社 生活環境事業部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1 TEL：03-5543-5752 FAX：03-5543-5948

〒541-8550 大阪市中央区北浜4-5-33 TEL：06-6220-3671 FAX：06-6220-3492

## バイオマス商品 サーマバイオマス

産業革命以降、石油等の化石燃料は、私たちの生活を豊かにしました。しかし、その一方で、地球上の二酸化炭素量は増加し続け、これが地球温暖化の大きな原因と考えられています。その増加率は、産業革命前に比べ約35%にも達したと言われています。

このような状況の下、今年には北海道洞爺湖サミットが開催され、我が国でも本格的な環境問題への取り組みが開始されます。今や各企業は二酸化炭素の削減率を数値化し、その実現へ向けた環境問題への取り組みが求められています。

そこで、当社では、植物性の原料を配合したバイオマス原料を化石原料の代替として使用し、二酸化炭素の発生量削減を図るバイオマス商品の普及に力を入れております。

サーマバイオマスはじゃがいも澱粉を用いた袋で、社団法人 日本有機資源協会（JORA）のバイオスマーク\*の認定を受けております（登録番号 070045）。用途としては、ファッションバッグ、ごみ袋、レジ袋などがあげられます。

地球温暖化への対応として、バイオマス商品の普及をご検討頂ければと思っております。

\*バイオスマーク：生物由来の資源（バイオマス）を利活用し、品質及び関連法規、基準、規格等に合致している環境商品の目印

開発元：株式会社東日本レジン工業

コンタクト先（製造販売元）：サーモ株式会社 営業本部

〒101-0024 東京都千代田区神田和泉町2-6 亜細亜ビル

TEL：03-5825-7731 FAX：03-5825-7730



サーマバイオマスを用いたファッションバッグ

## オリセット® ネットのタンザニア新工場が開所

当社がタンザニアの蚊帳メーカー A to Z Textile Mills Limited（以下、A to Z 社）と合併で設立した Vector Health International Limited（以下、ベクターヘルス社）の新工場が開所し、開所式が、本年2月8日、タンザニア アルーシャ市の現地工場にて開催されました。式典には、シェニ タンザニア副大統領をはじめとするタンザニア及び近隣国の政府関係者、駐タンザニア日本大使、工場建設資金の融資を行った国際協力銀行、アフリカ開発を支援する国際機関や関係諸団体の代表者など、多数の方々にご列席をいただきました。

また、2月18日には、米国のブッシュ大統領夫妻がアフリカ5カ国歴訪の一環として同工場を訪れ、アフリカの人々による現地での蚊帳製造を、強い関心をもって視察されました。

当社は、2003年にA to Z 社に技術を無償供与してオリセット® ネットのアフリカ現地での生産を開始し、その後、増大する需要に応じるため、世界各地で生産体制を整備してまいりましたが、今回の新工場稼働により、世界全体での生産能力は約3,000万張り/年となりました。また、タンザニアにおけるオリセット® ネットの関連従業者数は3,200人となるなど、現地の経済発展、雇用創出にも貢献しています。

ベクターヘルス社は、アフリカの人々が、アフリカの問題であるマラリアに、自分たちがオリセット® ネットを生産し供給することで立ち向かっていくという「Made in Africa, By Africans, For Africans」という精神を強く打ち出したアフリカの拠点として大きな役割を担っております。

当社は、CSRの観点から、これまでオリセット® ネットの供給に加え、アフリカにおける学校建設などを行ってまいりましたが、今後もアフリカ開発支援に積極的に取り組んでまいります。



開所式にて、左からシャーA to Z 社CEO、シェニ タンザニア副大統領、当社 米倉社長



ブッシュ米大統領の視察、右からブッシュ大統領、ローラ大統領夫人、シャーA to Z 社CEO、当社 大庭専務

## メタアクリルシート販売会社を設立

当社はこのほど、メタアクリルシートの販売を行う100%子会社「住化アクリル販売株式会社」を新たに設立し、本年4月から営業を開始いたしました。

新会社は、当社が生産したメタアクリルシートを販売する機能を担います。メタアクリルシートは、ディスプレイ、看板、照明カバー、水槽など、さまざまな分野で使用されていますが、多品種、かつ小ロットでの取引が多いことから、国内での販売拡大を図っていくためには、機動的できめ細かい営業活動を展開することが必要です。そのため、販売会社の設立により、直接顧客ニーズを把握し、スピーディーで柔軟な対応を行うとともに新機能・新製品の一層の開発につなげていくことで、さらなる拡販を進めていく考えです。

当社は、メタアクリル事業を基礎化学部門のコア事業と位置付け国内外で積極的に事業展開しています。長年培ってきた高度な加工製造技術やノウハウを活かしながら、高付加価値化、川下展開を推進していく一方、シートについてはこれまでの販売体制を見直すことで、メタアクリル事業を総合的に強化してまいります。

# リチウムイオン二次電池用セパレータを 本格事業化

当社はこのほど、リチウムイオン二次電池用セパレータ ペルヴィオ®について、愛媛工場にて設備増強を行い、エネルギー関連事業分野の基幹製品として本格的に事業展開を進めていくことといたしました。当社は、同セパレータの製造設備を2006年8月に完成させ既に供給を開始しておりますが、高性能に対する高い評価から急速に増えつつある供給要望に対応するため、このたび本格的な設備増強を行うことにしたものです。

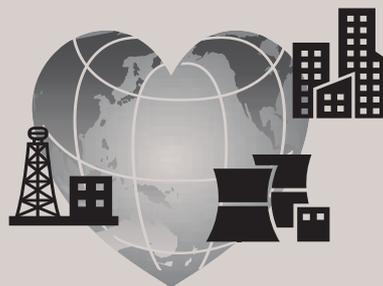
リチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノートパソコン、小型デジタル機器などの機能拡大やモバイル化の進展に加えて、ハイブリッド自動車など大型電源用途としても期待されており、今後も需要の大幅な拡大が見込まれています。機能面では、長時間使用に耐えうる高容量化が強く要求され、また安全性向上が社会的使命となっていることから、より信頼性を高める技術の開発が求められています。

当社は、長年培ってきた有機合成技術、ポリマー成形加工技術を生かし、ポリオレフィン基材とアラミド耐熱層を組み合わせた独自技術により耐熱性に優れたセパレータを開発、他に先駆けて実用化・販売しています。ペルヴィオ®は、同電池の信頼性向上に応えうる製品として需要家から高い評価を得ています。

当社は、エネルギー事業分野を、これまで培ってきた化学技術により環境問題の解決に貢献できる重要分野の一つと位置付け、研究開発・事業化に注力しています。今後は、耐熱セパレータのほか、正極材等のリチウムイオン電池部材、燃料電池用部材等を、順次事業化していく予定です。



リチウムイオン二次電池用セパレータ  
ペルヴィオ®



## 工場・研究所紹介

今号から、当社の技術・研究開発拠点となる研究所、および、その成果をベースに製品を提供する工場の最新の状況をご紹介します。ご一読いただければ幸いです。

### 大分工場

(大分県大分市)  
敷地面積 770,000m<sup>2</sup>

### 「ライフサイエンスケミカル」 を中心とする中核工場

別府、湯布院に代表される温泉をはじめ、海・山・緑に囲まれた自然豊かな大分県、その中でも豊かな水と清流に恵まれた大分市に大分工場は立地しています。

大分工場は、暮盤の目のように整然とレイアウトされており、また構内には、クスノキ、イチヨウ、サンゴジュをはじめ、約2万本の樹木が生い茂っています。中でも赤レンガの正門から続く樹齢約60年の並木道は大分市や企業のPRに使われることもあるなど、大分工場の誇りです。



正門から続く並木道

#### 大分工場沿革

1939年、大分工場は当時のわが国染料業界を代表する日本染料製造(株)の染料中間体工場として、大分県大野川河口の地、鶴崎に建設されました。鶴崎は、土地・水利に恵まれ、また関西・四国方面への利便も良く、工場立地には最適な場所でした。その後、1944年に住友化学(株)と合併し、住友化学(株)の大分工場と



空から見た大分工場

なりました。以来、染料中間体から農薬、化成品、医薬原体、香料基材へと事業領域を広げ、現在は住友化学グループのライフサイエンスケミカルを中心とするファインケミカル事業のグローバル展開を支える中核工場として、様々なニーズに応えています。

#### 製品分野

大分工場は住友化学グループの農業化学品、精密化学品、医薬品の生産を担っており、例えば、殺虫剤 スミチオン<sup>®</sup>、クロチアニジン、除草剤 スミソーヤ<sup>®</sup>をはじめとする農業化学品、添加剤 スミライザー<sup>®</sup>GPをはじめとする精密化学品、敷地内には大日本住友製薬(株)大分工場もあり、抗生物質 メロペン<sup>®</sup>、高血圧症治療薬 アムロジン<sup>®</sup> など広範な製品を扱っています。

また、(株)住化分析センターや、大分ゼネラルサービス(株)などのグループ会社の事業所もあり、多岐にわたる事業を営んでいます。

#### 大分から世界へ

現在、大分工場で生産される製品のうち、約3割は海外に輸出し、世界各国に供給しています。特に主力製品である農薬は、アジア、アフリカ、北中南米、欧州をはじめ世界約100ヶ国以上に輸出されています。そのため、大分工場では、品質保証の充実を図るためにISO9001の認証取得や、医薬ではGMP(医薬品の製造管理および品質管理規則)の下で製造するなど、高い品質管理基準にも適合しています。これからも大分工場はますます高度化する時代のニーズに対応するため、研究部門、事業部門と一体となり世界に誇れるファインケミカルの供給基地を目指して挑戦してまいります。

国内事業所所在地  
○ 本社・支店  
● 工場・研究所



愛媛工場

大分工場

## 愛媛工場

(愛媛県新居浜市)

敷地面積 3,597,000m<sup>2</sup>

(新居浜 1,906,000m<sup>2</sup> / 大江 463,000m<sup>2</sup> / 菊本 1,228,000m<sup>2</sup>)

## 世界で存在感のある生産 基地として更に進化する

### 住友化学事業発祥の地

住友化学(株)の事業発祥の地である愛媛工場は、別子銅山の開発に端を発し、1913年に銅精錬の過程で発生する排ガス中から有害な亜硫酸ガスを除去し、それを原料に肥料の製造を開始しました。

その後、1931年にアンモニアの製造を開始し、1936年にはアルミニウム工業、1951年にはソーダ工場に進出しました。また、1958年のエチレン製造開始は、我が国石油化学の先駆けとなりました。このように、愛媛工場は全社の基幹工場として当社発展の原動力となりました。

### スペシャリティーケミカルへの挑戦

1973年の石油ショックを契機とした原燃料価格の高騰により、石油化学やアルミニウム事業は一大転換期を迎えました。愛媛工場でも、それまで成長を支えてきたアルミニウム、エチレン、アンモニア等の基幹事業が、1980年代前半に相次いで生産中止を余儀なくされました。

このような事業環境の急激な変化のなかで、愛媛工場は医薬、農業等のファインケミカル事業や、高純度アルミナ、偏光フィルム、光学機能性フィルム等のエレクトロニクスケミカル事業に活路を求め、一方で、既存事業のMMA樹脂、カプロラクタム、メチオニンを中心に技術開発力を投入して競争力を強化し、生産能力の拡充を図り、スペシャリティーケミカルの基地としてダイナミックな活動を展開しています。



空から見た愛媛工場

### 愛媛工場の現状

愛媛工場は新居浜、大江、菊本の三つの製造地区があります。各々の地区は歴史も異なり製品群も異なりますが、海底配管で結ばれ、一つのコンビナートを形成しています。

新居浜地区は、肥料、アンモニア事業から発展し、カプロラクタム、アニリン等のアンモニア系バルク製品、豊富な基幹原料をベースとしてメチオニン等のファイン製品、MMA樹脂等を生産しています。またカプロラクタムでは副生物を全く出さない画期的な製造方法を確立いたしました。

大江地区は、石油化学事業停止後、新素材センターとして再生を図り、偏光フィルム等の液晶表示部材、耐熱セパレータ等を生産し、新たな姿での発展を遂げています。

菊本地区は、アルミニウム、ソーダ工業から発展し、高純度アルミナ、アルミターゲット等のアルミニウム系製品、MDI、ポリカーボネート等の塩素系製品、農業・防疫薬、更にはLCP、PES等のスーパーエンジニアプラスチック等の新素材を生産しています。



新法カプロラクタムプラント

### 未来に向かって

愛媛工場は、「世界で存在感のある生産基地として更に進化する」をスローガンに、「競争力の一層の強化」、「工場基盤の一層の強化」、「意識改革・業務改革の推進」を推し進め、住友化学(株)の基幹工場として、また海外展開事業のマザー工場として、幅広い製品群の安定供給、品質向上に注力するとともに、グローバルカンパニーとしての新たな飛躍を目指し続けてまいります。

## 外部表彰受賞紹介



Hideki UNEME



Masato KONOBE



Tokunori YOKOTA



Atsuo AKAYAMA

2008年度（平成20年度）

日本農芸化学会 農芸化学技術賞

農業化学品研究所

采女 英樹

農業化学品研究所

高延 雅人

生物環境科学研究所  
(現職：アグロ事業部)

横田 篤宣

農業化学品研究所

赤山 敦夫

業 績

「新規ネオニコチノイド系殺虫剤クロチアニジンの開発」

クロチアニジンはチアゾール環を有する新規なネオニコチノイド系殺虫剤である。ネオニコチノイド系殺虫剤は高い安全性と優れた防除効果の特徴とするが、その中でもクロチアニジンは特に殺虫スペクトラムが広く、また、浸透移行性にも優れているため、茎葉散布ばかりでなく種子処理や土壌処理によって、少ない薬量で優れた防除効果を発揮する。そのため、2005年度の全世界での売上高は約2億ドル（約200億円）、使用された面積は約900万ヘクタールに達している。



Kazuya UJIHARA



Noritada MATSUO



Tatsuya MORI



Yoshinori SHONO

平成20年度 日本農薬学会 業績賞（技術）

農業化学品研究所

氏原 一哉

農業化学品研究所

松尾 憲忠

農業化学品研究所

森 達哉

農業化学品研究所  
(現職：生活環境事業部)

庄野 美德

農業化学品研究所  
(現職：生活環境事業部)

岩崎 智則

業 績

「家庭用殺虫剤メトフルトリンの開発」

メトフルトリン（商品名「SumiOne<sup>®</sup>、エミネンス<sup>®</sup>」）は住友化学(株)が独自に発明・開発した新規ピレスロイド系殺虫剤であり、従来のピレスロイドに比べて蒸散活性が高く、低温での加熱、或いは全く加熱なしで薬剤を揮散させ、蚊を防除することができる。その結果、電池などの微弱な電圧を用いても十分な効力を発揮できるため、野外用、携帯用の虫除け器具等の様々な使用場面、用途への応用が可能となり、現在世界約40ヶ国で開発が進められている。



Tomonori IWASAKI



Yuzuru SANEMITSU



Shinichi KAWAMURA

平成20年度 日本農薬学会 業績賞（研究）  
第22回（平成19年度）望月喜多司記念賞 業績賞

農業化学品研究所  
（現職：東京農業大学）

実光 穰

農業化学品研究所

河村 伸一

業 績

「新農薬探索のための複素環化合物の合成法開発研究」

これまでに複素環骨格を有する農薬が数多く開発され、その特徴ある性能故に市場において大きな位置を占めてきた。受賞者は、新しい農薬の種（リード化合物）を生み出す為の手段として、複素環合成に重点を置いた探索研究を行った。その結果、新規な合成反応の発見と共に、除草・殺菌・殺虫活性を有する複素環化合物を、数多く見出すことができた。



## 主な投稿論文・口頭発表

(2007年7月1日～2007年12月31日)

### 高分子材料

Structure and Properties of Highly Stereoregular Isotactic Poly (methyl methacrylate) and Syndiotactic Poly (methyl methacrylate) Blends Treated with Supercritical CO<sub>2</sub>

浅井 茂雄\*, 河野 貴胤\*, 廣田 晋一\*, 富永 洋一\*, 住田 雅夫\*, 水本 智裕 (基礎化学品研究所, \*東京工業大学)

*Polymer*, 48(17), 5116(2007)

LCPの特徴と今後の開発動向

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

機能材料, 27, 7(2007)

PESの特徴と今後の開発動向

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

機能材料, 27, 38(2007)

Crystalline Morphology of Precisely Short Chain Branched Polyethylene Prepared with ADMET Polymerization

細田 覚, 川島 康豊, 野末 佳伸, 永松 龍弘, K.Wagner\*, E.Berda\*, G.Rojas\*, T. Baughman\* (石油化学品研究所, \*University of Florida)

*Advances in Polyolefins 2007 (ACS Polymer Division)* (米国), 2007年9月23日 - 26日

液晶ポリマーの等方性加工と高周波基板への応用

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

第7回半導体実装国際ワークショップ (福岡), 2007年10月10日 - 12日

長寿命化技術が進展, 高性能高分子発光材料の最新技術

関根 千津 (筑波研究所)

*FPD International 2007* (神奈川), 2007年10月24日 - 26日

ガラス長繊維強化ポリプロピレンの性能

北野 勝久 (石油化学品研究所)

第7回中日高分子ナノテクノロジー科学技術交流セミナー (中国), 2007年11月27日 - 28日

傾斜機能物質のレジストへの応用

武元 一樹 (情報電子化学品研究所)

第56回高分子討論会 (愛知), 2007年9月19日 - 21日

液晶ポリマーの等方性加工とプリント基板への応用

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

第56回高分子討論会 (愛知), 2007年9月19日 - 21日

ナノ粒子を用いた高分子フィルム表面改質

渋谷 匠 (生産技術センター)

第19回高分子加工技術討論会 (愛知), 2007年10月22日 - 23日

光学フィルムの複屈折制御に関する研究

河西 裕 (筑波研究所)

高分子学会関東支部茨城地区「若手の会」第22回交流会 (茨城), 2007年10月25日 - 10月26日

X線と中性子をプローブとした結晶性ポリプロピレンの外場下での変形挙動の研究

野末 佳伸 (石油化学品研究所)

第15回プラスチック成形加工学会秋季大会 (山口), 2007年11月21日 - 22日

液晶ポリマーの等方性加工とプリント基板への応用

岡本 敏 (情報電子化学品研究所)

第15回プラスチック成形加工学会秋季大会 (山口), 2007年11月21日 - 22日

### 無機・金属材料

極低温材料への高純度アルミニウムの適用について

安田 均 (基礎化学品研究所)

軽金属学会北陸支部 平成19年度秋期講演会 (富山), 2007年11月29日

### 精密化学 (有機ファイン) 関連製品

Advance in Stabilization for Polymer Processing by a New Antioxidant

木村 健治, 阿波 秀明, 相馬 陵史 (精密化学品研究所)

*Addcon world 2007* (ドイツ), 2007年9月5日 - 6日

## 農業化学関連製品

Response of the Subterranean Termite *Coptotermes formosanus* (Isoptera: Rhinotermitidae) to Soil Treated with Microencapsulated Fenobucarb

久保田 俊一, 庄野 美德, 松永 忠功<sup>\*1</sup>, 角田 邦夫<sup>\*2</sup>  
(農業化学品研究所, <sup>\*1</sup>住化エンピロサイエンス(株), <sup>\*2</sup>京都大学)

*Pest Management Science*, 63, 1224(2007)

Synthetic Studies of Fluorine-containing Compounds for Household Insecticides

森 達哉, 氏原 一哉, 松本 修, 柳 和則<sup>\*</sup>, 松尾 憲忠  
(農業化学品研究所, <sup>\*</sup>大日本住友製薬(株))

*Journal of Fluorine Chemistry*, 128(10), 1174(2007)

Termiticidal Efficacy of Bistrifluron as a Bait Toxicant against the Japanese Subterranean Termites, *Coptotermes formosanus* and *Reticulitermes speratus* (Isoptera: Rhinotermitidae)

久保田 俊一, 庄野 美德, 松永 忠功<sup>\*1</sup>, 角田 邦夫<sup>\*2</sup>  
(農業化学品研究所, <sup>\*1</sup>シントーファイン(株), <sup>\*2</sup>京都大学)

*Sociobiology*, 50(2), 623(2007)

PyridalyI: A Novel Compound with Excellent Insecticidal Activity, High Selectivity, and Unique Mode of Action

西村 慎哉, 齋藤 茂, 諫山 真二<sup>\*</sup> (農業化学品研究所, <sup>\*</sup>アグロ事業部)

*Japanese Journal of Plant Science*, 1(2), 85(2007)

新規ピレスロイド系殺虫剤メトフルトリンの開発

石渡 多賀男 (生活環境事業部)

ファインケミカル, 36(8), 35(2007)

家庭防疫薬を指向した含フッ素化合物の合成研究

森 達哉, 松尾 憲忠 (農業化学品研究所)

有機合成化学協会誌, 65(6), 620(2007)

Field Evaluation of Spatial Repellency of Metofluthrin-Impregnated Latticework Plastic Strips Against Mosquitoes of *Anopheles gambiae*

Group in Bagamoyo, Coastal Tanzania

川田 均<sup>\*2</sup>, Temu Emmanuel A.<sup>\*2</sup>, Minjas Japhet N.<sup>\*3</sup>, 松本 修, 岩崎 智則<sup>\*1</sup>, 高木 正洋<sup>\*2</sup> (農業化学品研究所, <sup>\*1</sup>生活環境事業部, <sup>\*2</sup>長崎大学, <sup>\*3</sup>Muhimbili University College of Health Science)

The 4th European Mosquito Control Association Workshop (チェコ) 2007年9月11日 - 14日

家庭防疫薬を指向した含フッ素化合物の合成研究

森 達哉 (農業化学品研究所)

日本学術振興会フッ素化学第155委員会 第70回研究会 (京都) 2007年8月2日 - 3日

生物農薬の開発・普及の現状

丸山 威 (農業化学品研究所)

第13回BT研究会 (新潟) 2007年9月27日 - 28日

MBI-D剤使用停止圃場におけるMBI-D剤耐性イネいもち病菌の推移と感受性回復圃場におけるジクロシメット含有剤のイネいもち病防除効果

木村 教男, 岩本 豊<sup>\*1</sup>, 長田 靖之<sup>\*1</sup>, 安永 忠道<sup>\*2</sup> (農業化学品研究所, <sup>\*1</sup>兵庫県立農林水産技術総合センター, <sup>\*2</sup>愛媛県立農業大学校)

日本植物病理学会 関西西部会 (岐阜) 2007年10月6日 - 7日

プロフルトリンの衣料害虫に対する産卵抑制効果

菅野 雅代, 庄野 美德, 水戸 信彰 (農業化学品研究所)

日本環境動物昆虫学会 第19回年次大会 (京都) 2007年10月13日 - 14日

ウレタン被覆肥料からの肥料の溶出挙動解析 (第2報)

笹川 満弘, 渡邊 敦, 石本 泰彦 (農業化学品研究所)

第27回農薬製剤施用法シンポジウム (京都) 2007年10月25日 - 26日

Report on the CIPAC/FAO/WHO Meetings

上月 由美子 (農業化学品研究所)

第27回農薬製剤施用法シンポジウム (京都) 2007年10月25日 - 26日

粒剤の整粒方法に関する検討 - 粒数・粒長の制御について -

小川 正臣, 山田 昌宏\* (農業化学品研究所, \*住化ア  
グロ製造(株))

第27回農業製剤施用法シンポジウム(京都), 2007年  
10月25日 - 26日

防疫用殺虫剤の研究開発

水戸 信彰(農業化学品研究所)

化学工学会 青森化学工学懇話会 技術講演会(青森)  
2007年11月9日

### 半 導 体 関 連 製 品

Si-Related Defects in InGaP/GaAs Heterojunction  
Bipolar Transistors

山田 永, 福原 昇, 秦 雅彦(筑波研究所)

24th International Conference on Defects in Semicon-  
ductors (米国), 2007年7月22日 - 27日

Indium Segregation in InGaP Grown by MOVPE

市川 磨, 福原 昇, 井上 孝行, 秦 雅彦(筑波研究所)

The 15th International Conference on Crystal Growth  
(米国), 2007年8月12日 - 17日

AlGaIn/GaN HFET with AlO<sub>x</sub> Gate Insulator  
Formed by MOCVD

佐沢 洋幸, 西川 直宏, 秦 雅彦, 清水 三聡\*<sup>1</sup>, 奥村 元\*<sup>1</sup>,  
桜井 岳暁\*<sup>2</sup>, 秋本 克洋\*<sup>2</sup>(筑波研究所, \*<sup>1</sup>(独)産業技  
術総合研究所, \*<sup>2</sup>筑波大学)

The 7th International Conference of Nitride Semicon-  
ductors (米国), 2007年9月16日 - 21日

### 光 学 ・ 表 示 関 連 製 品

Development of P-OLED Materials for Displays  
and Lighting

Scott Brown \*<sup>1</sup>, Natasha Conway \*<sup>2</sup>, Ilaria Grizzi \*<sup>2</sup>,  
Mary McKiernan \*<sup>2</sup>, Matthew Roberts \*<sup>2</sup>, Carl Towns \*<sup>2</sup>,  
津幡 義昭, 関根 千津, 山田 武, Richard Wilson \*<sup>2</sup>(筑  
波研究所, \*<sup>1</sup>サメイション(株), \*<sup>2</sup>Cambridge Display  
Technology Ltd.)

7th International Meeting on Information Display (韓  
国), 2007年8月27日 - 31日

Recent Progress on Polymer LED Materials for Full  
Color Displays

津幡 義昭(筑波研究所)

The 14th International Display Workshop (北海道)  
2007年12月5日 - 7日

Compact Design of Light Guides Using Metal Grat-  
ing Based Polarizing Optical Controller Element

バナジー シャツョティ(情報電子化学品研究所)

The 14th International Display Workshop (北海道)  
2007年12月5日 - 7日

プリンタブルトランジスタの開発

上田 将人(筑波研究所)

インターオプト'07(千葉), 2007年7月11日 - 13日

液晶TV用光拡散板の開発

金光 昭佳(情報電子化学品研究所)

第56回高分子討論会(愛知), 2007年9月19日 - 21日

有機エレクトロニクス材料開発の取り組み

大西 敏博(筑波研究所)

第56回高分子討論会 フォーカスセッション(住友化  
学)(愛知), 2007年9月19日

高分子LED素子の陰極に関連する劣化解析

築嶋 裕之, 中路 大輔(筑波研究所)

有機EL討論会 第5回例会(福岡), 2007年11月15日 -  
16日

高分子有機EL材料の開発

大西 敏博(筑波研究所)

日本化学会九州支部シンポジウム(福岡), 2007年11  
月22日

### 環 境 ビ ジ ネ ス 関 連 製 品

DNAチップを用いた活性汚泥菌の分析

中村 洋介, 西島 裕人\*(生物環境科学研究所, \*(株)住  
化分析センター)

日本生物工学会 第59回大会(広島), 2007年9月25  
日 - 27日

## 有機合成

ピリジルピリドン系化合物の活性と合成, 及びその化学的反応性

坂本 典保 (農業化学品研究所)

第4回関西創農業研究会 (兵庫), 2007年7月20日 - 21日

3-イソプロピル-5-メチルピラゾラトが配位した白金および混合金属錯体の合成と性質

斉藤 慶三<sup>\*1</sup>, 馬越 啓介<sup>\*1</sup>, 有川 康弘<sup>\*1</sup>, 大西 正義<sup>\*1</sup>, 石坂 昌司<sup>\*2</sup>, 喜多村 昇<sup>\*2</sup>, 三上 智司 (筑波研究所, <sup>\*1</sup>長崎大学, <sup>\*2</sup>北海道大学)

第57回錯体化学討論会 (愛知) 2007年9月25日 - 27日

## 触媒

Synthesis and Characterization of Titanium and Zirconium Complexes with Silicone-Bridged Phenoxycyclopentadienyl Ligands

花岡 秀典, 日野 高広, 惣田 宏, 柳 和則<sup>\*</sup>, 織田 佳明, 今井 昭夫 (有機合成研究所, <sup>\*</sup>大日本住友製薬(株))

*Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 4059(2007)

Synthesis and Characterization of Titanium Alkyl, Oxo, and Diene Complexes Bearing a SiMe<sub>2</sub>-Bridged Phenoxy-Cyclopentadienyl Ligand and Their Catalytic Performance for Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene

花岡 秀典, 日野 高広, 並河 正明, 香野 哲也<sup>\*</sup>, 柳 和則<sup>\*</sup>, 織田 佳明, 今井 昭夫, 真島 和志<sup>\*2</sup> (有機合成研究所, <sup>\*</sup>大日本住友製薬(株), <sup>\*2</sup>大阪大学)

*Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 4717(2007)

Ethylene Polymerization by Chromium Complexes with Phosphorous-Bridged Bisphenoxy Ligand

花岡 秀典, 今本 有香, 日野 高広, 香野 哲也<sup>\*</sup>, 柳 和則<sup>\*</sup>, 織田 佳明 (有機合成研究所, <sup>\*</sup>大日本住友製薬(株))

*Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(16), 3668(2007)

Manganese (II) halogeno complexes with neutral

tris (3,5-diisopropyl-1-pyrazolyl) methane ligand: Synthesis and ethylene polymerization

並河 正明, 木内 誠毅, 宮竹 達也, 岡本 健一<sup>\*</sup>, 藤澤 清史<sup>\*</sup> (石油化学品研究所, <sup>\*</sup>筑波大学)

*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 269(1-2), 163(2007)

プロピレンオキサイド新製法の開発

瀬尾 健男<sup>\*</sup>, 山本 純 (石油化学品研究所, <sup>\*</sup>技術・経営企画室)

*化学と工業*, 60(7), 724(2007)

Hydrothermal Synthesis of Ti-MWW and Its Catalytic Activity

老川 幸 (基礎化学品研究所)

*3rd International Conference on Green and Sustainable Chemistry (オランダ)*, 2007年7月1日 - 5日

Synthesis of Titanium Complexes and Their Catalytic Properties for Olefin Polymerization

岩倉 和憲 (有機合成研究所)

*7th Tateshina Conference on Organic Chemistry (長野)*, 2007年11月9日 - 11日

Synthesis of Titanium Complexes and Their Catalytic Properties for Olefin Polymerization

柳川 正生 (有機合成研究所)

*3rd China-Japan Symposium on Chemistry (中国)*, 2007年12月1日 - 2日

タングステン金属 / 過酸化水素触媒を用いる酸化反応の開発

萩谷 弘寿 (有機合成研究所)

有機合成化学協会九州山口支部 平成19年度記念講演会・支部奨励賞受賞講演会 (大分) 2007年11月29日

## バイオプロセス

Engineering of NADPH-Dependent Aldo-Keto Reductase from *Penicillium Citrinum* by Directed Evolution to Improve Thermostability and Enantioselectivity

朝子 弘之, 清水 将年, 伊藤 伸哉<sup>\*</sup> (有機合成研究所,

\*富山県立大学)

Enzyme Engineering XIX (カナダ) 2007年9月23日 - 28日

## 化学工学

プロセス設計の責任

上田 博 (生産技術センター)

分離技術, 37(4) 1(2007)

イオン液体を含む系の相平衡の測定及び相関

井上 剛 (生産技術センター)

分離技術, 37(5) 68(2007)

Numerical Prediction of Bubbly Flow in a Bubble Column with Chemisorption

島田 直樹, 富山 明男<sup>\*2</sup>, 尾崎 達也<sup>\*1</sup> (生産技術センター, <sup>\*1</sup>愛媛工場, <sup>\*2</sup>神戸大学)

International Conference on Multiphase Flow 2007 (ドイツ) 2007年7月9日 - 13日

## 高分子合成

p-アルコキシフェノール類の位置選択的酸化カップリング重合

村上 総一郎<sup>\*</sup>, 阿久津 悠太<sup>\*</sup>, 幅上 茂樹<sup>\*</sup>, 東村 秀之 (筑波研究所, <sup>\*</sup>山形大学)

第56回高分子討論会 (愛知) 2007年9月19 - 21日

酸化カップリング重合におけるポリ (p-アルコキシフェノール) 類の位置選択性

阿久津 悠太<sup>\*</sup>, 村上 総一郎<sup>\*</sup>, 幅上 茂樹<sup>\*</sup>, 羽場 修<sup>\*</sup>, 東村 秀之 (筑波研究所, <sup>\*</sup>山形大学)

平成19年度化学系学協会東北大会 (山形) 2007年9月21日 - 23日

## 無機化学

四塩化ケイ素とアルミニウムとの反応挙動の解析

小澤 孝彦<sup>\*</sup>, 佐藤 修彰<sup>\*</sup>, 桐島 陽<sup>\*</sup>, 朽山 修<sup>\*</sup>, 上田 和正, 三枝 邦夫 (筑波研究所, <sup>\*</sup>東北大学)

平成19年度資源・素材学会秋季大会 (愛知) 2007年9月25日 - 27日

## 高分子成型加工

Viscoelasticity and Morphology of Polypropylene/Polyethylene Blends with Good Blow Molding Processability

城本 征治, 小山 清人<sup>\*</sup> (樹脂開発センター, <sup>\*</sup>山形大学)

Asian Workshop on Polymer Processing in Korea 2007 (韓国) 2007年10月21日 - 24日

押出ラミネート加工におけるネックインと粘弾性の関係

城本 征治, 筒淵 雅明, 東川 芳晃 (樹脂開発センター) 第15回プラスチック成形加工学会秋季大会 (山口) 2007年11月21日 - 22日

## 分析物性関連

Application of Microbeam Small- and Wide-angle X-ray Scattering to Polymeric Material Characterization

野末 佳伸, 篠原 佑也<sup>\*</sup>, 雨宮 慶幸<sup>\*</sup> (石油化学品研究所, <sup>\*</sup>東京大学)

Polymer Journal, 39(12) 1221(2007)

SEC/ESIMSによる2元系高分子のシーケンス解析

土田 好進, 山本 恵子, 山田 公美 (情報電子化学品研究所)

第12回高分子分析討論会 (東京) 2007年11月6日 - 7日

## コンピューター利用・情報関連

Finding Synthetically Versatile and Common Intermediates for Multiple Useful Products with the Aid of a Synthesis Design System

田中 章夫, 河合 隆, 高島 哲彦, 岡 紀子<sup>\*1</sup>, 岡本 秀穂<sup>\*2</sup>, Malcolm Bersohn<sup>\*3</sup> (有機合成研究所, <sup>\*1</sup>(株)住化技術情報センター, <sup>\*2</sup>九州大学, <sup>\*3</sup>トロント大学)

Tetrahedron, 63(41) 10226(2007)

TDDFTによる高分子の発光スペクトルシミュレーション

秋野 喜彦 (筑波研究所)  
高分子, 56(12), 1002(2007)

#### 有機材料の発光特性シミュレーション

善甫 康成, 秋野 喜彦, 石田 雅也, 石飛 昌光, 栗田 靖之, 新宮 哲\*, 西川 憲明\* (筑波研究所, \*(独)海洋研究開発機構)

(独)海洋研究開発機構 平成18年度 地球シミュレータ産業利用成果報告書

#### Effect of Temperature on Stretched Polymer Films in Molecular Dynamics Simulations

宮崎 洋介, 東川 芳晃, 増淵 雄一\* (樹脂開発センター, \*京都大学)

Asian Workshop on Polymer Processing in Korea 2007 (韓国) 2007年10月21日 - 24日

#### 分子動力学を用いた一軸延伸と緩和シミュレーションによるポリマー物性検討

宮崎 洋介, 東川 芳晃, 増淵 雄一\* (樹脂開発センター, \*京都大学)

第12回高分子計算機科学研究討論会 (夏の自由討論会) (滋賀) 2007年8月9日 - 10日

#### 有機光学材料の発光スペクトル解析

善甫 康成 (筑波研究所)

第2回スーパーコンピューティング技術産業応用シンポジウム (千葉) 2007年10月5日

#### 応答曲面法を用いた射出成形条件の多目的最適化方法

丹羽 康仁, 広田 知生, 東川 芳晃 (樹脂開発センター)

第15回プラスチック成形加工学会秋季大会 (山口) 2007年11月21日 - 22日

#### 有機光学材料の発光スペクトル解析

善甫 康成 (筑波研究所)

関西経済連合会 次世代ス・パ・コンピュータ産業利用促進セミナー (大阪) 2007年11月27日

### 生物環境安全性評価

A Comparative Study of the Gene Expression Profiles in Rat Liver after Administration of Alpha-Hexachlorocyclohexane and Lindane

住田 佳代, 斎藤 幸一, 大江田 憲治\*<sup>1</sup>, 矢可部 芳州\*<sup>2</sup>, 大塚 雅則\*<sup>2</sup>, 松本 博士\*<sup>2</sup>, 関島 勝\*<sup>3</sup>, 中山 光二\*<sup>3</sup>, 河野 友紀子\*<sup>3</sup>, 白井 智之\*<sup>4</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>生物環境科学研究所 (現 内閣府) \*<sup>2</sup>(財)化学物質評価研究機構, \*<sup>3</sup>(株)三菱化学安全科学研究所, \*<sup>4</sup>名古屋市立大学)

*J. of Toxicological Sciences*, 32(3), 261(2007)

#### 合成化学物質の細胞応答と毒性評価

斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

細胞工学, 26, 1402(2007)

#### Aerobic Metabolism and Adsorption of Pyrethroid Insecticide Metofluthrin in Soil

小高 理香, 鈴木 祐介, 菅野 輝美, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)

日本農業学会誌, 32(4), 393(2007)

#### Maternal Exposure to Anti-Androgenic Compounds has No Effects on Spermatogenesis and DNA Methylation in Male Rats of Subsequent Generation

河部 真弓\*<sup>1</sup>\*<sup>2</sup>, 高橋 智\*<sup>1</sup>, 土井 悠子\*<sup>1</sup>\*<sup>2</sup>, 稲若 邦文, 冨ヶ原 祥隆, 白井 智之\*<sup>1</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>名古屋市立大学, \*<sup>2</sup>(株)DIMS医科学研究所)

11th International Congress of Toxicology (カナダ) 2007年7月15日 - 19日

#### The Improved Peptide-Binding Assay as an Alternative Method for the Skin Sensitization Test

森本 隆史, 小田原 恭子, 檜垣 環, 中村 洋介\*, 太田 美佳, 西岡 和彦 (生物環境科学研究所, \*情報電子化学業務室)

6th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (東京) 2007年8月21日 - 25日

#### Validation Studies on LLNA: Importance of Study Management

大森 崇\*<sup>1</sup>, 五十嵐 良明\*<sup>2</sup>, 出原 賢治\*<sup>3</sup>, 小島 肇\*<sup>2</sup>, 寒水 孝司\*<sup>4</sup>, 有馬 和範\*<sup>5</sup>, 後藤 浩彦\*<sup>6</sup>, 花田 智彦\*<sup>7</sup>, 猪田 健人\*<sup>8</sup>, 金澤 由基子\*<sup>9</sup>, 小坂 忠司\*<sup>10</sup>, 牧 栄二\*<sup>11</sup>, 森本 隆史, 篠田 伸介\*<sup>12</sup>, 篠田 直樹\*<sup>13</sup>, 武吉 正博\*<sup>14</sup>, 田中正志\*<sup>15</sup>, 浦谷 衛\*<sup>16</sup>, 宇佐美 雅仁\*<sup>17</sup>, 山中 淳\*<sup>18</sup>, 米田 知史\*<sup>19</sup>, 湯浅 敦子\*<sup>20</sup>, 吉村 功\*<sup>21</sup> (生物環境科

学研究所, \*<sup>1</sup>京都大学, \*<sup>2</sup>国立医薬品食品衛生研究所, \*<sup>3</sup>ダイセル化学工業(株), \*<sup>4</sup>大阪大学, \*<sup>5</sup>大正製薬(株), \*<sup>6</sup>大塚製薬(株), \*<sup>7</sup>日本新薬(株), \*<sup>8</sup>中野製薬(株), \*<sup>9</sup>(財)食品薬品安全センター, \*<sup>10</sup>(財)残留農薬研究所, \*<sup>11</sup>(財)食品農医薬品安全性評価センター, \*<sup>12</sup>(株)薬物安全性試験センター, \*<sup>13</sup>参天製薬(株), \*<sup>14</sup>(財)化学物質評価研究機構, \*<sup>15</sup>明治製菓(株), \*<sup>16</sup>石原産業(株), \*<sup>17</sup>ホーユー(株), \*<sup>18</sup>ピアス(株), \*<sup>19</sup>トーアエイヨー(株), \*<sup>20</sup>富士フィルム(株), \*<sup>21</sup>東京理科大学)

6th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (東京) 2007年8月21日 - 25日

#### First Inter-Laboratory Validation Study on LLNA-DA

五十嵐 良明\*<sup>1</sup>, 大森 崇\*<sup>2</sup>, 出原 賢治\*<sup>3</sup>, 小島 肇\*<sup>1</sup>, 寒水 孝司\*<sup>4</sup>, 有馬 和範\*<sup>5</sup>, 後藤 浩彦\*<sup>6</sup>, 花田 智彦\*<sup>7</sup>, 猪田 健人\*<sup>8</sup>, 金澤 由基子\*<sup>9</sup>, 小坂 忠司\*<sup>10</sup>, 牧 栄二\*<sup>11</sup>, 森本 隆史, 篠田 伸介\*<sup>12</sup>, 篠田 直樹\*<sup>13</sup>, 武吉 正博\*<sup>14</sup>, 田中 正志\*<sup>15</sup>, 浦谷 衛\*<sup>16</sup>, 宇佐美 雅仁\*<sup>17</sup>, 山中 淳\*<sup>18</sup>, 米田 知史\*<sup>19</sup>, 湯浅 敦子\*<sup>20</sup>, 吉村 功\*<sup>21</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>国立医薬品食品衛生研究所, \*<sup>2</sup>京都大学, \*<sup>3</sup>ダイセル化学工業(株), \*<sup>4</sup>大阪大学, \*<sup>5</sup>大正製薬(株), \*<sup>6</sup>大塚製薬(株), \*<sup>7</sup>日本新薬(株), \*<sup>8</sup>中野製薬(株), \*<sup>9</sup>(財)食品薬品安全センター, \*<sup>10</sup>(財)残留農薬研究所, \*<sup>11</sup>(財)食品農医薬品安全性評価センター, \*<sup>12</sup>(株)薬物安全性試験センター, \*<sup>13</sup>参天製薬(株), \*<sup>14</sup>(財)化学物質評価研究機構, \*<sup>15</sup>明治製菓(株), \*<sup>16</sup>石原産業(株), \*<sup>17</sup>ホーユー(株), \*<sup>18</sup>ピアス(株), \*<sup>19</sup>トーアエイヨー(株), \*<sup>20</sup>富士フィルム(株), \*<sup>21</sup>東京理科大学)

6th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (東京) 2007年8月21日-25日

#### Second Inter-Laboratory Validation Study on LLNA-DA

金澤 由基子\*<sup>1</sup>, 大森 崇\*<sup>2</sup>, 出原 賢治\*<sup>3</sup>, 寒水 孝司\*<sup>4</sup>, 有馬 和範\*<sup>5</sup>, 後藤 浩彦\*<sup>6</sup>, 花田 智彦\*<sup>7</sup>, 猪田 健人\*<sup>8</sup>, 五十嵐 良明\*<sup>9</sup>, 小島 肇\*<sup>9</sup>, 小坂 忠司\*<sup>10</sup>, 牧 栄二\*<sup>11</sup>, 森本 隆史, 篠田 伸介\*<sup>12</sup>, 篠田 直樹\*<sup>13</sup>, 武吉 正博\*<sup>14</sup>, 田中 正志\*<sup>15</sup>, 浦谷 衛\*<sup>16</sup>, 宇佐美 雅仁\*<sup>17</sup>, 山中 淳\*<sup>18</sup>, 米田 知史\*<sup>19</sup>, 湯浅 敦子\*<sup>20</sup>, 吉村 功\*<sup>21</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>(財)食品薬品安全センター, \*<sup>2</sup>京都大学, \*<sup>3</sup>ダイセル化学工業(株), \*<sup>4</sup>大阪大学, \*<sup>5</sup>大正製薬(株),

\*<sup>6</sup>大塚製薬(株), \*<sup>7</sup>日本新薬(株), \*<sup>8</sup>中野製薬(株), \*<sup>9</sup>国立医薬品食品衛生研究所, \*<sup>10</sup>(財)残留農薬研究所, \*<sup>11</sup>(財)食品農医薬品安全性評価センター, \*<sup>12</sup>(株)薬物安全性試験センター, \*<sup>13</sup>参天製薬(株), \*<sup>14</sup>(財)化学物質評価研究機構, \*<sup>15</sup>明治製菓(株), \*<sup>16</sup>石原産業(株), \*<sup>17</sup>ホーユー(株), \*<sup>18</sup>ピアス(株), \*<sup>19</sup>トーアエイヨー(株), \*<sup>20</sup>富士フィルム(株), \*<sup>21</sup>東京理科大学)

6th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences (東京) 2007年8月21日 - 25日

#### A Novel Marker, Alpha2-Macroglobulin and GRP78, Characteristic of Rat Hepatocellular Preneoplastic and Neoplastic Lesions Undetectable by Glutathione S-Transferase Placental Form

串田 昌彦, 須方 督夫, 宇和川 賢, 尾崎 圭介, 森村 圭一朗\*<sup>1</sup>, 鰐淵 英機\*<sup>1</sup>, 福島 昭治\*<sup>2</sup> (生物環境科学研究所, \*<sup>1</sup>大阪市立大学, \*<sup>2</sup>日本バイオアッセイ研究センター)

European Society of Toxicologic Pathology (スイス) 2007年9月16日 - 19日

#### Developmental Neurotoxicology ガイドライン試験の実施・評価における問題点

奥野 泰由 (生物環境科学研究所)

第47回日本先天異常学会学術集会 (愛知) 2007年7月7日 - 9日

## 安全工学

#### 安全な暮らしへの思い

太田 潔 (生産技術センター)

安全工学, 46(6) 380(2007)

#### 事例検討の重要性について

宮田 栄三郎 (生産技術センター)

安全工学, 46(6) 380(2007)

#### 密閉型圧力容器試験による過酸化水素の暴走反応威力

宮田 栄三郎, 江藤 功\* (生産技術センター, \*(独)産業技術総合研究所)

安全工学シンポジウム2007 (東京) 2007年7月5日 - 6日

## 設備材料工学

## 化学プラントへの適用

政友 弘明 (生産技術センター)

圧力技術, 45(4) 42(2007)

## 高経年化プラントのメンテナンスに係る米国の動向

矢野 昌也, 山本 勝美\* (生産技術センター, \*日揮(株))

腐食防食協会 第54回材料と環境討論会 (広島) 2007

年10月31日 - 11月2日

## 冷却水環境における炭素鋼とSUS304のガルバニック

腐食性評価

矢野 昌也 (生産技術センター)

腐食防食協会 第54回材料と環境討論会 (広島) 2007

年10月31日 - 11月2日

## 化学プラントにおける圧力機器の供用適性評価

戒田 拓洋 (生産技術センター)

2007 Japan ANSYS Conference (東京) 2007年11月

14日

## ライフサイエンス

DNA Sequence Variation in the *Tetranychus kanzawai* Complex in Northern Hokkaido, Japan日本 典秀\*<sup>1</sup>, 西村 慎哉, 高藤 晃雄\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>(独)農業生物資源研究所, \*<sup>2</sup>京都大学)

日本ダニ学会誌, 16, 97(2007)

The Genetic Variations among Populations of *Tetranychus kanzawai* Complex (Acari: Tetranychidae) Indicated by Using Mitochondrial, Ribosomal, and Microsatellite DNA Markers西村 慎哉, 日本 典秀\*<sup>1</sup>, 高藤 晃雄\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>(独)農業生物資源研究所, \*<sup>2</sup>京都大学)

日本ダニ学会誌, 16, 109(2007)

## HSc025 - Novel Anti-Fibrotic Agent -

西岡 和彦, 東 清史, 冨ヶ原 祥隆\*, 川村 聡, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所, \*技術・経営企画室)

Bio-Europe 2007 (ドイツ) 2007年11月12日 - 14日

## マイクロサテライトマーカーを用いた、北海道北部におけるカンザワハダニ個体群の遺伝的構造の解析

西村 慎哉, 日本 典秀\*<sup>1</sup>, 高藤 晃雄\*<sup>2</sup> (農業化学品研究所, \*<sup>1</sup>(独)農業生物資源研究所, \*<sup>2</sup>京都大学)

第16回日本ダニ学会大会 (千葉) 2007年10月24日 - 26日



固体物質のナノオーダー表面の組成・構造解析に威力を発揮する  
飛行時間型二次イオン質量分析装置（筑波研究所）

---

## 住友化学 2008-1 発刊にあたって

住友化学2008-1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、なにとぞご批判賜りたく、今後ともよろしくご指導くださるようお願いいたします。

2008年5月

---

（無断転載を禁ず）

住友化学 2008-1

発行 平成20年5月30日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 河内 哲

# 住友化学

## 住友化学株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

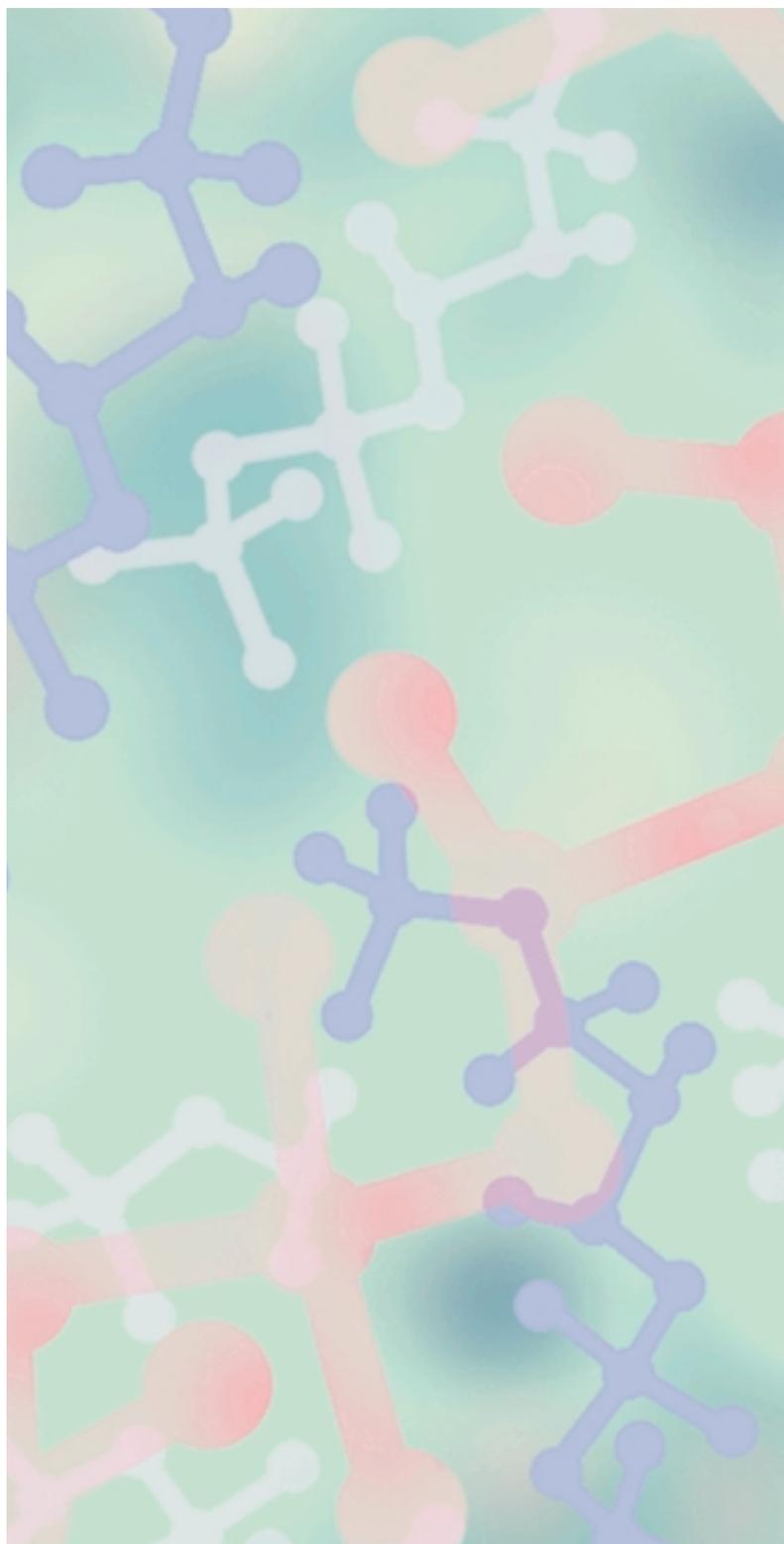
東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5272 Fax:(03)5543-5909

〒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)6220-3494

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



# 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、  
お送り下さいますよう、お願いいたします。

ご提供いただいた個人情報の取り扱いについては、厳正に管理し、第三者に提供することはありません。

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。

2008-1	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									
技術紹介									
製品紹介									
トピックス									
工場・研究所紹介									
外部表彰									
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下さい。

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  
(住友化学株式会社 技術・経営企画室)