タイヤ添加剤の安定性と環境試料の分析法検討

三島 聡子, 田中 達也*, 北野 大*

神奈川県環境科学センター (〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮1-3-39)

*明治大学大学院 理工学研究科 (〒214-8571 神奈川県川崎市多摩区東三田1-1-1)

[平成24年7月19日受付, 平成25年1月15日受理]

Studies on the Stability of Tire Rubber Additives and their Simultaneous Analysis in the Environmental Samples

Satoko MISHIMA, Tatsuya TANAKA * and Masaru KITANO *

Kanagawa Environmental Research Center
(1-3-39 Shinomiya, Hiratsuka, Kanagawa 254-0014)* Meiji University
(1-1-1 Higashimita, Tama, Kawasaki, Kanagawa 214-8571)

[Received July 19, 2012; Accepted January 15, 2013]

Summary

In recent years, adverse effects on the environment caused by the tire rubber additives listed up as PRTR chemicals has become a great concern. Therefore, it is important to evaluate the fate and behavior of these chemicals in the environment. In this study, the effects of analytical conditions on the stability and extraction recoveries of them in the environmental samples were investigated to establish simultaneous analytical methods of these compounds.

Four hour ultrasonic extraction below 40 °C was found effective to extract the tire rubber additives from tire rubber particles. Tire rubber additives contained in the atmosphere particles were stable after 4 days aeration, their recovery rates were over 87%. Dehydration of solid phase cartridges for the analysis of water samples by centrifuge was more effective than N₂ gas purge method. In order to obtain sufficient recovery rates, water samples should be adjusted at pH6 ~ 8, preserved in cool and dark place and extracted on the sampling day. Both the recovery rates of tire rubber additives in pure and river water were over 85%. Clean up with Florisil cartridge was necessary for the analysis of these chemicals in sediments by LC/MS/MS to get high peak intensity. The recovery rates of tire rubber additives in sediments were over 91%.

Key words: tire rubber additives, PRTR chemicals, stability, simultaneous analysis, LC/MS/MS

1. はじめに

自動車交通は、自動車排気ガス及びタイヤ摩耗粉じん等を発生させることにより、環境大気及び河川水等の水質に影響を及ぼしていることが知られ、報告されている¹⁻⁷⁾。神奈川県は、都道府県別・車種別自動車保有台数が平成10年度から平成23年度まで全国第3位以内であるため、特に自動車からの排出ガス等の影響について考慮する必要がある。また、平成21年9月から大気汚染に係る環境基準項目となった⁸⁾ 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) については、発生源や共存する化学物質について完全には明らかとはなっていないものの、その生成要因の一つはタイヤ摩耗粉じんであると言われている^{1,3)}。また一方で、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (化管法) の対象物質⁹⁾ は、その有害性が懸念され^{7,10)}、広範な地域の環境において検出されているかまたは恐れがあるものが選定されている。タイヤ添加剤の中でも、

化管法の対象となっている物質は、環境への排出量が多く¹¹⁾、ヒトや水生生物に影響する恐れがあり¹²⁻¹⁸⁾、タイヤ摩耗粉じんが大気中や道路上に負荷した後、降雨等により水域に負荷する等の環境動態を把握する必要がある。このため、様々な分析法の検討がなされ、報告されている¹⁹⁻²⁶⁾。しかし、タイヤ添加剤個々、あるいは類似構造の化合物群のみの分析法が多く、迅速な分析を行うためのこれらタイヤ添加剤の一斉分析法の報告例がほとんどない。また、タイヤ添加剤には、分析操作中に分解しやすい物質も存在し、抽出等における諸条件が回収率に影響する¹⁹⁻²²⁾。そこで、本研究では、大気、水質及び底質試料中に含まれるタイヤ添加剤についての一斉分析法の検討を行い、試料の性状や分析時の諸条件によるタイヤ添加剤の安定性及び抽出効率の影響について明らかにした。

2. 方法

2. 1 対象物質、試薬及び分析条件

本研究で対象としたタイヤ添加剤 8 物質の物性値及び藻類、ミジンコ、魚類の水生生物の毒性値等を Table 1 に示す。この 8 物質は、化管法で対象となっているタイヤ添加剤等である。水生生物に対する影響をみると、ジフェニルアミン (DPA)、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS)、N,N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (DCBS) 及び N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (TBBS) については藻類の慢性毒性値が、N-ニトロジフェニルアミン (NDPA) についてはミジンコの慢性毒性値が、N-1,3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (DMPPD) については魚類の急性毒性値が低いものでは $\mu\text{g/L}$ オーダーとなり、農薬のチウラムやオキシシン銅と同様にその影響が懸念されるため、本研究における対象物質とした。NDPA は米国 Accustandard 社製、DPA は関東化学社製、CBS、DCBS、及び TBBS は和光純薬工業社製、N、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン (DPPD) 及び DMPPD は東京化成工業社製、N,N'-ジトリル-p-フェニレンジアミン (DTPD) については、米国 Sigma-Aldrich 社製の標準品を使用した。また、内標準物質として使用した DPPD の 10 箇所の水素が重水素で置換された安定同位体の DPPD- d_{10} は林純薬工業社製の分析用標準品を用いた。

各タイヤ添加剤標準液の調製、抽出溶媒には関東化学社製のアセトン、メタノール及びジクロロメタン（残留農薬試験用）を用いた。LC/MS/MS の溶離液に用いたメタノールは関東化学社製の LC/MS 用を、ギ酸は関東化学社製の特級品を、超純水は和光純薬工業社製の PFOS・PFOA 分析用を使用した。

タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出条件の検討に使用した模擬タイヤ粉じんは、寿産業社製廃タイヤリサイクル微粉ゴムであり、微粉にする際に薬品を加えていない、平均粒径約 $300\ \mu\text{m}$ を使用した。

タイヤ添加剤の分析は LC/MS/MS (Waters 社製 Quattro-Premier XE) で行った。Table 2 に LC/MS/MS 法による分析条件

及び本研究で使用した 4 種類の検量線について示す。分析をした媒体によって、含有するタイヤ添加剤の量が様々なため、分析の際には適した検量線と LC/MS/MS 分析する最終液量を選択した。各タイヤ添加剤の検量線の決定係数 (R^2) は 0.984 から 1.00 と直線性を示した。

2. 2 タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出条件の検討

大気粉じん中には、タイヤが摩耗して生じたタイヤ粉じんが含まれており、大気粉じん中のタイヤ添加剤の分析において、タイヤ粉じんの分析は重要である。そこで、タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤分析における抽出法、抽出時間及び抽出溶媒等の抽出条件の検討を行った。模擬タイヤ粉じんをソックスレー抽出及び超音波照射下での抽出を行った。抽出溶媒は、メタノール、アセトン及びジクロロメタンを使用した。一定時間抽出後、抽出液は窒素ガスバージで濃縮してメタノールで定容し、DPPD- d_{10} を添加し、LC/MS/MS で定量した。

2. 3 大気試料中のタイヤ添加剤の捕集及び分析法の検討

大気及び大気粉じんに含まれるタイヤ添加剤の捕集時の安定性について検討した。大気試料については石英繊維ろ紙または活性炭ディスクにタイヤ添加剤標準品を添加して PCI サンプラー (東京ダイレック社製) に装着し、一定期間、環境大気を通気した。大気粉じんについては模擬タイヤ粉じんまたは捕集済み大気粉じんを石英繊維ろ紙に載せ、PCI サンプラーに装着し、一定期間、環境大気を通気した。通気後の石英繊維ろ紙、活性炭ディスク、模擬タイヤ粉じん及び捕集済み粉じんは、メタノールによる超音波照射下での抽出を 4 時間行った後、窒素ガスバージで濃縮、石英繊維ろ紙でろ過し、メタノールで定容後、DPPD- d_{10} を添加し、LC/MS/MS で定量した。

2. 4 水質試料中のタイヤ添加剤の抽出法の検討

固相抽出法による水質試料中のタイヤ添加剤の分析法を検討した。検討した抽出条件を Table 3 に示す。アセトン 10 mL、メタノー

Table 1 Tire rubber additives in this study

Tire rubber additives ¹⁾	CAS. No.	Water Solubility		PRT No.		Aquatic toxicity data					References
	logPow	(mg/L/25°C)		Class 1	Class 2	Use	Toxicity	Algae (mg/L)	Daphnia (mg/L)	Fish (mg/L)	
NDPA	86-30-6	3.13	35		70	Antiscorching agent	Chronic Acute	0.58 72h NOBC 3.08 72h EC50	0.075 21d NOBC 7.8 48h LC50	— 10.2 96h LC50	Ministry of the Environment; Environmental Risk Assessment of Chemicals, 2005
DPA	122 - 39 - 4	3.5	40	203		Reagent, et al	Chronic Acute	0.0273 72h NOBC 0.426 72h EC50	0.125 21d NOBC 1.45 48h EC50	— 3.79 96h LC50	Ministry of the Environment; Environmental Risk Assessment of Chemicals, 2006
CBS	95-33-0	3.47 ²⁾	19.2 ²⁾	Deleted by revision		Vulcanization accelerator	Chronic Acute	0.0084 72h NOBC 0.15 72h EC50	0.058 21d NOBC 0.79 48h EC50	0.14 14d NOBC 2.1 96h LC50	Ministry of the Environment in Japan; Result of Ecotoxicity tests of chemicals conducted by Ministry of the Environment in Japan, 2012
DCBS	4979-32-2	4.8 ³⁾	0.0564 ³⁾	189		Vulcanization accelerator	Chronic Acute	0.0118 72h NOBC —	0.0331 21d NOBC —	— —	OECD; SIDS Initial assessment report, 2004
TBBS	95-31-8	4.67	0.3	372		Vulcanization accelerator	Chronic Acute	0.016 72h NOBC 0.057 72h EC50	0.042 14d NOBC 1.31 48h EC50	0.15 14d NOBC 1.38 96h LC50	National Institute of Technology and Evaluation in Japan; Initial assessment report, 2005
DTPD	27417-40-9	5.13	0.045			Antioxidant	Chronic	0.013 72h NOBC	0.016 21d EC50	—	Government of Canada; The Government of Canada "Challenge" for chemical substances that are a high priority for action, 1999
DPPD	74-31-7	3.5	0.13			Antioxidant	Acute	0.018 72h EC50	1.8 48h EC50	0.26 14d LC50	
(DPPD and DTPD mixture)											
DMPPD	793-24-8	4.68 ⁴⁾	1.88 ⁴⁾	230		Antioxidant	Chronic Acute	— —	— 0.23 48h EC50	— 0.029 96h LC50	Ministry of the Environment in Japan; Result of Ecotoxicity tests of chemicals conducted by Ministry of the Environment in Japan, 2012

1) NDPA: N-Nitrosodiphenylamine, DPA: Diphenylamine, CBS: N-Cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, DCBS: N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide, TBBS: N-(tert-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide,

DTPD: N,N-Ditolyl-1,4-phenylenediamine, DPPD: N,N-Diphenyl-1,4-phenylenediamine, DMPPD: N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine

2) Ministry of the Environment; Environmental Risk Assessment of Chemicals, 2006

3) Ministry of the Environment; Environmental Risk Assessment of Chemicals, 2010

4) Ministry of the Environment; Environmental Risk Assessment of Chemicals, 2010

Table 2 Operation conditions for LC/MS/MS

(1) HPLC conditions (Acquity UPLC™)									
Column	Acquity UPLC® BEH C18 (1.7µm 2.1mm×50mm)								
Mobile phase	A: Water (pH 3.5 with formic acid) B: Methanol								
Gradient	90%A(0.5min)-(linear gradient 5min)-90% B(3min)								
Flow	200µL/min								
Oven temperature	40 °C								
Injection volume	10µL								
(2) MS/MS conditions (Quattro-Premier XE)									
Ionization mode	Positive-ESI								
Capillary voltage	3kV								
Ion source temperature	120 °C								
Desolvation temperature	450 °C								
Desolvation gas	900L/hr								
Cone gas	50L/hr								
Collision gas	0.3mL/min								
(3) MRM monitor ion		Precursor ion	Cone energy	Product ion	Collision energy	R ² of standard solution *			
	MW	(m/Z)	(V)	(m/Z)	(V)	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4
NDPA	198.2	198.8	16	168.8	12	0.996	1.00	0.994	0.996
DPA	169.2	169.8	30	92.5	24	0.991	0.995	0.995	0.994
CBS	264.4	264.8	18	182.5	12	0.984	0.999	1.00	0.987
DCBS	346.6	347.0	24	180.0	24	0.996	0.997	0.994	0.985
TBBS	238.4	238.8	18	182.6	14	0.992	0.999	0.998	0.995
DTPD	288.3	289.3	36	198.1	24	0.990	1.00	0.994	0.998
DPPD	260.3	261.3	34	184.1	24	0.984	1.00	0.998	0.998
DMPPD	268.4	269.3	22	184.3	28	0.992	0.990	0.998	0.995
DPPD-d ₁₀ (Internal standard)	270.3	271.3	36	189.2	24				

* St.1: Standard solution of 5, 10, 20, 50, 100ng/mL.

St.2: Standard solution of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10ng/mL.

St.3: Standard solution of 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2ng/mL.

St.4: Standard solution of 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2ng/mL.

Table 3 Extraction conditions

	Solid phase	Dehydration method	Extractant
Condition 1	Sep-Pak PS-2	Nitrogen gas purge	Methanol
Condition 2	Sep-Pak PS-2	Centrifugal separation	Methanol
Condition 3	Sep-Pak PS-2	Centrifugal separation	Methanol+Acetone
Condition 4	Presep® -Agri	Centrifugal separation	Methanol+Acetone

ル 10 mL 及び超純水 10 mL で洗浄及びコンディショニングした固相カートリッジ, Sep-Pak PS-2 (Waters 社製) 及び Presep® -Agri (和光純薬工業 (株) 製) を用い, 水質試料 200 mL を 10 mL/min の速度で通水した。試料通水後のガラス容器の壁面を, 超純水約 5 mL で 2 回洗浄してカートリッジに通水後, 20 分間の窒素ガスパージあるいは遠心分離によりカートリッジを脱水し, メタノール及びアセトン 5 mL で溶出した。溶出液は, 窒素ガスパージ濃縮後, メタノールで定容し, DPPD-d₁₀ を添加し, LC/MS/MS で定量した。

2. 5 底質及び土壌試料中のタイヤ添加剤の抽出法の検討

乾泥 10 g を大気粉じんと同様にメタノール超音波照射下での抽出をし, 15 分間の遠心分離後, 窒素ガスパージで 1 mL に濃縮, ヘキサン 5 mL を添加後, 無水硫酸ナトリウムで脱水, 石英繊維ろ紙でろ過して, 窒素ガスパージで濃縮, ヘキサン 1 mL に転溶した。ヘキサン溶液はクリーンアップ法を検討した。Sep-Pak フロリジルカートリッジカラム (Waters 社製, 充填量 910 mg) または,

Sep-Pak シリカゲルカートリッジカラム (Waters 社製, 充填量 1 g) に試料溶液を添加し, ヘキサン 2 mL で洗浄, ヘキサン 5 mL (Fr.1), 20 % アセトン/ヘキサン 10 mL (Fr.2), 40 % アセトン/ヘキサン 10 mL (Fr.3), 80 % アセトン/ヘキサン 10 mL (Fr.4) に分画し, 各分画を窒素ガスパージで濃縮, メタノールで定容後, DPPD-d₁₀ を添加し, LC/MS/MS で定量した。

3. 結果と考察

3. 1 タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法及び諸条件における安定性

模擬タイヤ粉じん 0.02 g について, ジクロロメタンによる 60 °C でのソックスレー抽出及びメタノール, ジクロロメタン 20 mL を用いた 40 °C 以下での超音波照射下の抽出をした。ジクロロメタン溶液は, メタノールに転溶し, メタノール溶液に DPPD-d₁₀ を 50 ng 添加し, LC/MS/MS で定量した。ソックスレー抽出結果を Fig. 1 (a) に, 超音波照射下の抽出結果を Fig. 1 (b) に示す。模擬タイヤ粉じんからは主に CBS と DMPPD が検出されたが, これらのジクロロメタンによる抽出を比べると, 超音波照射下が明らかに高い濃度を示している。同じ抽出時に 60 °C で加熱操作を行うソックスレー抽出法では, 加熱分解が生じたために抽出率が低下したものと考えられる。また, CBS 等のスルフェンアミド系加硫促進剤については, 加熱分解性が報告されている²⁷⁾。そこで, 対象とした物質の温度に対する分解性を確認した。各タイヤ添加剤標準物質 1000 ng をジクロロメタン 20 mL に添加し, 10, 20, 30, 40, 50,

Fig. 1 Effect of extraction time on the extraction concentration of (○) CBS with dichloromethane, (△) DMPPD with dichloromethane, (●) CBS with methanol, (▲) DMPPD with methanol by (a) soxhlet extraction at 60 °C, (b) ultrasonic extraction below 40 °C

55 及び 60 °C の湯浴中に 1 時間静置した。ジクロロメタン溶液は、メタノールに転溶後 DPPD-d₁₀ を 50 ng 添加し、LC/MS/MS で定量した。その結果を Fig. 2 に示す。40 °C を超えると、タイヤ添加剤は減少する傾向を示し、60 °C では、NDPA、CBS 及び DTPD は 80 % 以下となった。そこで、タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出方法は、加温を必要としない超音波照射下での抽出とし、抽出時には水槽の水温が 40 °C 以上に上昇しないように超音波照射装置の水槽の水を換水することとした。

また、Fig. 1 (b) に示したように、超音波照射下における抽出時間と抽出された模擬タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤濃度の関係については、抽出時間 4 時間までは、時間とともに高くなるが、4 時間を超えると DMPPD の濃度が低下した。そこで、各標準物質のメタノール溶液に対して超音波照射下での抽出時の安定性を確認した。各タイヤ添加剤標準物質 1000 ng をメタノール 20 mL に添加し、超音波照射下、一定時間ごとに抽出液を分取し、DPPD-d₁₀ を 50 ng 添加し、LC/MS/MS で定量を行った。その結果を Fig. 3 に示す。抽出時間が 4 時間を超えると TBBS 及び DMPPD 等、減少する物質が認められた。これらの物質においては、超音波照射下での抽出時間が一定の時間を超えると、抽出量の増加よりも分解量の方が多くなるものと考えられる。よって、超音波照射下での抽出時間は模擬タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の濃度が最も大きかった 4 時間とした。次に、メタノール、アセトン及びジクロロメタンの抽出溶媒について比較した。その結果を Fig. 4 に示す。ジクロロメタンによって抽出した CBS の濃度は、メタノール及びアセトンの場合の半分に満たなかった。メタノール及びアセトンの抽出効率はほとんど同様であったが、LC/MS/MS 分析時にはメタノールで定容する必要があるため、タイヤからの抽出溶媒にはメタノールを用いることと

Fig. 2 Effect of temperature on the stability of (□) NDPA, (×) DPA, (○) CBS, (●) DCBS, (■) TBBS, (▲) DTPD, (+) DPPD, (△) DMPPD after 1 h

Fig. 3 Effect of ultrasonic radiation time on the stability of (□) NDPA, (×) DPA, (○) CBS, (●) DCBS, (■) TBBS, (▲) DTPD, (+) DPPD, (△) DMPPD with methanol

した。以上の結果から、本研究におけるタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出方法は、40 °C 以下でのメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出とした。

3. 2 大気試料中タイヤ添加剤の捕集法及び通気時の安定性

大気試料中のタイヤ添加剤の捕集法を検討した。活性炭ろ紙ディスクまたは石英繊維ろ紙上にタイヤ添加剤標準品を 200 ng 添加し

Fig. 4 Concentration of tire rubber additives extracted with (■) methanol, (▨) acetone, (□) dichloromethane under ultrasonic radiation for 4 h

てPCI サンプラーに装着し、活性炭ろ紙ディスクは流量 5 L/min、石英繊維ろ紙は流量 20 L/min で 24 時間通気した。通気後の活性炭ろ紙ディスク及び石英繊維ろ紙は、3.1 節において確立したタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をし、窒素ガスパージで濃縮、石英繊維ろ紙でろ過し、メタノールで定容後、DPPD-d₁₀ を 50 ng 添加して LC/MS/MS で定量した。24 時間通気した後は、対象とした全てのタイヤ添加剤の回収率は 1 % 未満となった。

次に、抽出操作における回収率を確認した。石英繊維ろ紙上にタイヤ添加剤標準品を 1 ng 及びサロゲート内標準 DPPD-d₁₀ を 1 ng 添加し、3.1 節において確立したタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をし、窒素ガスパージで濃縮、石英繊維ろ紙でろ過し、メタノールで 1 mL に定容後 LC/MS/MS で定量した。結果を Table 4 の左欄に示す。全てのタイヤ添加剤について、回収率 92 % 以上であった。また、DPPD-d₁₀ については絶対検量線法で回収率を求めたところ、92 % であった。各タイヤ添加剤及び DPPD-d₁₀ の検量線の決定係数 (R^2) は 0.991 から 1.00 と直線性を示した。これらのことから、大気と接触させると、タイヤ添加剤が分解すると思われる。長谷川は化学物質分析法開発調査報告書^{21, 22)}において、大気中の DTPD, DPPD 及び DMPPD の分析法を検討し、大気中では、これらのタイヤ添加剤が速やかに分解するが、粉じん中に存在するものについては、分析、定量出来ることを明らかにしたが、本研究においても、同様の結果が得られた。

そこで次に、タイヤ摩耗粉じん中のタイヤ添加剤の通気時の安定性について検討した。0.02 g の模擬タイヤ粉じんを石英繊維ろ紙に載せ、1, 2 及び 4 日間 PCI サンプラーにより環境大気を通気し、3.1 節において確立したタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をし、LC/MS/MS で定量した。1, 2 及び 4 日間環境大気を通気した後の模擬タイヤ粉じん中タイヤ添加剤含有量と環境大気を通気しない 0 日目の含有量との比を Fig. 5 (a) に示す。対象としたタイヤ添加剤全てについて、4 日間環境大気を通気した模擬タイヤ粉じん中の含有量は、環境大気を通気しない模擬タイヤ粉じん中の含有量の 87 % 以上であった。

また、大気粉じん中のタイヤ添加剤の通気時の安定性について検

Fig. 5 Effects of aeration time on the stability of (□) NDPA, (×) DPA, (○) CBS, (●) DCBS, (■) TBBS, (▲) DTPD, (+) DPPD, (△) DMPPD in (a) tire rubber particles, (b) PM2.5 particulates

討した。PCI サンプラーによって粒径 2.5 µm 以下を 1 日サンプリングした石英繊維ろ紙 6 枚を 6 等分し、各 6 等分を 1 枚ずつ、6 枚を石英繊維ろ紙に載せ、PCI サンプラーで 1, 2, 3 及び 4 日間通気した。通気は、他の粉じんが混入しないように、出入口に前室を含む 2 重扉構造があり、給気・排気はプレフィルタ、活性炭フィルタ、HEPA フィルタを通じる室内でおこなった。通気後、サロゲート内標準として DPPD-d₁₀ を 1 ng 添加し、3.1 節において確立したタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をし、窒素ガスパージで濃縮、石英繊維ろ紙でろ過し、メタノールで 1 mL に定容、LC/MS/MS で定量した。1, 2, 3 及び 4 日間環境大気を通気した後のタイヤ添加剤含有量と環境大気を通気しない 0 日目の含有量の比を Fig. 5 (b) に示す。大気粉じんからは、対象としたタイヤ添加剤のうち、CBS, DMPPD 及び DCBS が検出され、4 日間環境大気を通気した大気粉じん中のタイヤ添加剤は、環境大気を通気しない大気粉じん中の含有量の 94 % 以上であった。このことから、粉じん中のタイヤ添加剤は直接空気に触れないため、分解されにくいことが確認された。タイヤ添加剤は、その物質自身が分解することでタイヤの品質の劣化を防ぐという機能を有しているために、大気中ではタイヤ添加剤に酸化分解が生じ、捕集を難しくしているが、直接空気に触れない粉じん中のタイヤ添加剤は、4 日間環境大気を通気しても分解することなく捕集することが可能であることがわかった。

3.3 水質試料中のタイヤ添加剤抽出法及び諸条件における安定性

固相抽出による水質試料中のタイヤ添加剤の分析法における抽出条件の影響について検討した。まず、脱水方法について検討した。固相は、Sep-Pak PS-2 を使い、タイヤ添加剤 200 ng を超純水 200 mL に添加した水質試料を通水した後、窒素ガスパージによる脱水法 (Table 3 Condition ①)、および遠心分離による脱水法 (Table 3 Condition ②) によって脱水し、5 mL メタノールで溶出した。溶

出液は、窒素ガスパージ濃縮後、メタノールで定容し、DPPD-d₁₀を50 ng添加し、LC/MS/MSで定量した。結果をFig. 6 (a)に示す。窒素ガスパージによる脱水法と遠心分離による脱水法について回収率を比べると、NDPA及びDPAを除いて、遠心分離による回収率が高かった。窒素ガスパージによる脱水法では、大量の空気との接触によって添加剤が分解したと推測される。NDPA及びDPAの回収率が低下したことについては、固相が完全に乾燥されずメタノールと水が混合し、溶出力が低下したためと考えられる。

そこで、窒素ガスパージによる脱水の際のタイヤ添加剤の分解性について確認した。コンディショニング及び遠心分離したカートリッジに各タイヤ添加剤標準物質10 ngを直接添加し、窒素ガスパージによる脱水をしてメタノール5 mL及びアセトン5 mLで溶出した回収率及び窒素ガスパージによる脱水をしないでメタノール5 mL及びアセトン5 mLで溶出した回収率を比較した。その結果をFig. 6 (b)に示す。窒素ガスパージによる脱水をしないでメタノールで溶出した方は、91 %以上の回収率を保ったが、窒素ガスパージによる脱水をしてメタノールで溶出した場合は、DCBSを除いて、回収率は69 %以下であった。以上の結果から、以降の実験では、固相の脱水法には遠心分離を用いることとした。併せて、窒素ガスパージ濃縮の際にも、ガラス容器壁面のタイヤ添加剤が乾燥により分解しないようにメタノールで洗い落とし、乾固しないようにした。

次に、タイヤ添加剤200 ngを超純水200 mLに添加、Sep-Pak PS-2またはPresep®-Agriにより固相抽出し、遠心分離及びメタノール5 mLで溶出した後、溶出力の強いアセトン5 mLで溶出(Condition ③及びCondition ④)、その結果をFig. 7に示す。メタノールのみの溶出と比較して、メタノール及びアセトンを使用した方が高い回収率が得られた。アセトンで溶出したため、メタノールのみでは溶出できなかった物質を溶出することができ、全体の回収率が向上したと考えられる。固相にPresep®-Agriを使用した場合は、Sep-Pak PS-2を使用した場合よりも、対象としたほとんどのタイヤ添加剤について回収率が高く、85 %以上の回収率が得られた。

また、タイヤ添加剤の中には、DCBSのようにlogPowが4.8、

Fig. 6 Changes of recovery rates of tire rubber additives by the dehydration process with (□) N₂ purge, (■) centrifuge for (a) load of 200 mL water solution, (■) with N₂ purge, (▨) without N₂ purge for (b) load of 5 µL methanol solution

水溶解度が0.0564 mg/Lと、疎水性が高い物質もあるので、ガラス容器壁面への吸着性について検討した。試料を固相抽出、ガラス容器を水洗後、ガラス容器壁面に吸着したまま残存したタイヤ添加剤をメタノールで洗浄、LC/MS/MSで定量した。タイヤ添加剤200 ngを超純水200 mLに添加した、濃度が0.001 mg/Lの水溶液の場合には、検討したタイヤ添加剤全てについて全体の3 %未満であったが、タイヤ添加剤1 ngを超純水200 mLに添加した、濃度が 0.5×10^{-5} mg/Lの水溶液の場合には、DCBSについては23 %、その他のタイヤ添加剤については、6.0 %以下であった。水溶液の濃度が 0.5×10^{-5} mg/Lの場合のガラス容器洗浄分をあわせた全体の回収率については、NDPAが92 %、DPAが91 %、CBSが92 %、DCBSが96 %、TBBSが91 %、DTPDが99 %、DPPDが92 %、DMPPDが103 %であった。DCBSについては、疎水性が高く、試料容器中ではSSもしくは容器内壁に吸着している可能性が高いと報告がある¹⁹⁾。よって、本研究における水質試料中のタイヤ添加剤の抽出法は、試料容器は共洗いを行わず、抽出に際しては、試料容器中の全量を分析に供することとした。SSは孔径1 µmのガラス繊維ろ紙でろ過をし、ろ紙上のSS中のタイヤ添加剤の抽出法は、タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法と同じく、40 °C以下のメタノール20 mLによる4時間超音波照射下での抽出とし、ろ液は固相抽出することとした。固相については、Presep®-Agriを単独で使用して、20分間の遠心分離法で脱水し、メタノール5 mLで抽出した後、アセトン5 mLで抽出することとした。試料容器等はメタノールで洗浄し、各液の窒素ガスパージ濃縮の際には、壁面をメタノールで洗い落としながら行い、各抽出及び洗浄溶液は、あわせてメタノールで定容、分析することとした。

分析をするにあたっては、採水してから抽出するまで試料を安定に保つことが重要である。環境省の化学物質環境実態調査実施の手引き²⁸⁾に準拠し、試料の安定性について確認した。超純水50 mLをpH7に調整し、タイヤ添加剤を50 ng添加し、①冷暗所(4 °C)、②室温暗所(20 ± 5 °C)、③室温明所に保存し、3.3節で確立した水質試料中タイヤ添加剤固相抽出法における、ろ液の抽出法と同様に抽出した。Presep®-Agriに通水、20分間の遠心分離法で脱水し、メタノール5 mLで抽出した後、アセトン5 mLで抽出し、試

Fig. 7 Changes of recovery rates of tire rubber additives by the extraction methods with (□) methanol, (■) acetone

料容器等はメタノールで洗浄し、各抽出及び洗浄溶液は合わせてメタノールで定容、DPPD-d₁₀を50 ng添加し、LC/MS/MSで定量した。その結果をFig. 8に示す。NDPAは、①冷暗所及び②室温暗所で、24時間で97%以上の安定性があったが、③室温明所では1時間で56%、24時間で0.1%に減少した。DPA、DCBS、DPPD及びDTPDについては、①冷暗所、②室温暗所、③室温明所とも、24時間で81%以上の安定性が得られた。CBS、TBBS及びDMPPDは、①冷暗所、②室温暗所、③室温明所とも、1時間では86%以上の安定性が得られたが、24時間での安定性は、①冷暗所ではCBSは60%、TBBSは78%、DMPPDは75%であり、②室温暗所及び③室温明所での、CBS、TBBS及びDMPPDの回収率は34%以下となった。NDPAは光分解する²⁰⁾ことが知られており、本研究においても、光分解性が確認できた。CBS、TBBS、DMPPDについては、冷所で保存しないと安定でないことが分かった。CBSの①冷暗所での安定性について、4時間及び7時間についても確認したところ、4時間で89%、7時間で77%であった。以上のことから、水質試料については、褐色瓶等遮光できる容器に採取後、すみやかに冷暗所保存し、試料採取後4時間以内に抽出しなければならないことが分かった。

次に、超純水をpH3、5、7、9及び11に調整してタイヤ添加剤を50 ng添加し、1時間冷暗所に保存した後にpH7に調整し、固相抽出及びLC/MS/MS定量し、試料の安定性を確認した。その結果をFig. 9に示す。pH7では、1時間冷暗所保存条件で、本研究で対象としたタイヤ添加剤全てについて82%以上の安定性が得られた。pHが低い場合、NDPA、CBS、TBBS及びDMPPDは分解する傾向があり、pH3では、各タイヤ添加剤の1時間後の安定性は0.1%から66%であった。pHが高い場合は、DMPPDが分解する傾向にあり、pH11では、1時間後の安定性は43%であった。以上のことから、試料はpH6～8であることを確認、調整してから、すみやかに冷暗所保存及び抽出しなければならないことが分かった。

また、河川水の回収率を検討した。pH7.5の河川水200 mLにタイヤ添加剤を1 ng添加し、冷暗所保存し7時間後にサロゲート内標準としてDPPD-d₁₀を1 ng添加、3.3節で確立した水質試料中タイヤ添加剤固相抽出法を用いた。試料容器中の全量を孔径1 µmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙は、40℃以下のメタノール20 mLによる4時間超音波照射下での抽出をした。ろ液はPresep®Agri

に通水、20分間の遠心分離法で脱水し、メタノール5 mLで抽出した後、アセトン5 mLで抽出し、試料容器等はメタノールで洗浄、各抽出及び洗浄溶液は合わせてメタノールで1 mLに定容し、LC/MS/MSで定量した。回収率の結果をTable 4の中欄に示す。本研究で検討した全てのタイヤ添加剤について、85%以上の良好な回収率を示した。また、DPPD-d₁₀については絶対検量線法で回収率を求めたところ、93%であった。各タイヤ添加剤及びDPPD-d₁₀の検量線の決定係数(R²)は0.993から0.999と直線性を示した。

3. 4 底質試料のクリーンアップ法及びピーク強度の安定性

底質試料中のタイヤ添加剤の抽出法は、タイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法と同じく、40℃以下のメタノール20 mLによる4時間超音波照射下での抽出とし、クリーンアップ法の検討をした。フロリジルカートリッジカラム及びシリカゲルカートリッジカラムにヘキサン1 mLでタイヤ添加剤標準品を5 ng添加し、ヘキサン2 mLで洗浄、分画溶出し、クリーンアップの検討をした。結果をFig.10に示す。シリカゲルカートリッジカラムでは、20%アセトン/ヘキサン10 mL (Fr.2) 及び40%アセトン/ヘキサン10 mL (Fr.3)の合計で82%以上が、フロリジルカートリッジカラムでは、ヘキサン5 mL (Fr.1) 及び20%アセトン/ヘキサン10 mL (Fr.2)で82%以上が溶出でき、そのうちのほとんどが20%アセトン/ヘキサン10 mL (Fr.2)で溶出できた。クリーンアップ時に溶剤の使用量をより少なくできるフロリジルカートリッジカラムを使用する

Fig. 9 Effect of pH on Stability of tire rubber additives at 4 °C in darkness for 1 h

Fig. 8 Stability of tire rubber additives under three preservation conditions for (□) 1 h, (■) 24 h

Fig. 10 Elution patterns of tire rubber additives from (a) Silica, (b) Florisil with (□) Hexane, (▨) acetone/hexane:2/8, (■) acetone/Hexane:4/6, (■) acetone/Hexane:8/2

と効率が良いと判断した。

また、乾泥 10 g を 40℃ 以下のメタノールによる 4 時間照射下での抽出をし、20 分間遠心分離後、上澄み液を窒素ガスバージで 1 mL に濃縮して、ヘキサン 10 mL を添加、無水硫酸ナトリウムで脱水した試料について、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップの検討をした。脱水後、ヘキサン 1 mL に転容し、タイヤ添加剤標準品を 5 ng 及び DPPD-d₁₀ を 10 ng 添加してフロリジルカートリッジカラムに負荷、ヘキサン 2 mL で洗浄、20 % アセトン／ヘキサン 10 mL で溶出し、メタノールで 1 mL に定容した試料のクロマトグラムと、脱水後、タイヤ添加剤標準品を 5 ng 及び DPPD-d₁₀ を 10 ng 添加し、クリーンアップしないで窒素ガスバージ濃縮してメタノールで 1 mL に定容した試料のクロマトグラムを比較した。各試料中のタイヤ添加剤のクロマトグラムを Fig.11 に示す。本実験では、妨害ピークは認められなかったが、対象としたタイヤ添加剤についてのクリーンアップしない試料のクロマトグラムの面積値は、標準溶液の 0.2 % から 36 % であった。クリーンアップした試料の面積値は、標準溶液の 79 % から 91 % に回復した。クリーンアップをしないと、夾雑物質が対象物質のイオン化を妨げるので、正確な定量が出来ないと判断した。また、本研究において、試料及び標準液調製はメタノール 100 % で行った。移動相に近い水とメタノールの混合溶媒で作成した標準液では、特に DCBS 等の疎水性の高い物質は、検量線の直線性が保てなかった。標準溶液 (c) 5 ng/mL にみられるリーディングは、強溶出溶媒 (メタノール 100 %) の注入により、対象成分がカラム先端で十分に保持されなかったために生じたと考えられる。5 ng を添加しクリーンアップしない試料 (a) については、メタノール 100 % でサンプル調製を行ったが、クリーンアップをしなかったため、脱水操作後も残留した水が存在し、リーディングが抑えられたと考えられる。5 ng を添加

しクリーンアップした試料 (b) については、クリーンアップをしたため、夾雑物質と一緒に残留した水が除かれ、リーディングしたと考えられる。以上の現象は、10 分の 1 の 0.5 ng を添加した試料及び 10 分の 1 の濃度の 0.5 ng/mL 標準溶液で行った場合においても、同様にみられた。今後、注入量を 10 µL より減らすこと及びグラジェント条件等を検討し、検量線の直線性及び感度等を保ちながら、リーディングを防ぐ方法を検討する必要があると考えられる。

次に、回収率を検討した。乾泥 10 g にタイヤ添加剤標準品を 5 ng 及びサロゲート内標準として DPPD-d₁₀ を 10 ng 添加し、40℃ 以下のメタノールによる 4 時間超音波照射下での抽出をした。脱水、ヘキサン転溶後、フロリジルカートリッジカラムを用い、ヘキサン 2 mL で洗浄、20 % アセトン／ヘキサン 10 mL で溶出し、メタノールで 1 mL に定容し、LC/MS/MS で定量した。回収率を Table 4 の右欄に示す。本研究で検討した全てのタイヤ添加剤について、91 % 以上の良好な回収率を示した。また、DPPD-d₁₀ については絶対検量線法で回収率を求めたところ、82 % であった。各タイヤ添加剤及び DPPD-d₁₀ の検量線の決定係数 (R²) は 0.990 から 1.00 と直線性を示した。以上の結果から、本研究における底質試料中のタイヤ添加剤の抽出法は、40℃ 以下のメタノールによる超音波照射下での抽出、脱水後にクリーンアップをすることとした。フロリジルカートリッジカラムに試料を負荷後、ヘキサン 2 mL で洗浄、20 % アセトン／ヘキサン 10 mL で溶出してクリーンアップし、メタノール転溶、LC/MS/MS で定量することとした。

3. 5 測定方法の定量下限

操作ブランク試料の測定で得られるシグナル／ノイズ (SN) 比に基づいて測定方法の定量下限値 (QL) を求めた。操作ブランクは、大気粉じんについては、石英繊維ろ紙上にサロゲート内標準 DPPD-

Fig. 11 LC/MS/MS chromatograms of recovered 5 ng tire rubber additives from sediment samples (a) without clean up, (b) with clean up, and (c) 5 ng/mL standard solution

d_{10} を 1 ng 添加し、3.1 節において確立したタイヤ粉じん中のタイヤ添加剤の抽出法、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をし、LC/MS/MS で定量した。水質試料については、超純水 200 mL にサロゲート内標準 DPPD- d_{10} を 1 ng 添加し、3.3 節で確立した水質試料中タイヤ添加剤固相抽出法を用いた。試料容器中の全量を孔径 1 μm のガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙は、40℃以下のメタノール 20 mL による 4 時間超音波照射下での抽出をした。ろ液は Presep®-Agri に通水、20 分間の遠心分離法で脱水し、メタノール 5 mL で抽出した後、アセトン 5 mL で抽出し、試料容器等はメタノールで洗浄、各抽出及び洗浄溶液は合わせてメタノールで定容し、LC/MS/MS で定量した。底質試料については、遠濾管内にサロゲート内標準 DPPD- d_{10} を 10 ng 添加し、3.4 節で確立した底質試料中タイヤ添加剤抽出法を用いた。40℃以下のメタノールによる 4 時間超音波照射下での抽出をし、脱水、ヘキサン転溶後、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップをした。ヘキサン 2 mL で洗浄、20 % アセトン／ヘキサン 10 mL で溶出し、メタノールで 1 mL に定容して LC/MS/MS で定量した。得られた操作ブランクのピークについて、対象物質が溶出する位置での SN 比の 10 倍に相当するピーク強度を定量下限値とした。使用した検量線の決定係数 (R^2)、定量下限値及び本測定方法によって分析した大気粉じん、河川水、底質試料の濃度を Table 5 に示す。検量線の R^2 は 0.985 から 0.998 の良好な直線性を示した。大気粉じんでは、DPA が 0.0003 ng/m^3 、CBS が 0.0008 ng/m^3 、DCBS が 0.0010 ng/m^3 、TBBS が 0.0022 ng/m^3 、DPPD が 0.0002 ng/m^3 、DMPPD が 0.0012 ng/m^3 検出され、河川水では、CBS が 1.6 ng/L 、DCBS が 0.10 ng/L 、TBBS が 0.29 ng/L 検出され、底質試料では NDPA 0.017 ng/g が、DPA が 0.017 ng/g 、DCBS 0.034 ng/g 及び DMPPD が 0.35 ng/g 検出された。

Table 4 Recovery of tire rubber additives in this study

Tire rubber additives	Ing of tire rubber additives in Quartz air filter [*]			Ing of tire rubber additives in River Water [*]			Sng of tire rubber additives in Sediment ^{**}		
	Recovery ^{***} (%)	RSD (%)	R^2	Recovery ^{***} (%)	RSD (%)	R^2	Recovery ^{***} (%)	RSD (%)	R^2
NDPA	94	7.5	0.994	90	4.1	0.998	98	9.5	1.00
DPA	97	5.0	0.995	90	3.7	0.995	106	6.6	0.995
CBS	95	6.9	1.00	89	7.0	0.999	91	5.8	0.999
DCBS	92	6.7	0.994	90	3.5	0.998	92	7.4	0.997
TBBS	92	5.7	0.998	88	4.3	0.999	93	6.6	0.999
DTPD	96	5.8	0.994	89	4.3	0.997	91	6.1	1.00
DPPD	98	7.5	0.998	85	3.9	0.996	97	8.7	1.00
DMPPD	95	6.2	0.998	89	5.5	0.993	95	7.1	0.990
DPPD- d_{10} ****	92	10.2	0.991	93	5.9	0.996	82	7.0	1.00

* Calibration curve coefficient in the range of 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 ng/mL standard solution.

** Calibration curve coefficient in the range of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 ng/mL standard solution.

*** $n=7$

**** Absolute calibration method

Table 5 Quantification limits in the measurements of tire rubber additives in this study

Tire rubber additives	Calibration curve coefficient (R^2) [*]	Atmospheric particulates /114.4m ³		River water /200mL		Sediment /10g	
		QL	Sample	QL	Sample	QL	Sample
NDPA	0.996	0.0001	<0.0001	0.06	<0.06	0.007	0.017
DPA	0.994	0.0002	0.0003	0.3	<0.3	0.008	0.017
CBS	0.987	0.0001	0.0008	0.2	1.6	0.008	<0.008
DCBS	0.985	0.0001	0.0010	0.06	0.10	0.007	0.034
TBBS	0.995	0.0001	0.0022	0.06	0.29	0.009	<0.009
DTPD	0.998	0.0001	<0.0001	0.04	<0.04	0.0008	<0.0008
DPPD	0.998	0.0001	0.0002	0.05	<0.05	0.0009	<0.0009
DMPPD	0.995	0.0002	0.0012	0.08	<0.08	0.01	0.35

* Calibration curve coefficient in the range of 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 ng/mL standard solution.

4. まとめ

有害性が懸念され、環境中で検出されると考えられる化管法対象等のタイヤ添加剤について、大気、水質及び底質試料の一斉分析法の検討を行い、試料の性状や分析時の諸条件によるタイヤ添加剤の安定性及び抽出効率の影響について明らかにした。

1) タイヤ粉じん中タイヤ添加剤の抽出方法は、40℃以下における 4 時間の超音波照射下での抽出とし、タイヤからの抽出溶媒はメタノールが抽出効率が良いということがわかった。

2) 大気試料からの添加回収試験では、検討した各試験方法では十分な回収率が得られなかったが、模擬タイヤ粉じん試料及び捕集済み大気粉じん試料を 4 日間、環境大気を通気した結果、対象としたタイヤ添加剤については、87 % 以上の回収率を得ることが出来た。粉じん粒子の表面に付着していたり、ガス状のいわゆる遊離態の添加剤は分析できないが、タイヤ摩耗片に溶け込んでいる粉じん中のタイヤ添加剤は粉じん中にある際には直接空気に触れないため、分解されにくく、分析が可能であることが分かった。

3) 水質試料からの固相抽出の際、脱水方法に窒素ガスバージを使うと、タイヤ添加剤が分解する可能性があり、脱水方法は、遠心分離が良いことが分かった。固相は Presep®-Agri を使用し、メタノール及びアセトンで溶出、ガラス容器へ吸着したタイヤ添加剤は、メタノールで洗浄し、固相抽出したものと合わせて定容したところ、本研究で検討したタイヤ添加剤については、超純水において、91 % 以上の良好な回収率を示した。

4) 水質試料の安定性について確認したところ、褐色瓶等遮光できる容器に採取し、pH6 ~ 8 であることを確認、調整してから、すみやかに冷暗所保存し、試料採取後 4 時間以内に抽出しなければならないことが分かった。pH7.5 の河川水を冷暗所に保存し、7 時間後に抽出したところ、本研究で検討したタイヤ添加剤については、85 % 以上の良好な回収率を示した。

5) 底質試料中のタイヤ添加剤のクリーンアップ法を検討したところ、フロリジルカートリッジカラムを用いて 20 % アセトン／ヘキサン 10 mL で溶出する方法により、夾雑物質によるピーク強度の低下を防ぐことができ、本研究で検討したタイヤ添加剤について、91 % 以上の回収率を得ることが出来た。

謝 辞

廃タイヤリサイクル微粉ゴムを提供していただいた寿産業（株）鈴木俊幸氏に厚く謝意を表する。

LC/MS/MS におけるタイヤ添加剤の分析条件等について、指導、助言していただいた神奈川県環境科学センターの長谷川敦子氏に厚く謝意を表する。

要 約

近年、化管法対象等のタイヤ添加剤の環境影響が懸念されている。そのため、タイヤ添加剤の環境中における挙動について明らかにすることは重要である。本研究では、環境中のタイヤ添加剤の一斉分析法の検討を行い、その安定性及び抽出効率に対する諸条件の影響について明らかにした。タイヤ粉じん中タイヤ添加剤の抽出方法を検討したところ、40℃以下の 4 時間超音波抽出が効率良いことが分かった。大気粉じん試料を 4 日間、環境大気を通気した結果、対象としたタイヤ添加剤については、87 % 以上の回収率を得ることが出来た。水質試料の固相抽出法におけるカートリッジの脱水方法を検討したところ、窒素ガスバージと比較して遠心分離の効率が

良かった。また、水質試料については pH6～8であることを確認、調整してからすみやかに冷暗所保存し、試料採取後4時間以内に抽出する必要があることが分かった。超純水及び河川水におけるタイヤ添加剤の回収率は、85%以上であった。底質試料は、フロリジルカートリッジでクリーンアップすることで、タイヤ添加剤のピーク強度の低下を防ぐことができ、本研究で検討したタイヤ添加剤について、91%以上の回収率が得られた。

文 献

- 1) 土岐真一, 國見均: 道路近傍におけるタイヤ磨耗粉じんの計測と排出係数の推計, 大気環境学会誌, **41**, 144-163 (2006)
- 2) 佐藤幸生, 熊田英峰, 藤原祺多夫: 都市大気粉じんの起源物質から水中へ溶出する化学物質の GC/MS による検索, 第50回日本分析化学会年会講演要旨集, **104** (2001)
- 3) 山口孝子, 山崎裕康, 山内あい子, 垣内靖男: 道路近傍における浮遊粒子状物質中のタイヤトレッド磨耗粉じん及びゴム添加剤の分析, 衛生化学, **41**, 155-162 (2001)
- 4) Kumata, H., Sanada, Y., Takada, H. and Ueno, T.: Historical trends of N-cyclohexyl-2-benzothiazolamine, 2-(4-morpholinyl)-benzothiazole and other anthropogenic contaminants in the urban reservoir sediment core, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 246-253 (2000)
- 5) 坂本和彦, 広田祐二, 根津豊彦, 坪田美佐, 君島克憲, 奥山正喜: 大型車や小型車の道路走行により発生するタイヤ磨耗粉じんの 大気粒子状物質への寄与, エアゾル研究, **14**, 242-247 (1999)
- 6) Spies, R.B., Andresen, B.D. and Rice, D.W. Jr: Benzthiazoles in estuarine sediments as indicators of street runoff, *Nature*, **327**, 697-699 (1987)
- 7) Wik, A: Toxic components leaching from tire rubber, *Bulletin of environmental Contamination and Toxicology*, **79**, 114-119 (2007)
- 8) 環境省告示: 微小粒子状物質による大気の汚染に係る環境基準について, 平成21年9月9日 環告33
- 9) 経済産業省, 環境省: 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律, 平成11年7月13日法律第86号
- 10) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質ファクトシート2011年版, <http://ceis.sppd.ne.jp/fs2011/factsheet/top1.html>
- 11) 環境省環境保健部環境安全課: PRTR インフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/index.html>
- 12) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 生態影響試験結果一覧 (平成24年3月版), <http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/seitai.html>
- 13) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第8巻 (2010), <http://www.env.go.jp/chemi/report/h22-01/pdf/chpt2/2-2-2-25.pdf>, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h22-01/pdf/chpt2/2-2-2-33.pdf>
- 14) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第5巻 (2006), <http://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt1/1-2-2-17.pdf>, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt2/2-2-2-18.pdf>
- 15) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第4巻 (2005), <http://www.env.go.jp/chemi/report/h17-21/pdf/chpt1/1-2-2-10.pdf>
- 16) (独) 製品評価技術基盤機構: 化学物質の初期リスク評価書 (2005), http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/282riskdoc.pdf, pp 9-14
- 17) OECD: SIDS Initial assessment report (2004), <http://webnet.oecd.org/HPV/ui/Default.aspx>
- 18) Government of Canada: The Government of Canada "Challenge" for chemical substances that are a high priority for action (1999), <http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/challenge-defi/batch-lot-11/index-eng.php>
- 19) 環境省環境保健部環境安全課: 平成20年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 100-116 (2008)
- 20) 環境省環境保健部環境安全課: 平成18年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 842-857 (2006)
- 21) 環境省環境保健部環境安全課: 平成16年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 31-67, 147-156 (2004)
- 22) 環境省環境保健部環境安全課: 平成15年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 247-256 (2003)
- 23) 環境省環境保健部環境安全課: 平成14年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 29-47 (2002)
- 24) 環境省環境保健部環境安全課: 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 153-341 (1997)
- 25) 環境省環境保健部環境安全課: 平成元年度化学物質分析法開発調査報告書, pp 64-72 (1989)
- 26) Barnes, K.A., Castle, L., Damant, A.P., Read, W.A. and Speck, D.R.: Development and application of an LC-MS method to determine possible migration of mercaptobenzothiazole, benzothiazole and related vulcanization, *Food Addit. Contam.*, **20**, 195-205 (2003)
- 27) Gradwell, M.H.S. and McGill, W.J.: The thermal decomposition of sulfenamide accelerators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 169-176 (1994)
- 28) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版), pp116-119, 126, 127 (2009)