

厚生労働科学研究費補助金（厚生科学特別研究事業）
分担研究報告書

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

人工芝用ゴムチップに含まれるゴム添加剤等の分析

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
研究協力者 小濱とも子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

研究要旨

本分担研究では、人工芝用ゴムチップ中のゴム添加剤等の分析を実施した。はじめに、加硫促進剤、老化防止剤及び架橋剤等を対象に分析法の検討を行い、アセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v) を抽出溶媒として超音波抽出後に、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) 及び液体クロマトグラフ三連四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) にて測定する方法を構築した。構築した分析法を用いて 36 化合物をターゲット分析し、26 化合物を試料中から検出し定量した。さらに、GC-MS によるノンターゲット分析も実施し、可塑剤等 16 化合物を検出し、定性及び定量分析を実施した。検出された化合物について、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。一般的に MBT 等のゴム添加剤は、ゴム製造時にそれぞれ最大で数% (数万 µg/g) 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であると考えられた。検出された化合物について、その種類及び濃度は製品間及び同一製品内でも異なる場合があることが確認され、リサイクルゴムを原料としているゴムチップ製品の場合には、原料となるゴム製品の種類が様々であることが影響しているものと考えられた。本研究で検出された化合物のうち、欧州化学品庁 (ECHA) でリスク評価が実施されたのは、MBT、ベンゾチアゾール (BTZ) 及びフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) であった。それらについて、ECHA のリスク評価を用いて経口及び経皮曝露について検討したところ、いずれもリスク比は 1 を下回った。本研究で検出した MBT、BTZ 及び DEHP 以外の化合物については、人工芝用ゴムチップ中のそれらの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。以上、本分担研究では我が国における人工芝用ゴムチップに含まれるゴム添加剤の実態について把握することができた。

A. 研究目的

米国では廃タイヤからリサイクルされたゴムチップが使用されている人工芝グラウンドで競技するサッカー選手に血液性のがんの発症が懸念される報道がなされた。2016年2月には、米国環境保護庁（EPA）は消費者製品安全委員会（CPSC）等と連携し、ゴムチップの安全性について調査を開始すると発表した¹⁾。わが国においても、このようなゴムチップを使用した人工芝グラウンドは増えてきており、その健康影響評価は国民の健康を守る上で必要であり、迅速な対応が求められる。本研究では、人工芝グラウンド用ゴムチップの健康影響評価の実施に有用な情報を収集することを目的とし、ゴムチップの成分分析及びその発がん性等の毒性情報の収集を実施した。本分担研究では、人工芝用ゴムチップに含まれるゴム添加剤の分析を実施した。

タイヤの構成成分は重量比で、ゴム（天然・合成）が約半分、ワイヤー類等の金属が約20%を占めている²⁾。残りの約30%のうち約8割はカーボンブラック及びシリカ等の補強剤であり、残りが本分担研究で対象とする添加剤である。これらの添加剤の種類は加硫促進剤や老化防止剤等多岐にわたり、様々な化合物が使用されている。また、加硫促進剤等はその種類によってはゴム原料に添加された後、加熱や混練処理によって分解される。そのため、添加された添加剤そのものだけではなく、その分解物についても分析する必要がある。

本研究では、日本ゴム協会編集のゴム用語辞典第3版³⁾等を参考に、表1に示した添加剤及びその分解物の計36化合物を対象に分析を実施した（ターゲット分析）。さらに、各試料についてターゲット分析を補完する目的でノンターゲット分析を実施して、可能な限り検出された化合物を同定し定量した。また、人工芝用ゴムチップ試料の基礎データとして、それらの粒度

分布を測定した。

B. 研究方法

B1. 試料

人工芝施工業者10社から入手した46製品を対象とした。これらの業者への卸業者数は20社であった。試料の詳細は重金属分析の分担報告書を参照のこと。

B2. 試薬類

ターゲット分析で対象とした化合物の名称、略称、CAS番号及び試薬入手先を表1に、化学構造式を図1に示した。内部標準物質として用いた、ベンゾチアゾール-d₄ (BTZ-d₄)はToronto Research Chemicals製、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール-d₂₄ (BHT-d₂₄)はC/D/N Isotopes INC.製、アントラセン-d₁₀ (Anth-d₁₀)及びクリセン-d₁₂ (Ch-d₁₂)は関東化学株式会社製の環境分析用を、レセルピンは和光純薬工業製を購入した。芳香族アミン系老化防止剤は標準溶液の調製後、保管中に分解する可能性のあることが指摘されている⁴⁾。そのため、酸化防止剤としてピロガロール（和光純薬工業製）を1000 µg/mLとなるように、各芳香族アミン系老化防止剤標準液に添加した。

ジクロロメタン、アセトン及びトルエンは関東化学社製の残留農薬分析用を、メタノールはシグマアルドリッチ社製のHPLC用をそれぞれ用いた。ギ酸は和光純薬工業製のLC-MS用を用いた。試験にはミリポア製超純水製造装置Milli-Q Advantage A10で製造した水を使用した。

B3. 粒度分布測定

ロータップ型振とう機（化学共栄社製）を用いて、各試料の粒度分布を乾式篩法にて測定した。

B4. 分析方法

試料0.5 gをねじ口ガラス容器に入れ、20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)を加えた。容器を密栓した後、超音波発生装置（Branson製

Model 1800) にて 30°C以下で 2 時間抽出した。2 時間後、抽出液をナスフラスコに移した。その際、必要に応じて遠心分離処理を行った。次に、抽出液を 35°C以下の湯浴を用いて、ロータリーエバポレーターを用いて 2 mL 程度まで濃縮した後、アセトンで 10 mL に定容した。定容した溶液を、5 及び 100 倍にアセトンで希釈し、その 1 mL を分取して内部標準物質として、BTZ-d₄、BHT-d₂₄、Anth-d₁₀、及び Ch-d₁₂ を 2 µg/mL 含むトルエン溶液を 50 µL 添加し混ぜ合わせた後、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) にて分析した。また、定容後の溶液を、メタノールを用いて 50 及び 500 倍に希釈した後、その 1 mL を分取し、水 1 mL 及び内部標準物質としてレセルピンを 1 µg/mL 含むメタノール溶液を 50 µL 加えて混ぜ合わせた。この溶液を、0.20 µm のメンブレンフィルター (DISMIC®-13HP: アドバンテック社製) を用いてろ過した後、液体クロマトグラフ三連四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) にて分析した。GC-MS 及び LC-MS/MS 分析共に、必要に応じてさらに適宜希釈を行った。条件検討を含め、全ての分析は 1 製品について 3 試料調製し、それぞれ測定した (n=3)。

B5. GC-MS 条件

GC-MS 分析には、FocusGC/DSQ II (Thermo Fisher Scientific 製) を用いた。分離カラムには DB-35MS (長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm、Agilent Technologies 製) を用い、スプリットレスモードで 1 µL 注入した。キャリアーガスにはヘリウム (流量: 1 mL/分) を用い、オープン温度プログラムは 60°C で 2 分間保持した後、15°C/分で 310°C まで昇温し 310°C で 20 分間保持した。注入口、トランスファーライン、及びイオンソース温度は 250°C、280°C 及び 250°C とした。イオン化法は電子イオン化法 (Electron ionization: EI)、イオン化電圧は 70 eV とした。ターゲット分析では、選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring: SIM) モードにて分析

した。GC-MS で分析対象とした化合物の定性及び定量イオンを表 2 に示した。

B6. LC-MS/MS 条件

LC-MS/MS 分析は LC800 (ジューエルサイエンス社製) 及び 4000QTRAP (AB Sciex 製) からなるシステムを用いた。分離カラムは Raptor™ Biphenyl (長さ 50 mm、内径 2.1 mm、粒子径 2.7 µm、Restek 製) を用いた。カラムオープン及びオートサンプラートレイ温度は 40°C 及び 5 °C とした。注入量は 10 µL とし、移動相は A 液には 0.1%ギ酸水溶液、B 液には 0.1%ギ酸メタノール溶液を用い、流速は 400 µL/分とした。分析はグラジエントモードで行い、B 液を 10% で 0.5 分間保持した後、1.5 分かけて 95% とした後、8 分間保持した。測定はポジティブモードで行った。測定対象とした化合物の定量イオンやその他の MS 条件等については表 3 に示した。

C. 結果及び考察

C1. 粒度分布

各試料の中心粒径 (D₅₀) を表 4 に示した。各試料の D₅₀ は、932~2510 µm であった。

C2. 分析機器条件

ターゲット分析対象の 36 化合物について、GC-MS 分析を検討したところ、26 化合物が測定可能であった。その保持時間を表 2 に、標準溶液 (1 µg/mL) のトータルイオンクロマトグラムを図 2 に示した。各化合物のピーク形状及び分離は良好であった。低濃度標準液 (0.02 µg/mL: BTZ 及び PI は 0.08 µg/mL) を繰り返し 3 回測定した際の標準偏差 ρ を 3.3 倍及び 10 倍後に実試換算した値を、検出下限値 (Limit of detection: LOD) 及び定量下限値 (Limit of quantification: LOQ) とした⁵⁾。その結果、LOD は 0.031~1.4 µg/g、LOQ は 0.094~4.2 µg/g であった。

GC-MS で測定対象としなかった 10 化合物について、LC-MS/MS 分析に供した。これらの化合物の保持時間を表 3 に、標準溶液 (20 ng/mL)

のマスクロマトグラムを図3に示した。各化合物のピーク形状及び分離状況は良好であった。低濃度標準液(2 ng/mL)を繰り返し3回測定した後、GC-MS分析と同様にLOD及びLOQを求めた⁵⁾。その結果、LODは0.029~0.37 µg/g、LOQは0.087~1.1 µg/gであった。

抽出溶媒であるアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v) 20 mLに各化合物を20 µg添加し、超音波抽出操作から実施して調製した試料を、GC-MS及びLC-MS/MSにて測定した値を回収率とした。その回収率はGC-MS分析対象化合物では94~108% (変動係数: 0.81~8.3%)と良好であった(表2)。一方、LC-MS/MS分析対象化合物では、MDS及びDTBBAで60%及び69%とやや低い値を示したが、その他の化合物は85~103%と良好であった(表3)。また、変動係数は6.5~16%であり、GC-MS測定よりもややばらつきがあるものの、全体としては良好であった。

C3. 抽出条件の検討

抽出条件の検討を試料No.1を用いて行った。まず、試料からの各化合物の抽出溶媒について検討した。超音波抽出の時間を1時間に設定し、アセトンまたはアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)で抽出した際の各化合物濃度を比較した(表5)。その結果、両抽出溶媒ともおおむね同程度の濃度であったが、MBTでアセトン/ジクロロメタンを抽出溶媒とした方が濃度は顕著に高かった。そこで、抽出にはアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)を用いることとした。

次に、抽出時の超音波処理時間について0.5、1、2及び4時間で比較した(表6)。その結果、平均値で比較すると抽出時間を2時間とすると最も効率が良いと考えられたことから、抽出時間は2時間とした。

C4. ターゲット分析

前述したように、抽出条件の検討をNo.1の製品について、3試料調製しそれぞれ分析したところ、製品内での分析値のばらつきが大きかっ

た。そこで、同一ゴムチップ製造業者が製造し別々の人工芝施工業者に納品した製品(同一型番)であるNo.24及びNo.43を比較した(表7)。その結果、両者では検出された化合物の種類と濃度に違いが認められた。対象としたゴムチップ製品の原料は工業用ゴムであり、その組成は天然ゴム(NR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)及びエチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)とされていた。そのため、同一型番の製品であっても製造時期によって、原料となったりリサイクルゴム製の種類が異なっていることが影響していると考えられた。また、同一製品から複数の加硫促進剤や老化防止剤が検出され、化合物によっては、同一製品から3試料調製し分析すると、製品内でもばらつきが大きいものが認められた。一般的に、タイヤを含めゴム製品では、複数の加硫促進剤や老化防止剤を併用し、加硫速度の調整やゴムの耐久性や物性等の調整を行っている。そして、人工芝用のゴムチップ製品はタイヤを原料としたものを含め、添加剤の種類や濃度の異なるゴム製品をリサイクル原料として混合されており、同一ゴムチップ製品内でもばらつきが生じていると考えられた。そのため、本分担研究では製品全体の特徴をできるだけ把握するために、同一製品を別々に3試料調製し、その分析値を平均値化することなくそれぞれを1試料として評価することとした(46製品×3=138試料)。

ターゲット分析で検出された化合物濃度について、試料全体の最小、最大、平均及び中央値並びに検出頻度を表8に示した。LOD以上で1試料以上から検出された化合物は、36化合物中26化合物であった。検出された化合物の濃度は数µg/gレベル以下から数千µg/gレベルまで幅があったが、これらの添加剤はゴム製造時にそれぞれ最大で数%(数万µg/g)添加される^{6,7)}ことを考慮すると、ゴム製品として想定される濃度の範囲内であり、特に過剰にこれらの添加剤が

使用された製品に由来したゴムチップは無いと考えられた。

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 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 BTZ 及び BZL の方が、相対的に高頻度及び高濃度で検出された。アミン-ケトン系老化防止剤では、TMQ が相対的に高頻度で検出されたが、これは製品に使用された TMQ 重合体の分解物と考えられた。その他、AP 及び 4-t-OP についても、それぞれ架橋剤のジクミルペルオキシド及びアルキルフェノール-ホルマリン樹脂の分解生成物と考えられた⁸⁾。このように、添加剤よりもその分解生成物の方で検出濃度が高い傾向を示す化合物が存在する一方で、芳香族アミン系老化防止剤では 6PPD が相対的に高頻度 (80%) 及び高濃度 (28~8718 µg/g) で、IPPD 及び 8PPD が検出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 DPA 等は低濃度だが高頻度で検出された。フェノール系老化防止剤では、対象とした 6 化合物のうち o-MBp14 及び BHT の 2 種類のみ検出された。各化合物の平均値と中央値を比べると、BTZ、IPPD、6PPD、TMQ、PI 及び 4-t-OP のように差異があまりない化合物と、MBT、DPA 及び DCD のように差異が認められる化合物とがあった。後者では、平均値の方が中央値よりも高い傾向を示しており、少数の相対的に高濃度の試料の値が平均値に影響していた。そのため、製品全体の化合物濃度の傾向は中央値を指標とする方が良いと考えられた。

各製品の種類別で各化合物濃度等を見ると、TPE とそれ以外で検出される化合物の種類及び濃度に大きく違いが認められた(表 9)。これは、

熱可塑性エラストマーである TPE はゴムではないため、架橋剤等が使用されていないためと考えられた。また、TPE を除く製品間で比較すると、EPDM ではグアニジン系加硫促進剤、芳香族アミン系老化防止剤、アミン-ケトン系老化防止剤及びスコーチ防止剤等の分解生成物が検出されなかった。この違いについて、EPDM は SBR 等に比べて、その構造上対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、または使用量が少ないと考えられた⁹⁾。廃タイヤ由来と工業用ゴムでは、工業ゴムの方が MBT や DPG 濃度が高く、IPPD は工業用でのみ検出された。さらに、廃タイヤ由来の方が検出化合物濃度の平均値と中央値に差が少なく、工業用ゴムの方がその差が大きかった。これらは、廃タイヤの方がリサイクル原料がタイヤのみに由来し比較的均質なのに対して、工業用ゴムの方はリサイクル原料となるゴム製品の種類が複雑なためと考えられた。

C5. ノンターゲット分析

各製品について 1 試料ずつ、ターゲット分析の際に得られた試料溶液を用いて、GC-MS にてノンターゲット分析を実施した。スキャンモード (スキャン範囲 : m/z=50~500) で測定し、検出されたピークについて得られたマススペクトルを GC-MS のライブラリー (NIST ver.2.0) にて解析を行い、さらに標準品を用いて同定した。

ノンターゲット分析で検出したピークのうち、同定できた 16 化合物について名称及び略称等を表 10 に、化学構造式を図 4 にそれぞれ示した。これらの化合物について、表 11 に示した GC-MS 条件でターゲット分析の際に得られた試料溶液を用いて定量分析を行った (n=3)。検出された化合物は加硫促進剤等の分解物や可塑剤が主であった。このうち、可塑剤である DINP 及び DINCH については、異性体混合物であり複数のピークが検出されたが、全てのピークの面積を合算して定量した¹⁰⁾。

ノンターゲット分析により検出された化合物濃度について、試料全体の最小、最大、平均及び中央値並びに検出頻度を表 12 に示した。検出された加硫促進剤由来の化合物のうち、DCyHA、Ph-BT 及び CyHA-BT については、チアゾール系及びスルフェンアミド系加硫促進剤の分解物と考えられ、これらの化合物の検出頻度は 61%以上と相対的に高い傾向にあった。一方、それ以外の化合物については、汎用可塑剤である DEHP の 75%を除き、検出頻度は低い傾向を示した。また、検出された化合物濃度について、一部の可塑剤で加硫促進剤等よりも高い値を示したが、これは通常の可塑剤使用量の範囲に収まるものと考えられた¹⁰⁾。

各製品の種類別では、加硫促進剤に由来する化合物は DcyHA、Ph-BT 及び CyHA-BT は EPDM 及び TPE からは検出されず、ETU は工業用ゴム 3 製品からのみ検出された。可塑剤や光安定剤などは 1 製品 (3 試料) からのみ検出されたり、DEHP のように工業用ゴム 1 製品中の 1 試料からのみ検出されたりしていた (表 13)。また、ゴムチップがコーティングされている製品で可塑剤が相対的に高濃度で検出されており、これらの可塑剤はゴムではなくコーティング剤に含まれていた可能性が示唆された。MDA については、検出された製品は全て緑等に着色されている製品であり、これらの製品のいくつかはポリウレタンコーティングされていると明記されていた。これらの試料の分析時には、ポリウレタン樹脂が GC の注入口で熱分解して生成したと考えられる 4,4'-メチレンジイソシアネート (MDI) と考えられるピークも検出されており、検出された MDA はポリウレタンに由来するものと考えられた。

C6. 既報との比較等

本分担研究で行ったターゲット分析、及びノンターゲット分析により検出された 42 化合物のうち、我々が調べた限りであるが、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 (表 14)。MBT について、本分担研究では廃タイヤ由来のゴムチップでは人工芝用ゴムチップを分析した既報と同じ濃度レベルであったが、EPDM 及び工業用ゴム由来のゴムチップでは、それよりも高い値を示した (表 9 及び表 14)。一方で、家庭用ゴム製品等と比較すると MBT は同じ濃度レベルであり、ゴム製品としては想定される濃度であった。ゴムチップを分析した既報と本研究とでは検出化合物数が異なっていたが、本研究では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し、その実態を把握するよう試みているのに対して、既報では測定対象の化合物を特定の種類に絞り込んでいるためと推察された。

MBT、BTZ 及び DEHP については、欧州化学品庁 (ECHA) でリスク評価が実施されていた²⁰⁾。本研究では、ゴムチップ中のゴム添加剤等の実態把握を目的として、ゴムチップ中の含有量のみ測定しており、健康リスク評価に必要な溶出性などの情報は無い。そのため正確な評価はできないが、以下に簡単に考察した。ECHA では子供 (6~11 歳) 及びプロのサッカー選手について、MBT の経口曝露量及び経皮曝露量 (人工汗に溶出した全量が吸収される極端な場合を想定) と導出無毒性量 (Derived No Effect Level: DNEL、ヒトが対象化合物に曝露されても影響が認められないとされる値) とを比較したリスク比が $7.13 \times 10^{-6} \sim 5.04 \times 10^{-5}$ 及び $1.41 \times 10^{-3} \sim 3.33 \times 10^{-3}$ であり、リスク比が 1 を下回ることから、その健康リスクは少ないとしている。本研究での MBT 濃度の最大値は 1994 $\mu\text{g/g}$ であり、ECHA がリスク評価に用いた MBT 濃度の最大値 7.6 $\mu\text{g/g}$ と単純比較したところ、その健康リスク比は経口曝露が $1.32 \times 10^{-2} \sim 1.87 \times 10^{-3}$ 、経皮曝露が $3.70 \times 10^{-1} \sim 8.74 \times 10^{-1}$ と 1 を下回った。また、BTZ 及び DEHP についても同様であった。

本研究で検出した MBT、BTZ 及び DEHP 以

外の化合物については、人工芝用ゴムチップ中のそれらの健康リスクに関する評価は実施されていない。ゴムチップ中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 及び DEHP について疑似胃腸系で溶出試験をしたところ、その溶出率は約 9~20%であったことが報告されている¹¹⁾。このように、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。

D. まとめ

本分担研究では、人工芝用ゴムチップ中の添加剤の分析を実施した。対象としたのは、加硫促進剤、老化防止剤及び架橋剤等とした。ターゲット分析では 36 化合物を対象とし、試料中から 26 化合物を検出し定量した。また、ノンターゲット分析も実施し、加硫促進剤由来化合物及び可塑剤等 16 化合物を検出・同定し、さらに定量を実施した。検出された化合物の種類及び濃度は製品間及び同一製品内でも異なる場合があることが確認され、リサイクルゴムを原料としているゴムチップ製品の場合には、リサイクル原料となるゴム製品の種類が様々であることが影響しているものと考えられた。一方で、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であると考えられた。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 であった。それらについて、ECHA のリスク評価を用いて経口及び経皮曝露について検討したところ、いずれもリスク比は 1 を下回った。本研究で検出した MBT、BTZ 及び DEHP 以外の化合物については、人工芝用ゴムチップ中のそれらの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。

以上、本分担研究では我が国における人工芝用ゴムチップに含まれるゴム添加剤の実態について把握することができた。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E2. 学会発表

なし

F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

G. 引用文献

- 1) United States Environmental Protection Agency (USEPA): Federal Research on recycled tire crumb used on playing fields, <https://www.epa.gov/chemical-research/federal-research-recycled-tire-crumb-used-playing-fields>
- 2) 一般社団法人日本自動車タイヤ工業会: 日本のタイヤ産業 2016, 2016.
- 3) 一般社団法人日本ゴム協会編集委員会: ゴム用語辞典第 3 版, 日本ゴム協会編, 丸善, 2013
- 4) 兵庫県立環境科学研究センター: N,N'-ジトリル-パラ-フェニレンジアミン (DTPD) N,N'-ジフェニル-パラ-フェニレンジアミン (DPPD), 化学物質と環境「平成 14 年度化学物質分析開発調査報告書」, 環境省環境保健部環境安全課編, 2003.
- 5) 井上嘉則: 測定の信頼性と精度管理, 環境測定絵とき基本用語 (YAN 環境測定技術委員会編), オーム社, 東京, p52-65, 2001.

- 6) 日本ゴム協会編集委員会: シリーズ:ゴム技術入門講座 第8講 ゴムの架橋と薬剤, 日本ゴム協会誌, 72, 705-712, 1999.
- 7) 安藤慎二・深町真治: 総説特集 配合剤の基礎から最新技術-2 老化防止剤, 日本ゴム協会誌, 82, 45-73, 2009.
- 8) 森田雅和: ジエン系ゴム用加硫剤の特徴と最近の配合技術 (2), ポリマ-ダイジェスト, 49, 53-67, 1997.
- 9) Nilsson N.H., Malmgren-Hansen B., Thomsen US.: Mapping Emissions and Environmental and Health Assessment of Chemical Substances in Artificial Turf. Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency, 2008.
- 10) Kawakami T., Isama K., Matsuoka A.: Analysis of phthalic acid diesters, monoester, and other plasticizers in polyvinyl chloride household products in Japan, J. Environ. Sci. Health, 46, 855-864, 2011.
- 11) RIVM: Evaluation of health risks of playing sports on synthetic turf pitches with rubber granulate, RIVM Report 2017-0016, http://www.rivm.nl/mwg-internal/de5fs23hu73ds/progress?id=ZXV2YkIgN-w6FQg5uMv1zyu3Rw7Zleoj_0eg98SfQvI,&dl
- 12) Plesser T, Lund O.: Potential health and environmental effects linked to artificial turf systems-final report. Norwegian Building Research Institute, Trondheim, Norway, Project #O- 10820, 2004.
- 13) Li X., Berger W., Musante C., Mattina M.I.: Characterization of substances released from crumb rubber material used on artificial turf fields, Chemosphere, 80, 279-285, 2010.
- 14) Avagyan R., Sadiktsis I., Thorsén G., Östman C., Westerholm R.: Determination of benzothiazole and benzotriazole derivatives in tire and clothing textile samples by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A., 1307, 119-125, 2013.
- 15) Celeiro M., Lamas J.P., Garcia-Jares C., Dagnac T., Ramos L., Llompart M.: Investigation of PAH and other hazardous contaminant occurrence in recycled tyre rubber surfaces. Case-study: restaurant playground in an indoor shopping centre, Int. J. Environ. Anal. Chem., 94, 1264-1271, 2014.
- 16) Llompart M., Sanchez-Prado L., Lamas J.P., Garcia-Jares C., Roca E., Dagnac T.: Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers, Chemosphere, 90, 423-431, 2013.
- 17) 鹿庭正昭・小嶋茂雄・中村晃忠・関東裕美・伊藤正俊・石原勝: 家庭用品による接触皮膚炎の原因化学物質の追求 (第2報) 市販ゴム手袋中の老化防止剤の分析およびパッチテスト濃度, 衛生化学, 30, 126-137, 1984.
- 18) 鹿庭正昭・五十嵐良明・小嶋茂雄・中村晃忠・関東裕美・伊藤正俊・石原勝: 家庭用品による接触皮膚炎の原因化学物質の追求 (第4報) 市販ゴム製品中のメルカプトベンゾチアゾール系加硫促進剤の分析およびパッチテスト陽性率, 衛生化学, 33, 140-148, 1987.
- 19) 伊佐間和郎・鹿庭正昭・中村晃忠: ゴム製品中の 2-Mercaptobenzimidazole 系老化防止剤の分析, 衛生化学, 99-106, 1998.
- 20) European Chemical Agency (ECHA): Annex XV report an evaluation of the possible health risks of recycled rubber granules used as infill in synthetic turf sports fields. https://echa.europa.eu/documents/10162/13563/annex-xv_report_rubber_granules_en.pdf/dbcb4ee6-1c65-af35-7a18-f6ac1ac29fe4

表1. ターゲット分析で対象とした化合物

用途 ^a	分類 ^a	化合物名	略称	CASRN ^b	試験入手先 ^c	
加硫促進剤	チアゾール系	2-メルカプトベンゾチアゾール	MBT	149-30-4	TCI	
		2-(モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール	MDS	95-32-9	TCI	
	スルフェンアミド系	N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	TBBS	95-31-8	Wako	
		N-オキシジエチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	MBSS	102-77-2	TCI	
		N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	CBS	95-33-0	TCI	
		N,N-ジシクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	DCBS	4979-32-2	Wako	
		ベンゾチアゾール	BTZ	95-16-9	TCI	
		2-ベンゾチアゾロン	BZL	934-34-9	TCI	
	老化防止剤	アミド系分解物	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	2-MTBT	615-22-5	TCI
			1,3-ジフェニルguanidine	DPG	102-06-7	TCI
グアニジン系		Di- <i>o</i> -tolylguanidine	DOTG	97-39-2	TCI	
		6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,4-trimethylquinoline	ETMQ	91-53-2	AK	
アミンケトン系およびその分解物		1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	TMQ	147-47-7	Scbt	
		N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	IPPD	101-72-4	TCI	
芳香族アミン系およびその分解物		チオジフェニルアミン	TDPA	92-84-2	TCI	
		N-フェニル-1-ナフチルアミン	PAN	90-30-2	TCI	
		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	6PPD	793-24-8	TCI	
		N-(1-メチルヘptyル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	8PPD	15233-47-3	TCI	
	N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	DPPD	74-31-7	TCI		
	4,4'-ジオクチルフェニレンジアミン	ODPA	101-67-7	AK		
	N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン	DNPD	93-46-9	TCI		
	4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	DCD	10081-67-1	TCI		
	ジフェニルアミン	DPA	122-39-4	TCI		
	フェノール系およびその分解物	2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)	o-MBP14	119-47-1	TCI	
2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)		o-MBP24	88-24-4	TCI		
4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)		p-BBP14	85-60-9	TCI		
4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)		p-TBP14	96-69-5	TCI		
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール		BHT	128-37-0	TCI		
4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルアニソール		BHA	121-00-6	TCI		
2-メルカプトベンゾimidazole		MBI	583-39-1	TCI		
2-Mercaptomethylbenzimidazole		MIMBI	53988-10-6	Alinda		
Acetophenone		AP	98-86-2	TCI		
4-tert-Octylphenol		4-t-OP	140-66-9	TCI		
架橋剤分解物	アセトフェノン	Phthalimide	PI	85-41-6	TCI	
		N-(Cyclohexylthio)phthalimide	CIP	17796-82-6	TCI	
	スクリーチ防止剤および素線促進剤	2,2'-Dibenzamido(diphenyl) disulfide	DTBBA	135-57-9	TCI	

^a コム用語辞典第3版³⁾に基づいた

^b Chemical abstract service registry number

^c TCI: Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Wako: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., AK: AK Scientific Inc., Scbt: Santa Cruz Biotechnology, Inc., Alinda: Alinda Chemical Ltd.

表2. ターゲット分析対象化合物のGC-MS条件、検出下限値 (LOD)、検出下限値 (LOQ)、定量下限値 (LOQ) 及び回収率

化合物	保持時間 (min)		定性イオン [m/z]	検出下限値 (LOD) (µg/g) ^a	定量下限値 (LOQ) (µg/g) ^a	回収率 (%) ^b	変動係数 (%)
	定量イオン [m/z]	定性イオン [m/z]					
AP	7.81	105	77	1.4	4.2	94	3.3
BTZ	9.85	135	108	0.60	1.8	99	0.81
BHT	11.45	205	220	0.053	0.16	98	1.7
TMQ	11.53	158	173	0.096	0.29	100	3.3
BHA	11.92	165	137	0.10	0.31	101	2.4
PI	12.46	147	76	0.79	2.4	108	3.6
4-t-OP	12.51	135	107	0.10	0.31	104	1.8
DPA	13.40	169	168	0.075	0.23	98	1.3
2-MTBT	13.45	181	148	0.062	0.19	98	1.2
ETMQ	13.91	202	174	0.11	0.33	101	1.3
TBBS	16.03	182	223	0.064	0.19	101	2.5
IPPD	16.99	211	226	0.047	0.14	101	3.0
TDPA	17.15	199	167	0.12	0.37	101	3.2
PAN	17.53	219	218	0.082	0.25	100	3.3
MBSS	17.64	167	86	0.17	0.52	106	3.4
6PPD	18.23	211	268	0.069	0.21	99	1.6
o-MBp14	18.32	177	161	0.11	0.34	102	2.0
CTP	18.50	179	114	0.49	1.5	94	6.0
o-MBp24	18.66	191	175	0.17	0.53	105	1.7
CBS	18.87	98	167	0.11	0.32	105	3.3
8PPD	19.73	211	296	0.11	0.33	101	2.1
p-BBp14	19.82	339	57	0.031	0.094	107	3.0
p-TBp14	21.12	358	343	0.051	0.16	108	5.3
DPPD	21.53	260	183	0.12	0.36	101	3.4
ODPA	21.83	322	250	0.052	0.16	101	3.8
DCBS	22.83	180	98	0.18	0.53	99	8.3
BTZ-d ₄	9.84		139				
BHT-d ₂₄	11.25		225				
Anth-d ₁₀	14.94		188				
Ch-d ₁₂	19.84		240				

^a 低濃度標準液 (0.02 µg/mL:BTZ及びPIは0.08 µg/mL)を繰り返し3回測定した際の標準偏差の3.3倍をLOD、10倍をLOQとして、実試料換算した値

^b 各化合物20 µgを20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)に添加し、超音波抽出等の所定の操作後に測定した値 (n=3)

表3. ターゲット分析対象化合物のLC-MS/MS条件^a、検出下限値(LOD)、定量下限値(LOQ)及び回収率

化合物	保持時間 (min)	Q1 ^b [m/z]	Q3 ^b [m/z]	DP	CE	CXP	EP	検出下限値 (LOD) (µg/g) ^c	定量下限値 (LOQ) (µg/g) ^c	回収率 (%) ^d	変動係数 (%)
MBI	2.23	151	118	81	35	6	12	0.19	0.56	100	7.4
DPG	2.24	212	195	71	35	12	8	0.099	0.30	100	13
DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087	97	14
MIMBI	2.49	165	107	86	31	6	6	0.097	0.29	93	7.7
BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	85	16
MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	100	6.5
MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	60	10
DTBBA	3.25	457	105	76	53	20	6	0.051	0.16	69	12
DNPD	3.31	361	233	86	47	16	8	0.029	0.088	103	11
DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	98	14
Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15				

^a Positive ion mode, Curtain Gas (20), Collision Gas (12), IonSpray Voltage (5500), Temperature(650), Ion Source Gas 1 (40), Ion Source Gas 2(50), Interface Heater on, DP: Declustering potential, CE: Collision energy, CXP: Collision cell exit potential, EP: Entrance potential

^b Q₁: プリカーサーイオン、Q₃: プロダクトイオン(上段が定量イオン、下段が定性イオン)

^c 低濃度標準液(2 ng/mL)を繰り返し3回測定した際の標準偏差ρの3.3倍をLOD、10倍をLOQとして、実試料換算した値

^d 各化合物20 µgを20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)に添加し、超音波抽出等の所定の操作後に測定した値(n=3)

表4. 乾式篩法による各試料の中心粒径(D₅₀)

試料名	D ₅₀ (μm)						
No.1	1850	No.13	1330	No.25	2210	No.37	1850
No.2	2330	No.14	1670	No.26	2180	No.38	1860
No.3	1460	No.15	1670	No.27	2180	No.39	1310
No.4	1610	No.16	1900	No.28	1430	No.40	1420
No.5	2110	No.17	1240	No.29	1270	No.41	1880
No.6	2510	No.18	1450	No.30	1540	No.42	2080
No.7	2120	No.19	1680	No.31	1310	No.43	1580
No.8	1910	No.20	2160	No.32	932	No.44	1120
No.9	1510	No.21	1870	No.33	1050	No.45	2060
No.10	1890	No.22	1830	No.34	1610	No.46	1850
No.11	1930	No.23	1570	No.35	1350		
No.12	1890	No.24	1630	No.36	1250		

表5. 抽出溶媒の検討^a

化合物	アセトン			アセトン/ジクロロメタン		
	濃度(μg/g)	標準偏差	変動係数(%)	濃度(μg/g)	標準偏差	変動係数(%)
AP	4.4	0.51	12	4.4	0.22	5.0
BTZ	35	2.6	7.6	38	1.1	2.8
TMQ	36	4.7	13	22	2.5	11
4-t-OP	18	1.7	9.4	19	0.62	3.2
DPA	11	0.72	6.4	12	0.85	7.0
IPPD	902	27	3.0	924	69	7.4
6PPD	1185	155	13	1145	81	7.1
ODPA	59	41	70	78	110	141
MDS	7.3	1.7	23	2.6	1.5	58
DCD	7.4	1.5	20	39	56	144
BZL	7.4	0.67	9.1	8.2	0.86	10
MBT	124	14	11	240	29	12

^a 試料No.1について1時間超音波抽出、n=3の全ての試料から検出された化合物の平均値を表示し、各溶媒間で高い値を赤字で示した

表6. 超音波による抽出時間の検討^a

抽出時間 (h)		AP	BTZ	TMQ	4-t-OP	DPA	IPPD	6PPD	ODPA	MDS	DCD	BZL	MBT
05h	平均値 (µg/g)	4.5	34	24	18	13	745	1178	14	2.5	21	8.7	240
	標準偏差	0.19	2.1	1.9	1.8	0.74	62	171	0.047	1.6	23	0.22	25
	変動係数 (%)	4.2	6.2	7.7	9.7	5.9	8.3	15	0.34	62	113	2.5	10
1h	平均値 (µg/g)	4.4	38	22	19	12	924	1145	78	2.6	39	8.2	240
	標準偏差	0.22	1.1	2.5	0.62	0.85	69	81	110	1.5	56	0.86	29
	変動係数 (%)	5.0	2.8	11	3.2	7.0	7.4	7.1	141	58	144	10	12
2h	平均値 (µg/g)	4.6	39	21	21	13	892	1285	74	2.3	46	13	303
	標準偏差	0.23	2.6	3.5	0.58	0.48	56	123	104	0.81	36	2.2	76
	変動係数 (%)	5.1	6.6	17	2.8	3.6	6.2	9.5	140	35	78	17	25
4h	平均値 (µg/g)	4.2	36	17	21	13	882	1163	62	1.4	7.2	14	302
	標準偏差	0.15	1.8	1.2	1.1	0.40	59	127	85	0.26	1.0	1.3	64
	変動係数 (%)	3.5	5.1	6.7	5.0	3.1	6.7	11	136	18	15	9.3	21

^a 試料No.1についてn=3の全ての試料から検出された化合物の平均値を表示し、各抽出時間で一番高い値を赤字で、低い値を青字で示した

表7. 同一製造会社で製造され卸先が異なるゴムチップ(工業用ゴム)中化合物濃度(µg/g)

化合物	No.24-1	No.24-2	No.24-3	No.43-1	No.43-2	No.43-3
AP	n.d. ^a	n.d.	n.d.	19	19	17
BTZ	111	108	114	47	45	46
BHT	2.7	2.5	2.8	13	13	12
TMQ	5.3	4.2	4.1	8.1	6.6	5.9
PI	48	46	51	157	160	156
4-t-OP	n.d.	n.d.	n.d.	1.7	1.7	1.7
DPA	3.1	3.1	3.5	5.9	5.8	5.8
2-MTBT	2.5	2.5	3.1	3.5	4.8	4.7
IPPD	38	26	30	194	178	199
6PPD	8143	8718	7743	1696	1493	1266
8PPD	50	31	81	5646	6317	5792
DPPD	n.d.	n.d.	n.d.	2.0	2.3	2.3
ODPA	82	34	143	8.4	5.8	8.0
MBI	58	50	23	200	185	242
DPG	86	78	84	2.9	3.1	5.1
DOTG	0.44	0.45	39	n.d.	9.4	n.d.
BZL	18	18	20	15	15	13
MBT	865	757	807	417	429	437
MDS	0.36	0.49	0.16	7.7	8.6	6.6
DCD	7.9	6.1	3.4	534	506	593

^a n.d.: 不検出

表8. ターゲット分析により試料から検出された化合物とその濃度及び検出頻度^a

化合物	濃度(μg/g)				検出頻度 (%)		
	最小値	最大値	平均値	中央値			
加硫促進剤およびその分解物	MBT	1.6	1994	216	33	93	
	MDS	0.16	8.6	3.2	2.8	15	
	TBSS	4.0	12	8.3	8.6	8.7	
	チアゾール系およびスル フェンアミド系	CBS	4.4	7.6	6.0	5.7	4.3
	DCBS	0.87	7.4	2.1	1.8	53	
	BTZ	13	152	85	94	89	
	BZL	t.r. ^b	80	38	39	93	
	2-MTBT	0.93	15	3.5	2.4	59	
	グアニジン系	DPG	t.r	208	22	4.0	74
	DOTG	0.097	39	5.2	0.27	11	
老化防止剤およびその分解物	アミン-ケトン系	TMQ	4.1	75	23	20	80
	ETMQ	1.3	1.8	1.6	1.6	4.3	
	芳香族アミン系	IPPD	26	1480	624	617	17
		TDPA	10	11	10	10	2.2
		6PPD	28	8718	1459	1266	80
		8PPD	31	6317	3366	5022	7.2
		DPPD	0.63	83	5.1	1.3	52
		ODPA	0.24	181	7.5	2.6	80
		DCD	0.29	593	47	4.1	29
		DPA	0.91	276	15	1.4	80
フェノール系	o-MBp14	0.78	48	10	7.4	59	
BHT	0.18	309	14	2.5	96		
ベンズイミダゾール系	MBI	1.9	286	129	105	10	
スコーチ防止剤 および架橋剤等の 分解物	AP	tr	19	10	6.9	11	
	4-t-OP	1.7	41	21	22	70	
	PI	2.5	160	41	41	74	

^a 各製品をn=3で測定しそれぞれを試料としてカウントし(138試料)、不検出はゼロとして扱いカウントせず

^b t.r.:検出下限値以上、定量下限値未満

表10. ノンターゲット分析により同定した化合物

用途	化合物名	略称	CASRN ^a	試薬入手先 ^b	
加硫促進剤等	ジシクロヘキシルアミン	DCyHA	101-83-7	TCI	
	2-フェニルベンゾチアゾール	Ph-BT	883-93-2	TCI	
	N-シクロヘキシル-1,3-ベンゾチアゾール-2-アミン	CyHA-BT	28291-75-0	Scbt	
	エチレンジオウレア	ETU	96-45-7	TCI	
可塑剤等	リン酸トリエチル	TEP	78-40-4	TCI	
	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHP	117-81-7	Kanto	
	イソフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHIP	137-89-3	TCI	
	テレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHTP	6422-86-2	SA	
	フタル酸ジイソノニル	DINP	28553-12-0	Wako	
	ジイソニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート	DINCH	166412-78-8	NIHS	
	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	DEHA	103-23-1	Kanto	
	アゼライン酸(2-エチルヘキシル)	DEHAZ	103-24-2	TCI	
	セバシン酸(2-エチルヘキシル)	DEHSB	122-62-3	TCI	
	セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)	Tinuvin 770	52829-07-9	TCI	
	ポリウレタン由来	MDA	101-77-9	Wako	
	その他	DHDMA	6267-02-3	TCI	
	^a Chemical abstract service registry number				
	^b TCI: Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Scbt: Santa Cruz Biotechnology, Inc., Kanto: Kanto Chemical Co., Inc., SA: Sigma-Aldrich Co. LLC., Wako: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., NIHS: This chemical was distributed from Dr. Y. Haishima (National Institute of Health Sciences)				

表11. ノンターゲット分析により検出した化合物のGC-MS条件、検出下限値 (LOD)、定量下限値 (LOQ) 及び回収率

化合物	保持時間 (min)	定量イオン [m/z]	定性イオン [m/z]	検出下限値 (LOD) ($\mu\text{g/g}$) ^a	定量下限値 (LOQ) ($\mu\text{g/g}$) ^a	回収率 (%) ^b	変動係数 (%)
TEP	7.82	155	99	0.99	3.0	87	4.7
DCyHA	10.10	102	73	2.9	8.7	94	2.8
ETU	13.75	181	138	14	42	91	1.1
DHDMA	15.31	194	195	0.18	0.54	107	2.2
Ph-BT	15.86	211	108	0.26	0.80	92	3.9
DEHA	16.90	129	147	0.42	1.3	91	2.7
CyHA-BT	17.17	150	232	0.45	1.4	81	2.3
MDA	17.23	198	197	0.41	1.2	87	3.8
DEHP	18.07	149	167	1.2	3.6	89	2.4
DEHAZ	18.52	171	112	0.11	0.34	90	1.6
DEHIP	18.67	112	261	0.25	0.77	95	4.0
DEHTP	18.89	112	167	0.32	0.96	104	4.6
DINCH	18-20	155	127	1.4	4.3	100	2.1
DINP	18.5-21	293	149	1.5	4.7	92	6.6
DEHSB	19.03	185	112	0.48	1.5	95	4.1
Tinuvin 770	21.83	124	342	4.5	14	96	3.3
BHT-d ₂₄	10.81	225					
Anth-d ₁₀	14.44	188					
Ch-d ₁₂	19.2	240					

^a 低濃度標準液 (0.04 $\mu\text{g/mL}$:TEP、DCyHA、DINCH、DINP及びTinuvin770は0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、ETUは2 $\mu\text{g/mL}$)を繰り返し3回測定した際の標準偏差 ρ の3.3倍をLOD、10倍をLOQとして、実試料換算した値

^b 各化合物100 μg を20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1 (v/v)に添加し、超音波抽出等の所定の操作後に測定した値 (n=3)

表12. ノンターゲット分析により検出した化合物の濃度及び検出頻度^a

化合物	濃度 ($\mu\text{g/g}$)				検出頻度 (%)	
	最小値	最大値	平均値	中央値		
加硫促進剤等	DCyHA	19	201	97	112	61
	Ph-BT	3.4	38	12	12	70
	CyHA-BT	2.6	29	8.8	6.9	80
	ETU	t.r. ^b	1782	684	61	6.5
可塑剤等	TEP	88	98	94	96	2.2
	DEHP	t.r.	504	36	14	75
	DEHIP	63	63	63	63	0.72
	DEHTP	2395	18579	7364	2580	6.5
	DINP	79	14251	6311	663	9.4
	DINCH	5791	6306	6125	6279	2.2
	DEHA	1.3	322	45	21	28
	DEHAZ	208	458	324	306	2.2
	DEHSB	5.3	1215	259	64	8.7
光安定剤	Tinuvin 770	2465	2809	2627	2608	2.2
ポリウレタン由来	MDA	13	34	19	18	15
その他	DHDMA	1.3	122	28	11	20

^a 各製品をn=3で測定しそれぞれを試料としてカウントし(138試料)、不検出はゼロとして扱いカウントせず

^b t.r.:検出下限値以上、定量下限値未満

表13. ノンターゲット分析により検出された化合物の試料種別濃度及びその検出頻度^a

	加硫促進剤等														可塑剤等						ポリウレタン由来		その他
	DCyHA	Ph-BT	CyHA-BT	ETU	TEP	DEHP	DEHIP	DEHTP	DINP	DINCH	DEHA	DEHAZ	DEHSB	Tinuvin 770	MDA	DHDMA							
廃タイヤ 24製品 72試料	最小	19	5.1	4.7	88	4.7	4.7	2407	5791	21					16	1.3							
	最大	201	20	29	98	67	2517		6306	44					20	2.2							
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	101	12	9.9	94	13	2454		6125	32					18	1.8							
	中央値	123	13	7.1	96	11	2437		6279	33					18	1.7							
	検出数	72	72	72	3	72	3	3	3	12					9	9							
	検出頻度(%)	100	100	100	4.2	100	4.2	4.2	4.2	17					13	13							
工業用ゴム 10製品 30試料	最小	41	3.4	2.6	t.r. ^b	t.r.	63	2395	79	1.3	208	5.3			13	1.8							
	最大	61	38	16	1782	504	63	18579	14251	88	458	1215			34	122							
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	49	12	7.1	684	103	63	9820	6311	18	324	259			22	42							
	中央値	47	7	5.8	61	54	63	9138	663	12	306	64			19	21							
	検出数	6	18	30	9	22	1	6	13	24	3	12			9	18							
	検出頻度(%)	20	60	100	30	73	3.3	20	43	80	10	40			30	60							
混合・不明 3製品 9試料	最小	64	12	3.7		8.4																	
	最大	116	17	8.1		179																	
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	89	14	6.4		61																	
	中央値	89	15	7.0		11																	
	検出数	6	6	9		9																	
	検出頻度(%)	67	67	100		100																	
EPDMのみ 5製品 15試料	最小													2465									
	最大													2809									
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)													2627									
	中央値													2608									
	検出数													3									
	検出頻度(%)													20									
TPEのみ 4製品 12試料	最小									309													
	最大									322													
	平均値 ($\mu\text{g/g}$)									315													
	中央値									313													
	検出数									3													
	検出頻度(%)									25													

^a 各製品をn=3で測定しており試料数は製品×3とし、不検出はゼロとして扱いカウントせず

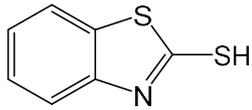
^b t.r.:検出下限値以上、定量下限値未満

表14. 既報で検出されている化合物との比較

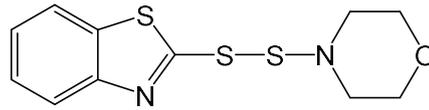
略称	コムチップ類				ゴム製床用パネル ^a				家庭用ゴム製品等					
	本研究		RIVM(2016) ⁽¹⁾		Plessner and Nilsson et al. (2008) ⁽⁹⁾		Li et al. (2010) ⁽⁸⁾		Celeiro et al. (2014) ⁽⁵⁾		Limopart et al. (2013) ⁽⁶⁾		鹿庭ら(1987) ⁽¹⁶⁾	伊佐間ら(1998) ⁽¹⁹⁾
	濃度範囲	中央値	中央値	最大値	Lund (2014) ⁽²⁾	(2008) ⁽⁹⁾	古タイヤ	新品タイヤ	Avagyan et al. (2013) ⁽⁴⁾	設置前	設置後	家庭用ゴム手袋	医療機器・靴類	ゴム長靴
MBT	1.6-1994	33	2.6	7.6				12.3		72-396		27.7-1190		
CBS	4.4-7.6	5.7	<0.02	0.04										
BTZ	13-152	94	2.7	6.3		13-78	48	10	26	19.6-158	0.47-39.9			
BZL	tr. ^b -80	39	1.6	13.8										
2-MTBT	0.93-15	2.4						0.46						
IPPD	26-1480	617									117			
6PPD	28-8718	1266				65-1039								
o-MBp14	0.78-48	7.4									244-6810			
BHT	0.18-309	2.5				10-124	0.36	11	11	0.74-39.1	0.11-23.9			
MBI	1.9-286	105												11.5-67.7
4-t-OP	1.7-41	22	4.8	22.4	19.6-33.7		48	5.4						
CyHA-BT	2.6-29	6.9	1.5	3.9										
DEHP	tr.-504	14	7.6	27.2	21-29	52-62			4563	22.4-1205	3.95-63.8	937-4220		
DINP	79-14251	663	35	61	57-58						16.0-20615			
DEHA	1.3-322	21	0.3	1.1					140	7.74-19.3				

^aCeleiro et al は屋内施設のパネルを分析し、表に記載されているのは最大値

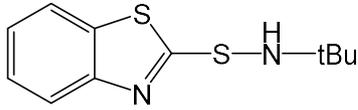
^btr.:検出下限値以上、定量下限値未満



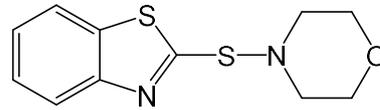
メルカプトベンゾチアゾール (MBT)



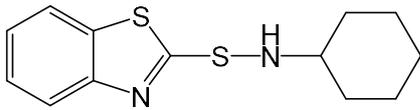
2-(モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール(MDS)



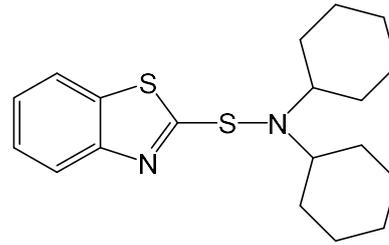
N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (TBBS)



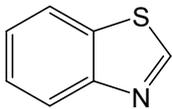
N-オキシジエチレンベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (MBSS)



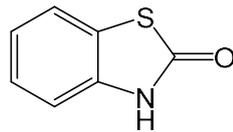
N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (CBS)



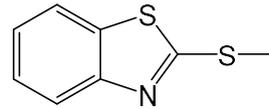
N-ジシクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (DCBS)



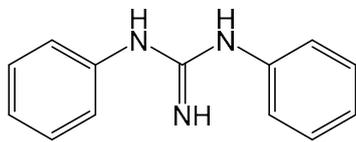
ベンゾチアゾール(BTZ)



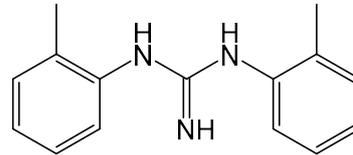
2-ベンゾチアゾロン(BZL)



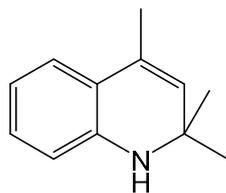
2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール(2-MTBT)



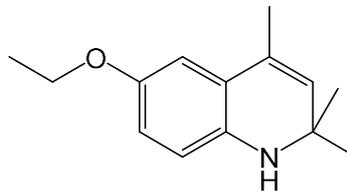
1,3-ジフェニルグアニジン (DPG)



ジ-*o*-トリルグアニジン (DOTG)



1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン (TMQ)



6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン(ETMQ)

図 1. ターゲット分析で対象とした化合物の化学構造式

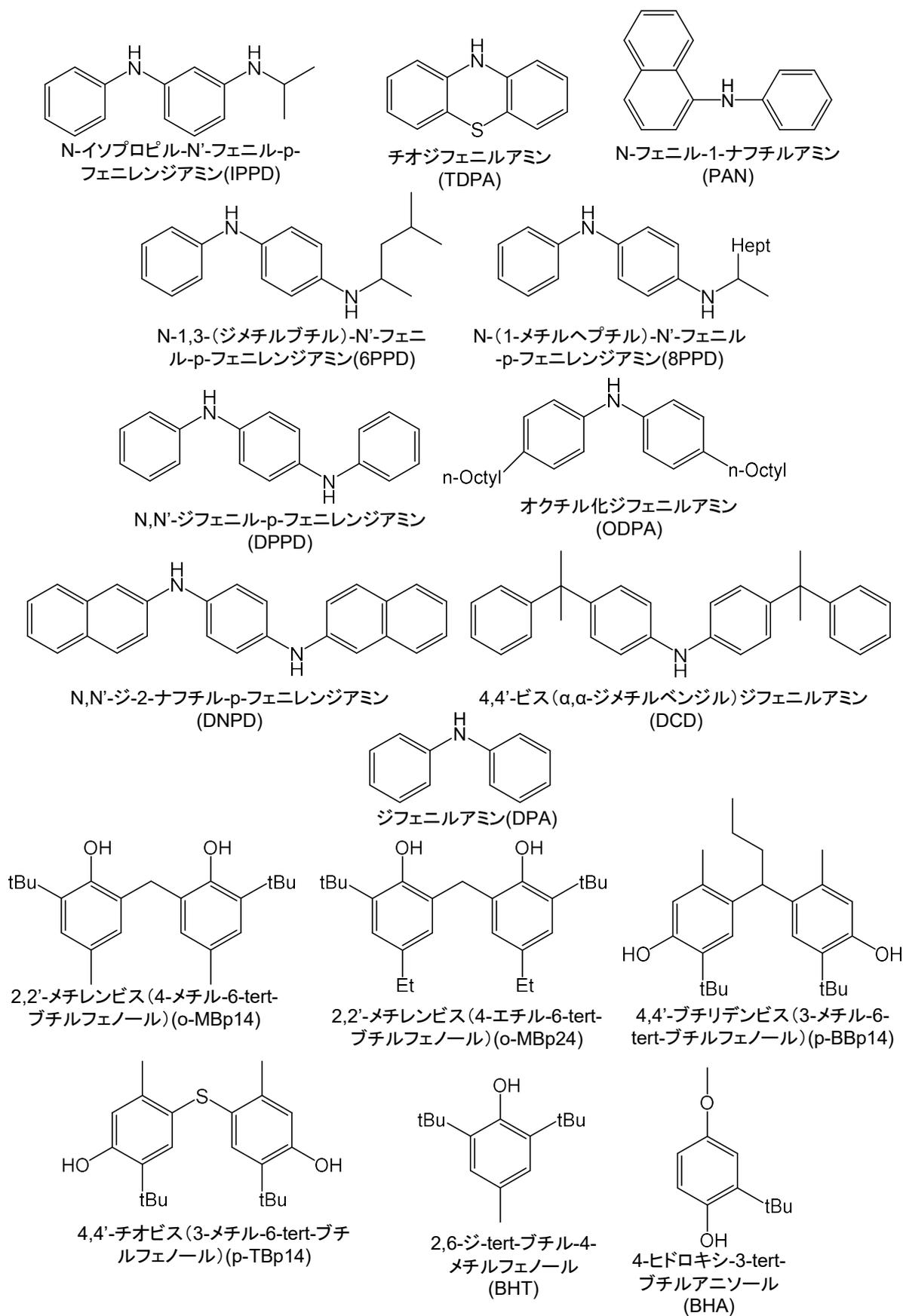


図1. ターゲット分析で対象とした化合物の化学構造式 (続き)

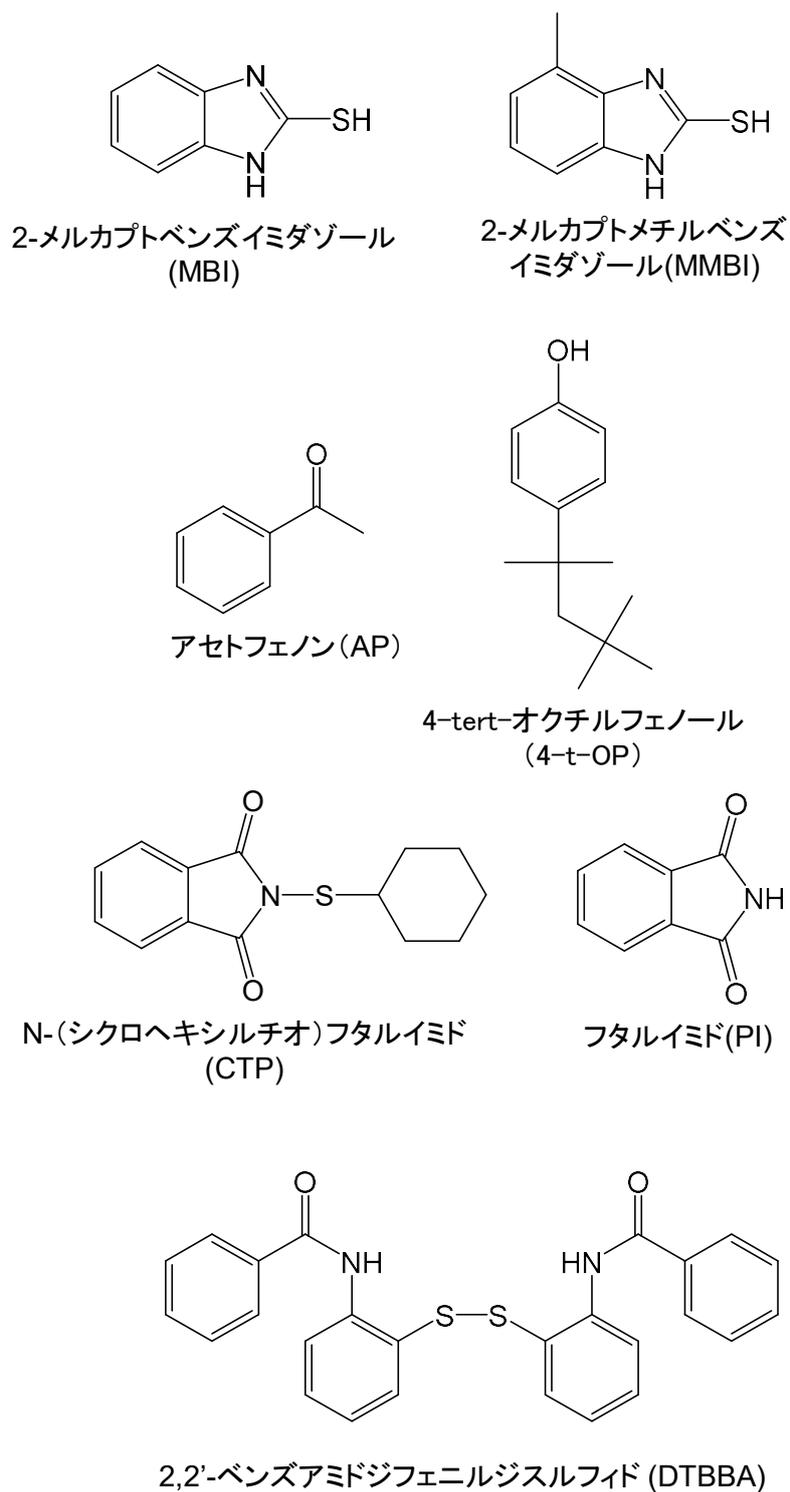


図1. ターゲット分析で対象とした化合物の化学構造式 (続き)

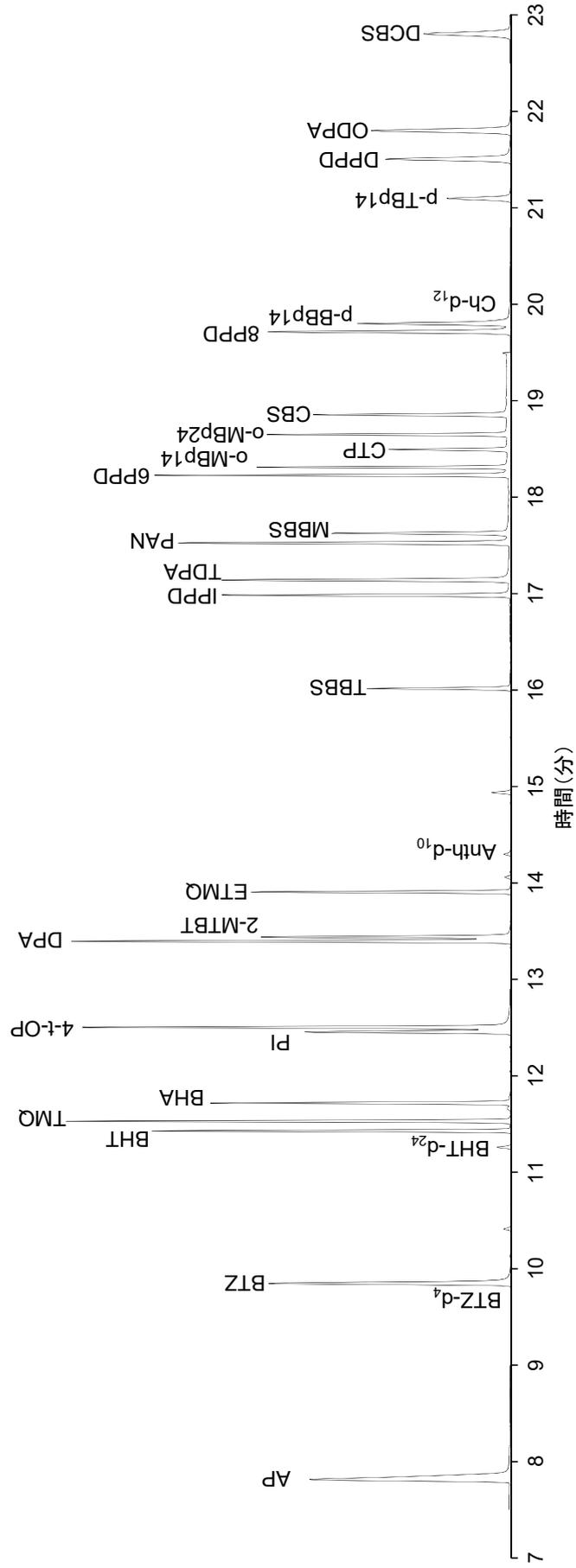


図2. 各物質のGC-MSのトータルイオンクロマトグラム(1 µg/mL)

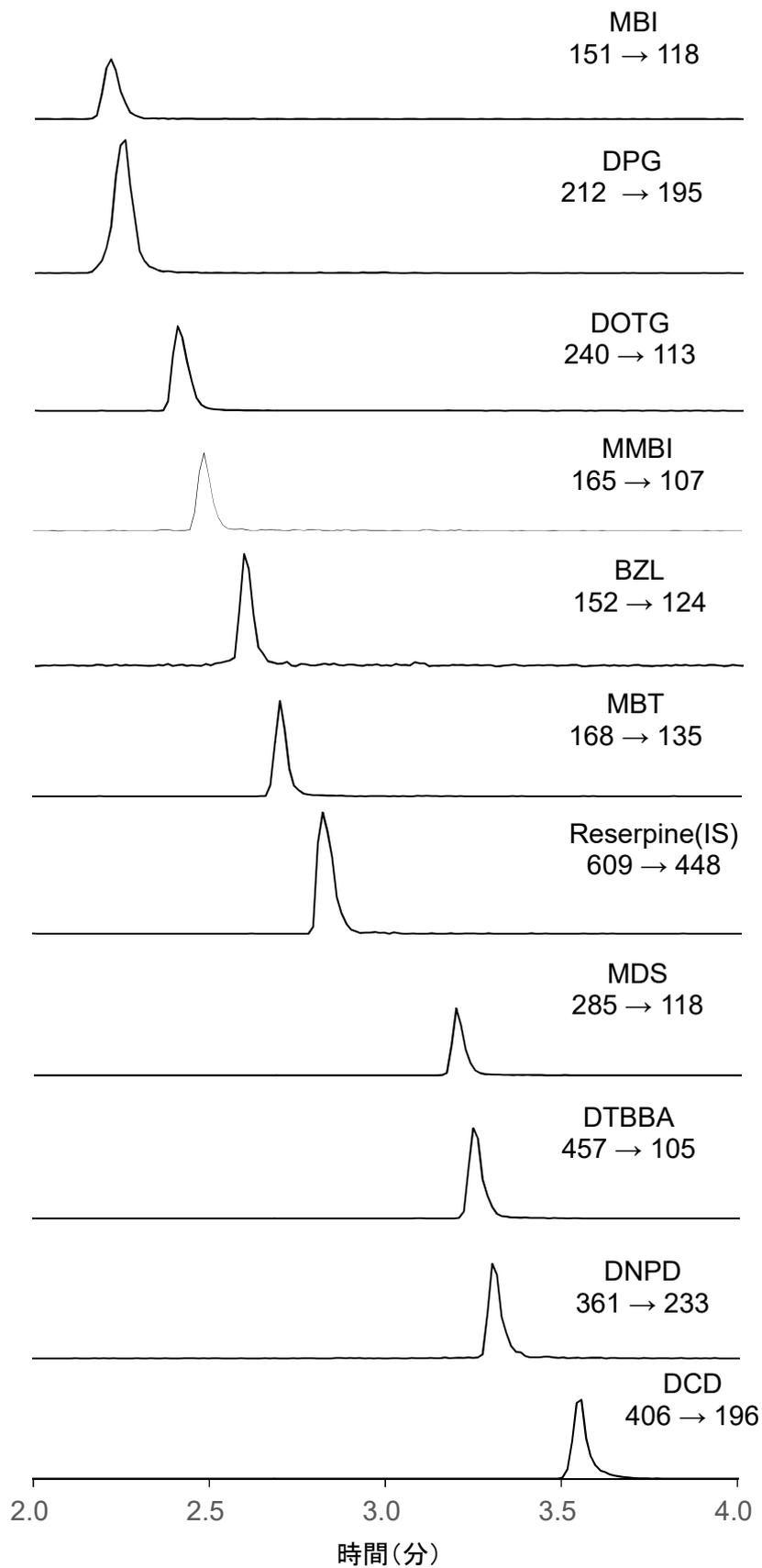


図3. 各物質のLC-MS/MS マスクロマトグラム (20 ng/mL)

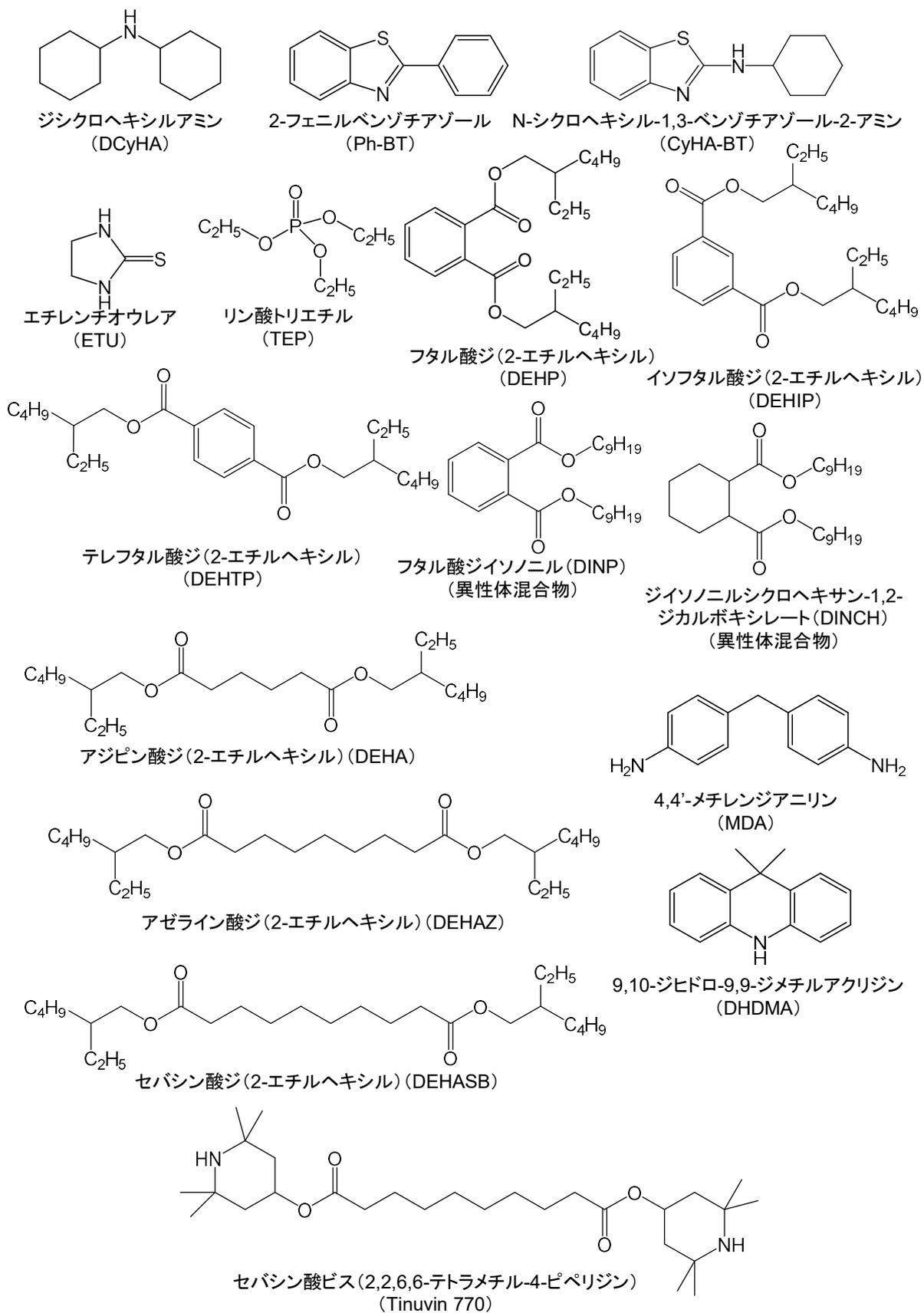


図 4. ノンターゲット分析で同定した化合物の化学構造式