

## 報告

### 合成ゴム製しゃ水シートから溶出する有機化合物

福井 博、桜井敏郎  
(環境工学部)

#### Note

#### Extractable Organic substances from synthtic rubber sheets

Hiroshi FUKUI, Toshiro SAKURAI  
(Environmental Engineering Division)

#### 1. はじめに

廃棄物最終処分場では浸出水による地下水汚染を防止するために、しゃ水工が施されており、一般に塩化ビニルや合成ゴム等のしゃ水シートが用いられている。しゃ水シートは、その使用目的から、丈夫で長持ちすることが第一に要求される。しかしながら、材質が合成有機資材であり、それ自体の構成成分である有機化合物が溶出する可能性は否定できず、それがシートの劣化につながることも有り得る。埋立地に一旦しゃ水シートを敷いてしまうと取り除くことは困難であり、半永久的にその場に埋没される。そこで、しゃ水シートの劣化問題とともに、溶出する物質について、化学的な知見を得ることは重要な課題である。前報<sup>1)</sup>で、塩化ビニルシートについて水を用いた溶出試験を行ったところ、ジ-2-エチルヘキシルフタレート (DEHP) 等、数種の添加物の溶出を確認し、製品によってその溶出量に差があることを明らかにした。そこで、今回は、塩化ビニルシートとともに汎用されている合成ゴムシートから溶出する有機化合物について、GC/MSによる検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 装置

使用した主な分析機器は次のとおりである。

ガスクロマトグラフ (GC) には水素炎イオン化検出器

(FID) 付き島津ガスクロマトグラフ15-A型を用い、記録計には島津クロマトパックC-R4Aを使用した。ガスクロマトグラフ/マススペクトロメータ (GC/MS) には島津QP1000EX型を使用した。

##### 2.2 試薬

使用した主な試薬は次のとおりである。

標準品：ベンゾチアゾール、シクロヘキシルイソチオシアネート、2-ベンゾチアゾロール、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N'-ジシクロヘキシルウレアは東京化成工業製、内標準：1,2,3,6テトラヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)は東京化成工業製、誘導化試薬：ペンタフルオロベンジルブロミド (PFBB<sub>r</sub>) はジーエルサイエンス社製、その他の試薬は市販の特級品を用いた。

##### 2.3 供試材

溶出試験に用いた合成ゴムシートには、製造メーカーの異なる市販の4種の土木用シート(加硫ゴム系、厚さ：1.5mm、主成分：エチレンプロピレンジエンコポリマー (EPDM)) を用いた。

##### 2.4 溶出試験

溶出試験は遠沈管(50ml)に2×2.5cm角に切断したシートと蒸留水(20ml)を入れ、60℃で24時間静置して行った。その後直ちにシートを取り除き、溶出液とした。

## 2.5 溶出液中の有機化合物の検索と定量

### 2.5.1 有機化合物の検索

溶出液中の有機化合物の検索は、溶出液(20ml)を酢酸エチル(10ml×3回)で抽出し、5分間遠心分離(3000rpm)した有機層を40℃の遠心エバポレータで約1mlに濃縮し、その1μlをGCまたはGC/MSに付して行った。

### 2.5.2 有機化合物の定量

#### (1) ペンタフルオロベンジル(PFB)誘導体化

溶出液(20ml)にPFBBBr(5μl)および内標準として1,2,3,6テトラヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)のアセトニトリル溶液(1000mg/l、5μl)を加え、20分間振とう後、60℃で30分間加温した。冷却後酢酸エチル(10ml)を加え20分間振とうし、60℃で30分間加温後、遠心分離した有機層を40℃の遠心エバポレータで約1mlに濃縮し、その1μlをGCに付した。

#### (2) 検量線の作成

蒸留水(20ml)に各標準品(ベンゾチアゾール、シクロヘキシルイソチオシアネート、2-ベンゾチアゾロール、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N'-ジシクロヘキシルウレア)のアセトニトリル溶液(100mg/l)を、0.5~100μl加え、(1)と同様に操作し、1μlをGCに付して内標準とのピーク面積比より最小2乗法により検量線を作成した。

### 2.5.3 GC、GC/MS条件

#### (1) カラムおよびカラム温度

カラムにはDB-1(液相:ジメチルポリシロキサン、長さ:30m、内径:0.25mm、膜厚:0.1μm、J&W製)を用い、カラム温度は60℃で2分保持し、昇温速度3℃/分で90℃まで昇温後、昇温速度7℃/分で250℃まで昇温し10分間保持させた。

#### (2) 注入口および検出器温度:280℃

#### (3) 試料注入方法

SPL G15によるスプリットレスモードを用い、サンプルリング時間を2.0分とした。

#### (4) キャリアーガス

GCではN<sub>2</sub>を、GC/MSではHeを線速度31cm/secで用い、バージ流量は6ml/分、スプリット流量は25ml/分、メイクアップガス流量は40ml/分とした。

#### (5) セパレータ温度びイオン源温度:250℃

#### (6) イオン化モードおよびイオン化電圧:EI,70eV

## 3. 結果と考察

### 3.1 溶出液に含まれる有機化合物の検索

蒸留水を用いて合成ゴムシートの溶出試験を行い、得られた溶出試験液を酢酸エチルで抽出し、溶媒濃縮後GC/MSに付し、マスクロマトグラフィーにより未知のピークの検索を行った。その結果、ベンゾチアゾール、シクロヘキシルイソチオシアネート、2-ベンゾチアゾロール、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N'-ジシクロヘキシルウレアの存在がうかがわれた。そこで、それらの標準品をGC/MSに付し、保持時間とマススペクトルが一致することから、これらを同定した(図1)。同定された2-メルカプトベンゾチアゾールは、合成ゴムの加硫促進剤<sup>2)</sup>として使用されているものであるが、他の物質の用途は不明であった。なお、ベンゾチアゾールと2-ベンゾチアゾロールは2-メルカプトベンゾチアゾールの光分解物<sup>3)</sup>として知られていることから、これらは添加剤として使用されるものではなく、2-メルカプトベンゾチアゾールに由来する分解生成物であると考えられる。

### 3.2 有機化合物の定量

今回同定されたベンゾチアゾール、シクロヘキシルイソチオシアネート、2-ベンゾチアゾロール、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびN,N'-ジシクロヘキシルウレアの定量を試みた。しかしながら、2-メルカプトベンゾチアゾールは極性基を有することから、そのままでは感度ならびに再現性に優れた定量法を確立することが困難であった。そこで、2-メルカプトベンゾチアゾールをペンタフルオロベンジル誘導体にする方法を検討したところ、混在する他の物質は誘導体化されず、2-メルカプトベンゾチアゾールのみが誘導体化されることが判明した。すなわち、蒸留水に上記の5種の標準品と内標準として1,2,3,6テトラヒドロフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)のアセトニトリル溶液を加え、酢酸エチルを用いて抽出し、溶媒濃縮後、GCに付して検量線を作製したところ、相関係数が0.998~0.999といずれも良好な直線性を示した。そこで、この定量法を用いて溶出試験液中の5種の物質の定量を行った。

溶出試験液に含まれる各物質の濃度は製品により差がみられたが、4製品中の3製品から2-メルカプトベンゾチアゾールの溶出がみられ、そのうちの2製品からは高濃度の溶出が認められた(表1)。このことは、シートの製造メーカーにより、使用する添加剤の種類と量が異なることを示唆していると思われる。

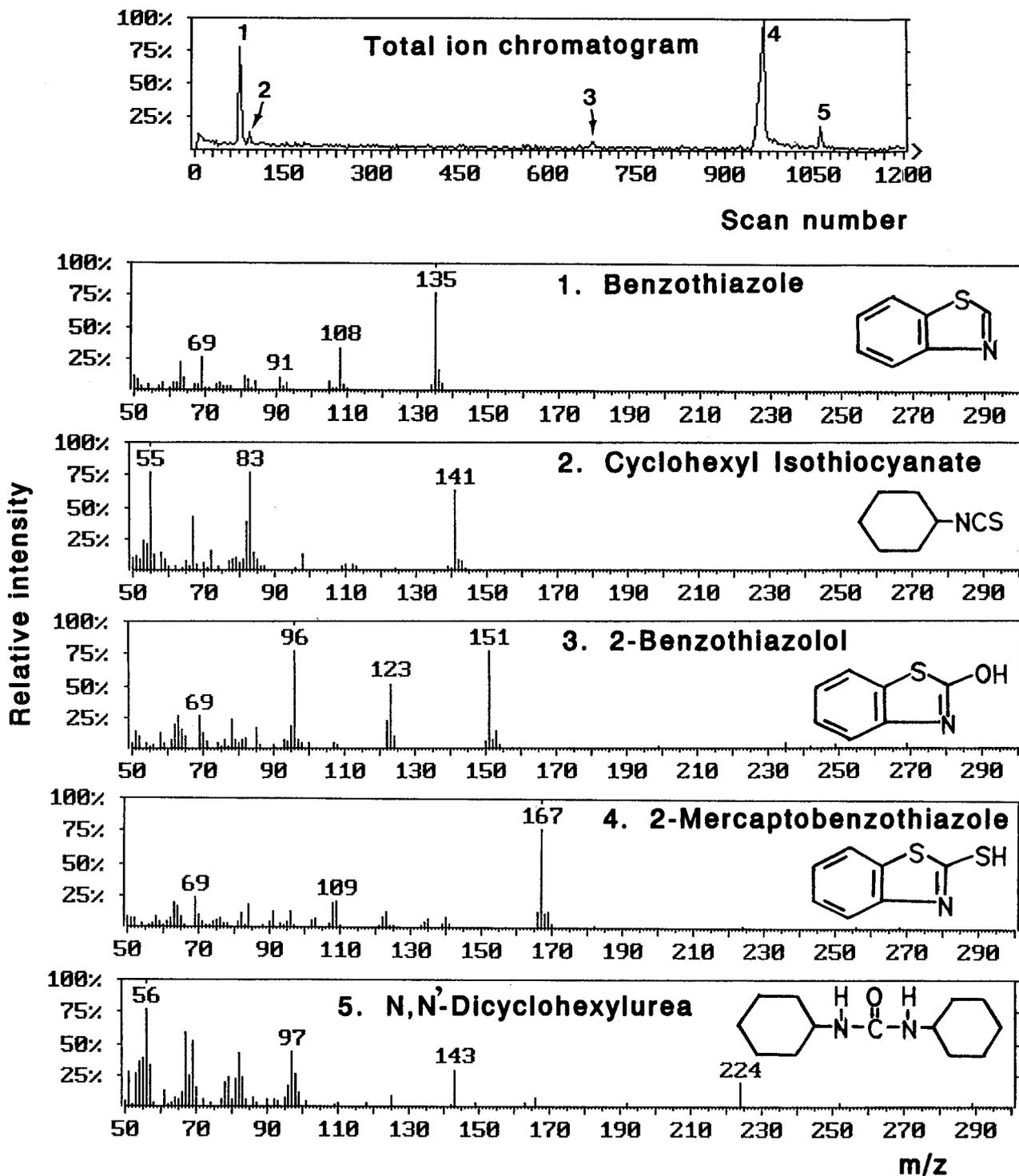


図1 溶出液に含まれる有機化合物のマススペクトル

表1 溶出液の有機化合物濃度

試料	1	2	3	4
ベンゾチアゾール	0.17	0.16	0.041	0.047
シクロヘキシルイソチオシアネート	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
2-ベンゾチアゾール	0.14	0.20	<0.05	<0.05
N,N'-ジシクロヘキシルウレア	0.55	0.057	0.039	<0.025
2-メルカプトベンゾチアゾール	8.3	13	0.060	<0.01

(単位はmg/ℓ)

なお、ベンゾチアゾール、シクロヘキシルイソチオシアネート、2-ベンゾチアゾロール、2-メルカプトベンゾチアゾールおよびN,N'-ジシクロヘキシルウレアの定量限界値は試料を20ml用いた場合、それぞれ0.01, 0.01, 0.05, 0.01, 0.025mg/lであった。

#### 4. おわりに

今回、合成ゴムシートについて水を用いた溶出試験を行ったところ、加硫促進剤として汎用されている2-メルカプトベンゾチアゾールの溶出が認められた。2-メルカプトベンゾチアゾールはゴム手袋に使用された場合、手が荒れる等の皮膚への障害が知られており、経済協力開発機構(OECD)の皮膚感作性試験<sup>4)</sup>で陽性対照とされている物質である。土木用シートからこのような物質が溶出することは、たとえ、直接人体に触れることが少ないものであるにせよ、環境中に放出された場合の影響についての詳細な検討が必要であると考えられる。また、これらの有機化合物の溶出と合成ゴムシートの劣化との関係を調べ、基礎的な知見を得ることも重要な課題であると思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 埋立地の浸出水中の有機化合物について—塩化ビニル製シートからの溶出有機化合物—、福井博、淡路宜男、神奈川県環境科学センター研究報告、第15号(1992)、P55～58
- 2) 増補プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧、監修、神原周、化学工業社、P924～928、(1986)
- 3) Aquatic Environmental Chemistry of 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole and related benzothiazoles. Brownlee BG; Environ Toxicol Chem;11(8)、1992、1153～1168
- 4) OECD化学品テストガイドライン、第2巻、監修、通商産業省基礎産業局、化学品安全課、第一法規出版株式会社、P2661～2672、(1993)