

人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及びその発がん性等に関する研究

研究代表者 五十嵐良明 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 部長

研究要旨

本研究は、日本国内で流通している人工芝用ゴムチップの発がんリスク等の健康影響評価に資する情報を収集することを目的として、人工芝施工業者 10 社から人工芝用ゴムチップ 46 製品を入手し、ゴムチップに含まれる金属類、多環芳香族炭化水素類（PAHs）、及び加硫促進剤や老化防止剤等のゴム添加剤並びにそれらに由来する化合物の定量、ゴムチップから放散する揮発性有機化合物（VOCs）の分析を行った。また、既存文献から選び出した、ゴムに関連し人工芝グラウンドで検出される可能性のある物質、及び研究班の化学分析で検出された複数の物質について、国際的評価機関による評価書等からそれらの発がん性等の情報を収集した。さらに、米国や欧州関係各局における人工芝用ゴムチップのリスク評価の状況を合わせて調査した。

入手したゴムチップを、その由来となった製品・用途で分類すると、廃タイヤ 24 製品、工業用ゴム 10 製品、それらの混合又は不明のもの 3 製品、人工芝専用合成されたゴム（エチレン・プロピレン・ジエンゴム、EPDM 製）5 製品、及び専用熱可塑性エラストマー（TPE）4 製品であった。廃タイヤ及び工業用ゴムが混在したものから製造されたゴムチップは、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、EPDM 等の混合物であった。ゴムチップにリサイクルされるゴム製品は種類が様々であることから、ばらつきの影響を考慮して、各分析項目では 1 製品から 3 試料以上用意し、それぞれ分析した。

金属類に関しては、27 元素はマイクロ波分解処理後 ICP-MS で、Hg は加熱気化水銀分析装置で定量した。測定した元素の中では Zn の濃度が最も高かった。Fe や Al の濃度も他の元素に比べて高かった。Pb は TPE 製以外のほとんどの製品に認められ、今回認められた最大値は 29 $\mu\text{g/g}$ であった。Hg は最大でも 0.1 $\mu\text{g/g}$ 未満であった。一方、Cr については、高い濃度を示す試料が認められた。オランダ国立公衆健康環境研究所（RIVM）や欧州化学品庁（ECHA）はゴムチップからの金属類の溶出性からそのリスクを評価している。今後、同様にゴムチップ中の金属類についてリスク評価するためには、溶出性に関する試験が必要である。

PAHs は類縁化合物を含め 46 化合物を対象とし、ドイツの機器安全法に基づく製品安全認証に用いられる方法を一部変更し、測定した。廃タイヤ由来及び工業用ゴム由来試料からは、ベンゾ[a]ピレンやベンゾ[a]アントラセンなどの PAHs 29 物質及び類縁化合物 3 物質の計 32 化合物が検出された。ECHA はゴムチップの健康リスク評価に 8 種類の PAHs（ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン等）の濃度の合計値（20 $\mu\text{g/g}$ ）を用いているが、それと比較すると、本研究で分析した製品中の 8 種類の PAHs の方が低かった。今後、米国環境保護庁（EPA）

等の調査結果を踏まえ、追加調査の実施の要否を検討することが望ましい。

加硫促進剤、老化防止剤及び架橋剤等のゴム添加剤類 36 化合物を測定対象として GC-MS 及び LC-MS/MS を用いてターゲット分析したところ、26 化合物を検出、定量した。それに加えて、ノンターゲット分析では可塑剤など 16 化合物を同定した。検出された化合物では、加硫促進剤では 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) (1.6~1994 µg/g)、芳香族アミン系老化防止剤では *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 (28~8718 µg/g) 等が高頻度 (80%以上) で検出された。ゴム添加剤の一般的な配合割合を考慮すると、本研究で得られた濃度はゴム製品としては想定される範囲内であると考えられた。ゴムチップに曝露されても、その中の化合物が全て溶出し吸収されるわけではなく、今後、溶出量等の評価を実施することが必要である。

ゴムチップ試料を加熱して、MonoTrap で VOCs を捕集し、GC-MS を用いて分析した。測定対象とした VOCs 44 化合物のうち 28 化合物が検出され、主なものはベンゾチアゾール (BTZ) 及びメチルイソブチルケトン (MIBK) であった。他方、ベンゼンはいずれの試料においても定量下限未満であった。VOCs については、諸外国より報告される評価書と突合し経気道的な曝露量を推定するためには、フィールド調査を実施することが必要である。

ゴムチップに関わる文献・資料、あるいは化学分析で検出された物質から 126 物質を抽出し、その発がん性等の有害性情報を収集し、評価シートを作成した。これらの結果は、今後詳細な曝露及びリスク評価を行うことが必要になった際に、有用な情報を提供するものと考えられた。

諸外国におけるゴムチップを使用する人工芝グラウンドでスポーツ等することの健康リスク評価研究の実施状況と評価内容を調べた。RIVM は、100 か所の人工芝競技場から採取したゴムチップ中の有害物質を分析し、ゴムチップからの放散、ゴムチップの経口摂取及び皮膚接触による溶出量が少ないことを示し、健康リスクは無視できると結論としている。ECHA は 2017 年 2 月に初期評価として、収集した文献および最近の複数の研究結果から、人工芝競技場に使用されるリサイクルゴムチップ中に含まれる化合物によるヒトへの曝露量は、発がん及び健康影響を引き起こさない程度とし、それらの健康リスクは極めて低いとした。また、米国ワシントン州保健局は、州住民におけるがん発症率の疫学調査で、同じ年齢の住民の発症率に基づいて予測される数と報告されたサッカー選手におけるがん発症数に差がないことを報告した。EPA は 2016 年 2 月に、これまでの文献をレビュー、タイヤゴムチップの成分等の特定、ヒトの曝露評価に関する調査研究を実施すると発表し、ゴムに使用される可能性や人工芝グラウンド上で検出される可能性を考慮して、多くの物質についての調査研究を実施している。しかし、2016 年 12 月の中間報告では、具体的なゴムチップ中の化合物の分析結果や健康リスクに関する評価結果は公表しておらず、2017 年後半に報告する予定である。ECHA は EPA の報告書を踏まえ、再評価を行うこととしている。

今後、本研究成果をもとに曝露評価を実施するとともに、今後公表される EPA の報告書などの国際的な動向を踏まえながら、日本国内で流通される人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスクについて、評価を行うことが望まれる。

研究分担者

| | |
|------|-----------------------------|
| 河上強志 | 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長 |
| 酒井信夫 | 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長 |
| 森田 健 | 国立医薬品食品衛生研究所 安全性予測評価部 室長 |
| 西以和貴 | 神奈川県衛生研究所 理化学 部 技師 |

研究協力者

| | |
|-------|-------------------------------|
| 久保田領志 | 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官 |
| 小濱とも子 | 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 |
| 田原麻衣子 | 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 |
| 重田善之 | 国立医薬品食品衛生研究所 安全性予測評価部 |

A. 研究目的

近年、維持管理のし易さやランニングコストの面などからサッカー場や野球場には人工芝を敷設した競技場が増加している。日本サッカー協会は、サッカーの競技に適したロングパイル人工芝を長さ 50 mm 以上の合成樹脂製パイルの隙間に、弾性材を含む粒状材料を充填しパイルを安定させた人工芝複合製品であることと定義し、その公認規定を設けている。こうした人工芝フィールドに使われる充填剤は芝糸を立てさせてクッション性を高める役割があり、ゴムチップと珪砂が使われている。

環境保全及び資源の有効利用の観点から廃棄物等の発生抑制、循環資源のリユース・リサイクルは重要である。人工芝フィールドに使われるゴムチップは、現在トラックやバスの使用済みタイヤ（廃タイヤ）から製造されたものが

主となっているが、使用・廃棄された工業ゴム製品からも製造される他、専用の合成ゴムチップもある。2015 年の日本国内における廃タイヤ（使用済みタイヤ）発生量は本数では 9500 万本、重量では 100 万トンであり、再生ゴム・ゴム粉として原形加工利用される廃タイヤ重量は 11%（10 万 5 千トン）で、そのうち人工芝に使用される廃タイヤは国内発生量の 2%（2 万トン）程度と報告されている（日本自動車タイヤ協会調べ）。

タイヤはゴム（天然ゴム、合成ゴム）、カーボンブラック及びシリカ、配合剤（硫黄、酸化亜鉛などの加硫促進剤、老化防止剤、エクステンダーオイル等）、タイヤコード（テキスタイルコード、スチールワイヤー）、ビードワイヤーから構成される。合成ゴムとしては主に、ジエン系のスチレン・ブタジエンゴム（SBR）やブタジエンゴム（BR）が使われる。廃タイヤゴムチップは、廃タイヤを切断、タイヤコード及びビードワイヤーを除き、細粒化して製造される。

ゴムチップから種々の化学物質が溶出することは多くの研究者が報告しており、水及び土壌環境への影響の可能性が懸念されるとの報告もある。また、人工芝フィールド上では、競技中に巻き上げられたゴムチップが皮膚についたり、口に入ったり、吸入することによって、ゴムチップに含有される、あるいはゴムチップから放散する化学物質に曝露され、健康リスクとなる可能性がある。国際サッカー連盟（FIFA）は 2006 年に、人工芝フィールドに使われる SBR による発がんリスクは、それまでに報告されている研究結果からは実証できないとしつつも引き続き情報を収集していくとした。イタリア、米国コネティカット州及びカリフォルニア州環境保健有害性評価局（OEHHA）の評価結果は、ゴムチップを使用したフィールド上での競技による健康リスクの上昇は示されていない

ないとしている。しかし2014年に、米国NBCテレビが女子サッカー選手のがん発症と人工芝ピッチに使われるゴムチップの関連性について報じ、一般市民の間で廃タイヤ由来ゴムチップへの不安が高まった。2016年2月に米国疾病予防管理センター／有害物質疾病登録局（CDC/ATSDR）及び米国環境保護庁（EPA）は消費者製品安全委員会（CPSC）と連携して、人工芝充填剤として廃タイヤからリサイクルされたゴムチップの安全性について調査研究を開始すると発表した。また、欧州委員会は欧州化学品庁（ECHA）に人工芝充填剤のゴムチップ中に健康リスクを生じる恐れのある化学物質が存在するかを評価するように指示し、ECHAは2017年初めに初期評価の結果を公表するとした。オランダ国立公衆健康環境研究所（RIVM）でも同様の研究を進めた。

本研究は、日本国内で流通している人工芝グラウンド用ゴムチップの発がんリスク等の健康影響評価に資する情報を収集することを目的として、人工芝施工業者から人工芝用ゴムチップを入手し、ゴムチップに含まれる金属類、多環芳香族炭化水素類（PAHs）、及び加硫促進剤や老化防止剤等のゴム添加剤並びにそれらに由来する化合物の定量、ゴムチップから放散する揮発性有機化合物（VOCs）の分析、及びゴムチップの粒度分布の測定を行った。PAHsはオイルやカーボンブラック由来の不純物として、鉛等の金属類は酸化亜鉛やタイヤコード由来の不純物・混入物として混入する。また、ゴムに関連し、人工芝グラウンドで検出される可能性のある物質を抽出し、国際的評価機関による評価書等の既存文献からそれらの発がん性等の情報を収集した。さらに、米国や欧州関係各局における人工芝用ゴムチップのリスク評価の状況を合わせて調査した。

B. 研究方法

1. 試料

ゴムチップ試料は、人工芝施工業者10社から46製品（ゴムチップ納入業者20社）を、経済産業省の協力を得て入手した。

2. 粒度分布測定

ゴムチップの粒度分布はロータップ型振とう機を用い乾式ふるい法で測定し、中心径を求めた。

3. 金属分析

ゴムチップは硝酸及びフッ化水素酸を加えてマイクロ波加熱分解し、超純水で希釈したものをICP-MS分析用の試験溶液とし、Cd、Pb、As、Co、V、Ni、Ba、Cu、Cr、Zn、Al、Li、Be、Mg、Mn、Fe、Ga、Se、Rb、Sr、Mo、Ag、Sn、Sb、Cs、Tl及びBiの合計27元素を定量した。Hgは加熱気化水銀分析装置で測定した。各金属の試料中濃度を計算し、最大値、最小値及び中央値を求めた。

4. 多環芳香族炭化水素の分析

PAHsは類縁化合物を含めた46化合物を測定対象とした。試料からの抽出は、ドイツの機器安全法に基づく製品安全認証（GSマーク）における方法を一部変更して行った。すなわち、試料にトルエン及び内部標準液を加え、60℃で超音波処理して抽出した。上記方法で測定不能となる場合は、アセトンで抽出しアルカリ分解処理し、残渣をヘキサンで抽出したものを合わせ濃縮後、トルエンで定容した。PAHsは、3種のGC-MSカラムで定性し、Rxi®-PAHカラムを用いて定量した。

5. ゴム添加剤の分析

試料にアセトン・ジクロロメタン（1：1）を加え、30℃以下で2時間超音波処理して抽出した。抽出液は濃縮後、アセトンで定容及び希釈、内部標準物質を添加してGC-MSで分析した。またメタノールで希釈、別の内部標準物質を加えLC-MS/MSでも分析した。加硫促進剤、老化防止剤及び架橋剤等ゴム添加剤36化合物を

測定対象としたターゲット分析を実施するとともに、ターゲット分析を補完する目的でノンターゲット分析も行い、同定された化合物の定量を行った。

6. 揮発性有機化合物の分析

試料を入れたバイアル内上部にシリカ母材のディスク型吸着剤を固定し、24時間後、ディスクにメタノールを加え超音波照射して抽出した。抽出液はGC-MSでSIM測定によるターゲット分析、及びScan測定によるノンターゲット分析を行った。検出したピークは、GC/MSライブラリー(NIST11.lib及びFFNSC 1.2.lib)のシミラリティ検索により化合物を同定した。

7. ゴムチップ成分の発がん性等の情報収集

ゴムチップに関連しているとされる化学物質(鉛、カーボンブラック、PAHs、ベンゼン等)の有害性情報を製品評価技術基盤機構の化学物質総合情報提供システム、及び厚生労働省の職場のあんぜんサイト等の有害性データシートから、及びゴム添加剤については国際的評価機関による評価書等の既存文献から収集した。タイヤ製造時のゴム添加剤や本研究で同定された化合物についても可能な限り発がん性等の情報を収集した。収集した有害性情報に基づき、当該物質の動物あるいはヒトにおける発がん性等の知見について評価した。

8. 諸外国の研究進捗情報の収集

諸外国におけるゴムチップの健康リスク評価研究の実施状況と評価内容を調べた。EPAの中間報告書、ワシントン州保健局チームのがん発症率に関する疫学調査報告書、RIVMの報告書及びECHAの初期評価報告書を入手した。

C. 結果

1. 試料の性状

入手したゴムチップ46製品を由来となった製品・用途で分類すると、廃タイヤ24製品、工業用ゴム10製品、それらの混合又は不明3

製品、人工芝専用に合成されたゴム(エチレン・プロピレン・ジエンゴム、EPDM製)5製品、及び専用熱可塑性エラストマー(TPE)4製品であった。このうち、廃タイヤ由来、工業用ゴム由来、それらの混合又は不明のゴムチップ計37製品の材質は、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム(NR)、EPDM等の混合物(Mix)であった。

色別によると、Mixのうちベージュは2製品、緑色4製品、ブラウン1製品であり、残り30製品は黒色であった。着色したゴムチップの一部は、表面をポリウレタンコーティングしたものと情報提供を受けた。EPDMは2製品がベージュ、3製品は緑色、TPEはベージュが1製品、緑色2製品、ブラウン1製品で、これらの材質のチップに黒色はなかった。

なお、ゴムチップの粒度分布測定をしたところ中心径は932~2510µmであった。

2. 金属

金属類に関して、27元素はマイクロ波分解処理後ICP-MSで、Hgは加熱気化水銀分析装置で定量した。リサイクルゴムの原料にばらつきがあるため、同一ゴムチップ製品で併行試験を行った際に、濃度差が大きい製品が認められることがあった。廃タイヤ由来ゴムチップでは、測定対象とした27元素のうちZnの濃度が最も高く、Fe及びAlも高かった。PbはTPEゴムチップを除くほとんどの試料に含まれており、中央値で20µg/g、最大値で29µg/gであった。Hgに関してはEPDM単一素材の試料で他の試料よりも若干高い傾向があったが、最大でも0.1µg/g未満であった。他の製品に比べてEPDMの緑色の2製品は、Cr濃度が高かった。

3. 多環芳香族炭化水素

ゴムチップからのPAHsの抽出方法の検討として、試料対溶媒量、超音波処理時間を検討し、最適条件を決定した。工業用ゴム由来1試料ではイソフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHIP)

と考えられる物質の大きな妨害ピークの影響で、先の方法では一部の PAHs が定量できなかった。この試料では水酸化カリウム/エタノール溶液を加えて DEHIP を分解、除去する方法をとった。

廃タイヤ由来及び工業用ゴム由来試料からは、測定対象とした 46 種類の PAHs 及びその類縁化合物中、32 種類が検出された。ベンゾ[a]ピレンやベンゾ[a]アントラセンは廃タイヤ由来、工業用ゴム由来、廃タイヤ等混合・不明に分類された 37 試料すべてにおいて検出された。一方、EPDM 及び TPE 単一素材の試料からは 1 つを除き PAHs はほとんど検出されなかった。PAHs の濃度は廃タイヤ由来試料の方が工業用ゴム由来試料よりもやや高かった。調査で得られた PAHs の濃度は、ECHA、RIVM 及び既存文献で報告された濃度と同程度もしくはそれ以下であった。

4. ゴム添加剤

加硫促進剤、老化防止剤、架橋剤等ゴム添加剤 36 化合物を対象に GC-MS 及び LC-MS/MS を用いてターゲット分析した。GC-MS 分析では 26 化合物が測定可能であり、10 化合物については LC-MS/MS で分析した。ゴム添加剤の抽出方法として、抽出溶媒はアセトン・ジクロロメタン (1:1) を用い、超音波処理時間は 2 時間とした。

ターゲット分析で検出された化合物は、36 化合物中 26 化合物であった。チアゾール系及びスルフェンアミド系加硫促進剤では、それ自身が加硫促進剤として使用され、かつ他の加硫促進剤の分解物としても生成する 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) が相対的に高頻度 (93%) で検出され、他の加硫促進剤由来化合物よりも相対的に高濃度 (1.6~1994 µg/g) で検出された。その他、添加された加硫促進剤よりもそれらの分解物生成物であるベンゾチアゾール (BTZ) 及びベンゾチアゾロンの方が、

相対的に高頻度及び高濃度で検出された。一方、芳香族アミン系老化防止剤は *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が相対的に高頻度 (80%) 及び高濃度 (28~8718 µg/g) で、*N*-イソプロピル-*N*'-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (IPPD) 及び *N*-(1-メチルヘプチル)-*N*'-フェニル-*p*-フェニレンジアミンが頻度は少ないが相対的に高濃度で検出され、それらの分解生成物であるジフェニルアミン等は低濃度であるものの高頻度で検出された。

TPE とそれ以外のゴムでは検出される化合物に大きな違いがあった。廃タイヤ由来試料では工業用ゴム由来試料に比べて、検出された化合物濃度の平均値と中央値との差が少なかった。工業用ゴム由来試料の方が廃タイヤ由来試料より MBT や 1,3-ジフェニルグアニジン濃度が高く、工業用ゴムだけに IPPD が検出された。

GC-MS によるノンターゲット分析を実施したところ、ターゲット分析で対象とした化合物以外に、加硫促進剤等の分解物や可塑剤など 16 化合物が同定された。化合物の検出頻度は、加硫促進剤の分解物や可塑剤フタル酸ジ 2-エチルヘキシル (DEHP) が相対的に高く、それ以外は低かった。

本研究で行ったターゲット分析、及びノンターゲットで検出された 42 化合物のうち、既報でゴムチップまたはゴム製品中濃度が報告されていたのは、15 化合物であった。各化合物の濃度の最高値を、人工芝用ゴムチップを分析した既報の値と比較すると、MBT や BTZ 等は相対的に高い傾向を示したが、家庭用ゴム製品等の報告と比較すると、その濃度は同レベルであり、ゴム製品としては想定される範囲であった。

5. 揮発性有機化合物

VOCs の測定方法について、研究方法に示す捕集条件と GC-MS 分析条件を確立した。測定対象とした 44 化合物のうち、28 化合物が検出

された。最も高頻度に検出されたのはメチルイソブチルケトン (MIBK) 及び BTZ でそれぞれゴムチップ試料の 72%及び 70%から検出された。他方ベンゼンはいずれの試料でも定量下限 (0.04 µg/g) 未満であった。

BTZ は TPE のみで構成されたゴムチップからはほとんど検出されなかったが、それ以外は由来製品に関係なく検出された。MIBK は EPDM もしくは TPE のみで構成されたゴムチップからはほぼ検出されず、廃タイヤと工業用ゴムで検出、廃タイヤ由来の方が若干高い濃度であった。色別にみると、黒色の方が着色したものよりも高かった。

6. ゴムチップ成分の発がん性等の情報収集

EPA 報告から 59 物質、タイヤ関連で使用されるゴム添加剤 36 物質とカーボンブラックの計 37 物質、及び、これらの他に本研究の化学分析で新たに検出された、あるいは検出が想定される物質のうち 30 物質を候補として加え、そのうち主として発がん性の知見を収集すべき計 126 物質を選択した。

これを国際がん研究機関 (IARC) による発がん性評価で分類すると、未評価の物質を除き、グループ 1 (ヒト発がん性物質) が 3 物質、グループ 2A (おそらくヒト発がん性物質) が 3 物質、グループ 2B (ヒト発がん性が疑われる物質) が 13 物質、グループ 3 (ヒト発がん物質とは分類できない) が 24 物質であった。

物質ごとに物理化学的性状や反復曝露 (長期曝露) によるハザード情報を簡潔にまとめて GHS 分類した、健康有害性評価シートを作成した。有害性 (特に発がん性) に基づいて暫定的に評価した結果、利用できる毒性試験データがなく評価困難と判断された物質を除き、37 物質がハザードとして動物あるいはヒトにおいて発がん性を示す知見が認められた物質、あるいはそれらと類似の構造を有し発がん性を示す可能性があるとして推定される物質であり、24 物

質が動物あるいはヒトにおいて試験あるいは評価で発がん性を示す知見が認められていない物質と判断された。

7. 海外の研究進捗状況

諸外国で、ゴムチップを使用する人工芝グラウンドでスポーツ等をするものの健康リスク評価研究が実施されている。

RIVM は 2016 年 12 月に、100 か所の人工芝競技場から採取したゴムチップ中の PAHs、金属類、フタル酸エステル類、ベンゾチアゾール類、フェノール類等を分析し、それらの濃度が既存の文献値と同等であり、ゴムチップからの放散、ゴムチップの経口摂取及び皮膚接触による溶出量が少ないことを示した。ベンゼン、スチレン、及び 1,3-ブタジエンは、分析したゴム顆粒からは検出されなかった。鉛等の金属や PAHs 等のゴムチップから曝露量は、それらが安全とみなされる曝露レベルよりもかなり低く、ゴムチップによる健康リスクは無視できると結論づけている。

ECHA は 2017 年 2 月に初期評価として、文献および最近の複数の研究結果を基に、人工芝競技場に使用されるリサイクルゴムチップの安全性に関する報告書を公表した。初期リスク評価の結果、1) EU で使われるリサイクルゴム中の PAHs の濃度は、発がんリスクおよびその他健康上の問題を引き起こす恐れは非常に低いか無視できる、2) 玩具基準で規制される金属種の懸念は無視できる、3) フタル酸エステル、BTZ、MIBK の濃度は、健康影響が出るレベルではない、4) 室内競技場ではゴムチップから放散する VOCs の濃度は気道・目・皮膚に対する刺激性を示す可能性がある、としている。この評価を踏まえ、ECHA は、1) REACH 規則に対する変更を考慮して、PAHs 及びその他の関連有害物質の濃度が極めて低いゴムチップのみを供給することを徹底する、2) 既存の屋内外のフィールドの所有者及び運営者は、フ

フィールドに使用されているゴムチップの PAHs 及びその他の物質の濃度を測定し、利害関係者がこの情報をわかりやすく利用できるようにする必要がある、3) ゴムチップの製造業者及びその利益集団は、ガイダンスを作成して（再生）ゴム充填材のすべての製造業者及び輸入業者の材料試験の実施を支援する、4) 欧州のスポーツ・サッカー協会及びクラブは、関連する製造業者と協力して、人工芝のゴムチップの安全性に関する情報を、競技者及び一般の人々にわかりやすく伝えることを徹底する必要がある、5) ゴムチップ充填材を用いた既存の屋内フィールドの所有者及び運営者は、十分な換気を確保する必要がある、と勧告した。さらに ECHA は、人工芝ピッチを使用する競技者は、リサイクルゴムチップを含む人工芝で競技を行った後は、基本的な衛生対策を講じるよう推奨している。例えば、競技者はフィールドでの競技後及び食事前に必ず手を洗い、すぐに切り傷やすり傷を消毒し、靴、スパイクシューズ、スポーツ用具、及び汚れたユニフォームを外で脱いで粉末ゴムを家の中に持ち込まないようにし、誤って口の中にゴム粉末が入った競技者は、飲み込まないようにする必要がある、と推奨している。

ゴムチップに対する懸念のきっかけとなった米国ワシントン州においては、同州の研究プロジェクト・チームが、ワシントン州住民におけるがん発症率の疫学調査で、同じ年齢の住民の発症率に基づいて予測される数と報告されたサッカー選手におけるがん発症数に差がないことを報告している。ワシントン州保健局は、サッカー選手のがん発症に関して特定の競技場または地理的居住地が問題となっているのではないことを示しつつ、ゴムチップの健康及び環境影響に関して今後も監視し続けるとしている。

EPA が 2016 年 12 月に公表した中間報告の

内容は、利害関係者による検討事項、タイヤゴムリサイクル業界の概説、既存文献紹介、研究の進捗状況、今後の活動と予定であった。ゴムチップ試料を 9 か所のタイヤリサイクルプラント及び 40 か所の人工芝フィールドから収集し、金属、PAHs、準揮発性有機化合物 (SVOCs) 及び VOCs の測定が進行中であること、曝露評価のためのフィールド調査はまだ始まっていないことが報告された。これらの研究は 2017 年も継続し、フィールド調査は夏以降に実施し、2017 年後半に成果が公表される予定になっている。カリフォルニア州 EPA も独自の調査を実施するとして、2017 年 3 月に調査方針が示された。

D. 考察

今回は、販売及び施工面積シェア上位 10 社の人工芝施工業者から 46 製品（ゴムチップ納入業者 20 社）を入手した。日本国内に敷設される人工芝グラウンドに使われるほとんどすべて（各人工芝施工業者の申告によると国内シェアの 95%以上）の種類のゴムチップを入手、これを分析したことで国内のゴムチップに含まれる成分の実態がほぼ把握できたと考えた。

一般的に、人工芝用充填剤として用いられるゴムチップの大きさは数 mm とされている。入手したゴムチップを乾式ふるい法で測定し中心径を測定したところ、公表値と同等であった。

各分析項目について最適な分析条件を検討し、測定した。ゴムチップの原料となったリサイクルゴム製品の種類が様々であったことから、ばらつきの影響を考慮して、各分析項目では 1 製品から 3 試料以上用意し、それぞれ分析した。

金属に関しては、医薬品の元素不純物ガイドライン (ICHQ3D)、EN 71-3:2013+A1: 2014 Safety of toys –Part 3: Migration of certain elements、EPA の調査計画書を参考にした。酸

化亜鉛はゴムの加硫に用いられるため、Zn 濃度が高いことは既存の報告と同様であった。Pb は懸念が報道された金属であるが、ハザードとしての発がん性ありとは評価されておらず、今回の最大値は 29 µg/g であった。Hg は ECHA が収集した文献で検出された最大値よりも 1桁小さかった。一方、Cr については、EPDM 製の 2 製品に高濃度で認められた。これは、ゴムに含有されている緑色顔料（酸化クロム）に由来すると考えた。また、Sb については RIVM や ECHA は懸念のある元素とは評価していないが、ECHA が収集した論文で報告されているよりは高濃度を示すものがあつた。これは、樹脂の難燃化に使われた添加剤に由来すると推測した。ゴムチップのリスク評価をした RIVM や ECHA は金属類の溶出性から判断している。今後詳細な健康影響の評価には、含有量だけでは判定できない可能性があり、溶出量の調査が必要となる。

廃タイヤ由来試料と工業用ゴム由来試料とで PAHs の総量を比較すると、廃タイヤの方が有意に高かった。工業用ゴム由来試料はそれら化合物の濃度が低い EPDM が混合されていることが多いことが理由と考えられる。一方、ナフタレン、1-メチルナフタレン等はタイヤ由来試料で低く、使用されている間に揮発したためと考えられた。本 PAHs の結果は、ECHA、RIVM 及び既存文献で報告されたゴムチップ中 PAHs 濃度と同程度もしくはそれ以下であつた。また、ECHA で健康リスク評価の際に用いた 8 種類の PAHs（ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン等）の濃度の合計値（20 µg/g）と比較すると、本研究で分析した製品中の 8 種類の PAHs（分析最大値の合計：16.3 µg/g）の方が低かつた。今回分析したものの既報にはない PAHs が EPA の調査対象物質として含まれており、今後発表される調査結果と比較する必要がある。

ゴム添加剤及びそれに由来する化合物をできる限り網羅的に測定するよう試みた。チアゾール系及びスルフェンアミド系加硫促進剤では、それ自身よりも分解物の方が高頻度及び高濃度で検出された。一方、芳香族アミン系老化防止剤のように添加物それ自身が残っているものもあつた。可塑剤は、コーティングされている試料で高濃度に検出されており、そのコーティング剤に含まれていた可能性が示唆された。定量した 42 化合物のうち、既報でゴムチップまたはゴム製品中濃度が報告されていたのは 15 化合物であつた。一般的に MBT 等のゴム添加剤は、はゴム製造時にそれぞれ最大で数%添加されており、本研究で得られたゴムチップ中の各添加剤等の濃度はゴム製品としては想定される範囲内と考えられた。TPE には架橋剤等が使用されていないため、それ以外とは化合物の検出パターンが違つた。EPDM は SBR 等に比べて耐候性を有しているため、老化防止剤が使用されていないか、使用量が少ないと考えられる結果が得られた。廃タイヤ由来の方が工業用ゴム由来試料よりも検出される化合物の平均値と中央値に差が少なく、均質なことがわかつた。

本研究で検出された化合物のうち、ECHA でリスク評価が実施されたのは、MBT、BTZ 及び DEHP であつた。本研究のこれら化合物の濃度の最大値を ECHA のリスク評価計算式に用いて経口及び経皮曝露量を検討したところ、いずれもリスク比は 1 を下回つた。本研究で検出した MBT、BTZ 及び DEHP 以外の化合物については、これまでに健康リスクに関する評価は実施されていない。ゴムチップに曝露されても、その全ての化合物が溶出し吸収されるわけではなく、今後、溶出量等の評価を実施することが必要である。

VOCs は、室内空気環境汚染化学物質調査で対象とする 43 種の VOCs に既報で報告件数の

多い BTZ を加え、44 種を分析対象とした。対象とした 44 種の VOCs のうち、今回の試料の 70%以上に検出されたのは BTZ と MIBK であった。ヒトで血液性のがんを誘発する十分な証拠があるベンゼンは、いずれの試料においても定量下限値未満であった。MIBK は、緑色やベージュ/茶と比較すると黒色試料で濃度が高い傾向が見られた。これはポリウレタン等のコーティングにより、ゴム本体からの VOC 放散量が抑えられたためと考えられた。人工芝用ゴムチップに含まれる VOCs の健康影響を評価するためには、経気道的な曝露量を推定するための気中濃度測定が必須となる。諸外国より報告される評価書と突合するために、我が国においてもフィールド調査を実施することが必要である。

ゴムチップに関連した 126 物質の有害性情報を収集し、発がん性を主に健康影響について分類評価した結果は、最近発表された RIVM や ECHA の報告書と比較して妥当なもの判断された。今後、日本の実情をふまえ、人工芝グラウンド用ゴムチップの健康影響評価を実施する際に有用な情報を提供するものと考えられる。

諸外国におけるゴムチップの評価内容を調べた。RIVM はゴムチップから曝露する有害化合物の量は、それらが安全とみなされる曝露レベルよりもかなり低く、ゴムチップによる健康リスクは無視できると結論した。ECHA は既存の研究結果を基に、ゴムチップの健康リスクは極めて低いと報告した。このように、既存の文献は総じて、ゴムチップ関連の有害物質の含有量とその溶出量が少ないことから、ヒト健康リスクは低いと評価している。さらに、米国ワシントン州保健局は州住民におけるがん発症率とサッカー選手におけるがん発症率に差がないことを報告している。さらに、本研究で調べた範囲では、諸外国及び本邦においてこれまで、

人工芝グラウンド上で競技する人や作業する人にゴムチップに起因する健康被害が生じたという学術報告は確認されていない。EPA は現在、含有成分の分析や曝露評価方法の開発等に関する調査研究を進めており、2017 年後半に報告する予定である。ECHA は EPA の報告書を踏まえ、再評価を行うこととしている。

今後、本研究成果をもとに曝露評価を実施するとともに、今後公表される EPA の報告書などの国際的な動向を踏まえながら、日本国内で流通される人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスクについて、評価を行うことが望まれる。

E. 結論

本研究は、日本国内で流通している人工芝用ゴムチップの発がんリスク等の健康影響評価に資する情報を収集することを目的に、国内で使用される人工芝用ゴムチップのほとんどを入手し、それに含まれる金属類、PAHs、及び加硫促進剤や老化防止剤等のゴム添加剤並びにそれらに由来する化合物、及び放散する VOCs の分析を行った。さらに、人工芝用ゴムチップに関連した 126 物質について、主に発がん性に基づき健康影響を評価した。

測定した金属類の中では Zn が最も高濃度に検出された。Fe や Al の濃度も他の元素に比べて高い値を示した。Pb は TPE 以外のほとんどの試料に認められ、最大値は 29 $\mu\text{g/g}$ であった。Hg は全ての試料で検出されたが、最大でも 0.1 $\mu\text{g/g}$ 未満であった。Cr については、高い濃度を示す試料が認められた。ゴムチップ中の金属類についてリスク評価するためには、溶出性に関する試験が必要である。

PAHs は関連化合物を含め 46 化合物を対象とし、廃タイヤ由来及び工業用ゴム由来試料からは、ベンゾ[a]ピレンやベンゾ[a]アントラセンなど、PAHs 及び類縁化合物が 32 化合物検出

された。ECHAで健康リスク評価の際に用いた8種類のPAHs（ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[a]アントラセン等）の濃度の合計値（20 µg/g）と比較すると、本研究で分析した製品中の8種類のPAHsの方が低かった。今後、EPA等の調査結果を踏まえ、追加調査の実施の可否を検討することが望ましい。

ゴム添加剤類 36 化合物を測定対象としてターゲット分析したところ、26 化合物を検出、定量した。それに加えて、ノンターゲット分析では可塑剤など 16 化合物を同定した。検出された化合物では、加硫促進剤では2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）（1.6～1994 µg/g）、芳香族アミン系老化防止剤では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（28～8718 µg/g）等が高頻度（80%以上）で検出された。ゴム添加剤の一般的な配合割合を考慮すると、本研究で得られた濃度はゴム製品としては想定される範囲内であると考えられた。ゴムチップに曝露されても、その全ての化合物が溶出し吸収されるわけではなく、今後、溶出量等の評価を実施することが必要である。

VOCsは、測定対象とした44化合物のうち28化合物が検出され、主なものはBTZ及びMIBKであった。他方、ベンゼンはいずれの試料においても定量下限未満であった。諸外国より報告される評価書と突合し、経気道的な曝露量を推定するためには、フィールド調査を実施することが望ましい。

ゴムチップに関わる文献・資料、あるいは化学分析で検出された物質から126物質を抽出し、その発がん性等の有害性情報を収集し、評価シートを作成した。これらの結果は、今後詳細な曝露及びリスク評価を行うことが必要になった際に、有用な情報を提供するものと考えられた。

ゴムチップに関する諸外国のリスク評価の状況を調査した。既存の報告書は総じて、ゴム

チップ関連物質のヒトへの曝露量が少ないことを踏まえ、ヒト健康リスクは低いと評価している。EPAは現在、含有成分の分析や曝露評価方法の開発等に関する調査研究を進めており2017年後半に報告をする予定である。ECHAはEPAの報告書を踏まえ、再評価を行うこととしている。

今後、本研究成果をもとに曝露評価を実施するとともに、今後公表されるEPAの報告書などの国際的な動向を踏まえながら、日本国内で流通される人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスクについて、評価を行うことが望まれる。

F. 健康危機情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案特許

なし

3. その他

なし