

人工芝グラウンド用ゴムチップに含まれる揮発性有機化合物の分析

研究分担者 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

研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 研究助手

研究要旨

本邦においては、タイヤや工業用ゴムの組成について公表されている製品もあるが、人工芝グラウンド用ゴムチップ製品の成分分析に関する情報は皆無である。そこで本研究では、人工芝グラウンド用ゴムチップの健康影響評価に資する科学的エビデンスを集積することを目的とし、人工芝グラウンド用ゴムチップ製品から放散される揮発性有機化合物（VOCs）について、汎用性・利便性の高い新規分析方法を構築し、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を用いた定量分析を行った。ゴムチップ全 46 製品について成分分析を行った結果、主要な化学物質としてベンゾチアゾール（BTZ）、メチルイソブチルケトン（MIBK）が検出された。他方、国際がん研究機関により、ヒトに対する発がん性（白血病及びリンパ腫）についてエビデンスが十分な物質に分類されるベンゼンについては、いずれの製品においても定量下限未満であった。測定対象としたゴムチップ 46 製品は、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）の種類のごみチップを入手しており、本邦において流通する人工芝グラウンド用ゴムチップ製品を網羅し、それらに含まれる成分の実態が把握できたと考えられる。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。

A. 研究目的

米国では 2014 年から、人工芝グラウンドで競技するサッカー選手が血液性のがんを発症するという報道がされていた。これを受け、2016 年 2 月に米国環境保護局（EPA）は消費者製品安全委員会（CPSC）や米国疾病予防管理センター（CDC）等と連携して、がん発症の原因と疑われている人工芝グラウンドの弾性充填剤として使用される廃タイヤからリサイクルされたゴムチップについて、その安全性調査を開始すると発表した。わが国においても、ゴムチップを使用した人

工芝グラウンドが拡大しており、サッカー場等の競技場にだけでなく、子供が利用する学校のグラウンドや公園等にも使用されている。しかし、健康影響評価に必要なゴムチップの成分やそれらの毒性に関する情報は不足しており、国民の健康を守る上で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に対応するための情報収集として、ゴムチップから放散されて吸入する可能性のある化合物に着目し、揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）、すなわち沸点の範囲が 50

～100℃から 240～260℃にある化学物質 (WHO's official classification, 1989) を対象とした成分分析を行った。

B. 研究方法

人工芝グラウンド用ゴムチップ製品および試薬

人工芝グラウンド用ゴムチップ製品は経済産業省の協力を得て、複数の人工芝メーカーから直接入手した。試験に供した製品は 10 社の人工芝メーカーから入手した、組成やゴムチップ製造会社の異なる 46 製品を対象とした (製品の詳細は分担研究報告書「人工芝用ゴムチップ中の重金属類の分析」を参照)。人工芝メーカー間で共通したゴムチップ製造会社の製品があっても、人工芝メーカーごとに別の試料として扱った。

定量には室内空気分析用標準品 SUPELCO 社製 H48 Component Indoor Air Standard および和光純薬工業株式会社製ベンゾチアゾール (和光一級) を使用した。標準溶液の調製および捕集材からの抽出には和光純薬工業株式会社製メタノール 5000 (残留農薬・PCB 試験用) を用いた。

VOCs の捕集

ゴムチップから放散される化合物を捕集する方法として、MonoTrap (ヘッドスペース/MMSE, GL Sciences) を使用した。40 mL 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、約 5 g のゴムチップから放散される化合物を 24 時間吸着させ、メタノール 200 μ L により超音波照射 5 分で抽出した。

VOCs の分析

抽出液はガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS, GCMS-QP2010 (Shimadzu)) に供し、ターゲット分析 (Selected Ion Monitoring, SIM 測定) およびノンターゲット分析 (Scan 測定) を

行った。GC/MS 測定条件を Table 1 に示す。SIM 測定の定量下限値 (0.04 μ g/g) より検量線範囲を 0.04-4 μ g/g とし、範囲を超えた場合は外挿値を算出した。また、Scan 測定により検出したピークは GC/MS (GCMSsolution) 内ライブラリーのシミラリティ検索 (NIST11.lib および FFNSC 1.2.lib) を用い、化合物を同定した。

C. 研究結果および考察

VOCs 捕集方法の選定

製品から放散される VOCs を捕集するサンプリング法に日本工業規格の方法 (JIS 法) があるが、これらは多量の試料を必要とし煩雑で時間がかかるため、網羅的な評価には不適である。また、超小形チャンバーを用いたサンプリング法は、JIS A 1901 の小形チャンバーを用いたサンプリング法と比較すると、定性的および定量的な評価がハイスループットで可能であることから、多種多様な検体から放散する化合物の空気への負荷を網羅的に評価する上で有用である。しかし、予試験の検討から、本研究で対象とするゴムチップは微小な粉粒状物質が含まれているため、不活性ガス通気下においてサンプリングを行う超小形チャンバーの使用は不適であると考えられた。これらのことから、製品から放散される VOCs のサンプリング方法はヘッドスペース/MMSE (Monolithic Material Sorptive Extraction) を用いて構築した。

MMSE は吸着剤の母材に用いられているシリカゲルが連続孔 (スルーポア) を持ったシリカ骨格に細孔 (メソポア) を有することで、多孔性の均一な三次元網目構造 (モノリス構造, 150 m^2/g) となっており、さらにシリカ表面にオクタデシルシリル基を化学結合している。よって、表面積が大きく、通気性および通液性が高くなり、高い捕集能力を発揮する。本手法を用いて、ゴムチップからの放散条件を最適化した。

VOCs 捕集条件の検討

製品から放散される VOCs の捕集条件として、試料量、吸着剤、捕集温度、捕集時間の 4 項目について検討した。

試料量 1 g で捕集した結果、検出ピークが定量下限値付近となったことから、試料の増量が必要であった。また、試料量 10 g では気相体積が十分に確保できなかった。これらの結果から、試料量は 5 g が適当であると考えられた。試料量 5 g に設定すると、Fig. 1 に示すように、各試料体積の違いにより気相の体積と吸着剤までの距離が大きく異なる試料があったが、本研究では 5 g に統一して捕集を行った。約 5 g を精密に秤量した時の全 46 製品の気相体積の比較を Fig. 2 に示す。

吸着剤、捕集温度、捕集時間については、実試料 22 からの VOCs 放散量をもとに最適化した。ディスク型の吸着剤は直径 10 mm、厚さ 1 mm で、シリカ骨格内部に活性炭を含有するものと含有しないもの 2 種類を比較した。捕集温度は US EPA Federal Research Action Plan に倣い、室温を想定した 25°C と屋外での日照射による温度上昇を想定した 60°C とし、捕集時間は 1, 2, 5, 8, 16, 24 時間を比較した。得られた TIC クロマトグラムより、主要な検出化合物であったベンゾチアゾール (BTZ, 保持時間 24.5 分) について、各条件設定において捕集された濃度を比較した。その結果、シリカゲルディスクを用いた 60°C の条件での捕集効率が最も高いことが明らかになった (Fig. 3)。また、捕集時間は長いほど捕集濃度が高いと予想されるが、多検体のスクリーニングをすることを勘案し、捕集時間は 24 時間とした。

以上の検討より、試料量 5 g、吸着剤は活性炭を含有しないシリカゲルディスクで、捕集温度 60°C、捕集時間 24 時間放散するという至適条件を用いて、46 製品の放散実験を行った。

分析対象 44 化合物の定量

定量に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 (Fig. 4)。ただし、本分析条件では *m*-キシレンと *p*-キシレンは分離ができないため、合算値として定量した。また、製品が均一ではないことが予想されることから放散実験は 1 製品当たり 3 回試行した。その結果、分析対象である 44 種の VOCs のうち、28 種がいずれかの製品から検出され、既報で検出報告の多かった BTZ、メチルイソブチルケトン (MIBK)、*n*-トリデカン、*n*-テトラデカンをはじめとする脂肪族炭化水素が高頻度に検出された。46 製品の 3 回試行内での検出頻度を Table 2 に示す。米国ではゴムチップが使用されている人工芝グラウンドでプレイするサッカー選手が血液性のがんを発症すると報道されているため、ベンゼンの放散も疑われたが、ベンゼンはいずれの製品からも定量下限未満 (ND; < 0.04 µg/g) となった。

検出された 28 種の定量結果から ND となったデータを除き、VOCs それぞれの検出濃度の最大値、最小値、中央値、平均値、46 製品に対する検出頻度および検出率、46 製品の 3 回試行すなわち 138 試行に対する検出頻度および検出率を Table 3 に示す。BTZ および MIBK は 138 試行の 93% および 84% といずれも 80% (110 試行) 以上で検出された。検出率の高い BTZ と MIBK については全検出データの散布図を Fig. 5 (a) に示す。BTZ は加硫促進剤や酸化防止剤としてゴムに添加されており、MIBK は有機溶剤で塗料や接着剤の成分として使用されている (各構造式 Fig. 5 (b))。BTZ および MIBK とともに最高濃度で検出された製品は廃タイヤ由来の No. 31 であった (Table 4)。

46 製品を由来から、廃タイヤ 24 製品、工業用ゴム 10 製品、専用合成ゴム (EPDM) 5 製品、専用熱可塑性エラストマー (TPE) 4 製品に分類し、由来の違いによる検出濃度の比較を行った (Fig. 6)。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

以外は由来による検出濃度の差は認められなかった。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は比較的廃タイヤからの方が検出濃度が高いという傾向がみられた。

次に、46 製品を表面の色で黒、緑、ベージュ/茶に分類し、色の違いによる検出濃度の比較を行った (Fig. 7)。黒は緑やベージュ/茶と比較すると検出濃度が高い傾向が見られ、特に MIBK については傾向が顕著であった。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 VOCs 放散量が減少していると考えられた。

製品から放散された化合物の定性

各製品から放散された総揮発性有機化合物 (TVOC) の構成成分について、シミラリティ検索による定性分析を行った。ピーク面積の大きい順にシミラリティ検索を行い、結果が Unknown と同定されたピークは除外し、上位 20 のピークまで検索を実施した。その結果、46 製品中最も高頻度に検出されたのは MIBK で、MIBK と BTZ は 46 製品の 72% および 70% といずれも 70% 以上の製品で検出された (Table 5)。その他、加硫促進剤や酸化反応の活性化剤等の化合物が検出された。

諸外国等の研究成果との比較

人工芝ゴムチップの安全性に関する評価について、EPA が 2016 年 12 月 30 日に公表した status report¹⁾ にはゴムチップの新しい成分分析の研究結果は含まれていなかったが、EPA のプロトコルで分析対象としている VOCs の化合物リストおよび status report で紹介されている既報²⁻¹⁵⁾ における BTZ の定量結果に本研究との大きな違いは見られなかった (Table 6)。また、オランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) の報告書¹⁶⁾ におけるフィールド平均濃度は、中央値が 2.7 mg/kg (乾燥重量)、90 パーセンタイル

が 5.7 mg/kg (乾燥重量)、最大値が 6.3 mg/kg (乾燥重量) であり、本研究とほぼ同等の中央値を示していた。

MIBK については、Nilsson らのグループにより、人工芝用弾性充填剤に含まれる濃度が 0.5-12 µg/g であると報告¹¹⁾ され、本研究との大きな違いは見られなかった。

RIVM は、ゴムチップ中に含まれる発がん性 (特に白血病及びリンパ腫) との関連がある化合物としてベンゼン、スチレン、1,3-ブタジエンを例示し、それらがゴムチップサンプル中に検出されなかったと報告しているが、それらの定量下限値については示されていない¹⁶⁾。

国際がん研究機関 (IARC) は、ヒトに対する発がん性 (白血病及びリンパ腫) について、「エビデンスが十分 (sufficient) な物質」と、「エビデンスが限定的 (limited) な物質」とを区別して示している¹⁷⁾。

ベンゼンは「エビデンスが十分な物質」に分類されるが、本研究においてはいずれの製品からも定量下限未満 (ND; < 0.04 µg/g) となった。ゴムチップに関連し「エビデンスが十分な物質」には、ホルムアルデヒド、1,3-ブタジエンが分類される。空気中のアルデヒド類の測定は、試料を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸シリカゲルを充填した捕集管に吸引し、ヒドラゾン誘導体として濃縮・捕集し、アセトニトリルで抽出した後、HPLC 法を用いて測定する方法が一般的である。本研究では広範囲の沸点を有する VOC の一斉分析を目的とし、GC-MS 法を用いたことから、誘導体化して HPLC で測定することが必要とされるホルムアルデヒドを分析対象として扱っていない。また、1,3-ブタジエン (沸点 -4.4°C) については、WHO が示す VOC の定義と一致しないため、本研究では分析対象として扱っていない。

本研究においてスチレンは 0.051~0.082 µg/g の濃度範囲、5.1% の頻度 (7/138 試行) で検出された (Table 3)。スチレンは「エビデンスが限

定的な物質」に分類され、ヒトに対する発がん性データは曝露量が不明確なことや他の物質との複合的な曝露の可能性が否定できないため、IARC はスチレンのヒトに対する発がん性を「不適切(inadequate)」と結論付けている。また、「エビデンスが限定的な物質」には、ジクロロメタン (沸点 40°C) が分類されるが、WHO が示す VOC の定義と一致しないため、本研究では分析対象として扱っていない。

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。

D. 結論

わが国においては、タイヤや工業用ゴムのおおよその組成については公表されている製品もあるが、人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析に関する情報がない。本研究では、ゴムチップから放散されて吸入する可能性のある化合物について、MonoTrap を用いた多検体処理が可能な捕集方法を構築し、健康影響評価に対応するための情報収集を行った。46 製品のゴムチップの成分分析を行った結果、血液性のがんを発症すると報道されていることから疑われたベンゼンは放散が確認されず、BTZ、MIBK が主に検出された。測定対象としたゴムチップ 46 製品は、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(国内シェア 95%以上)の種類のゴムチップを入手しており、わが国で使用されている人工芝グラウンド用ゴムチップのほとんどを網羅し、それらに含まれる成分の実態が把握できたと考えられる。VOCs の経気道的な曝露量を推定するためには気中濃度測定が必須であり、フィールド調査を実施することが必要である。

E. 参考文献

- 1) United States Environmental Protection Agency. (2016). Federal Research Action Plan on Recycled Tire Crumb Used on Playing Fields and Playgrounds. Status Report https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/federal_research_action_plan_on_recycled_tire_crumb_used_on_playing_fields_and_playgrounds_status_report.pdf
- 2) California Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2007). Evaluation of Health Effects of Recycled Waste Tires in Playground and Track Products. (EPA ref. 7) <http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Detail.aspx?PublicationID=1206>.
- 3) Cheng, H; Hu, Y; Reinhard, M. (2014). Environmental and Health Impacts of Artificial Turf: A Review. Environ Sci Technol. 48(4):2114-29. (EPA ref. 12)
- 4) Connecticut Department of Public Health (CDPH). (2010). Human Health Risk Assessment of Artificial Turf Fields Based Upon Results from Five Fields in Connecticut. (EPA ref. 15) http://www.ct.gov/deep/lib/deep/artificial-turf/dph_artificial_turf_report.pdf.
- 5) Connecticut: University of Connecticut Health Center (UCHC). (2010) Artificial Turf Field Investigation in Connecticut Final Report. (EPA ref. 16) http://www.ct.gov/deep/lib/deep/artificial-turf/uchc_artificial_turf_report.pdf.
- 6) Connecticut Agricultural Experiment Station (CAES). (2010) 2009 Study of Crumb Rubber Derived from Recycled Tires, final report. (EPA ref. 17)

- http://www.ct.gov/deep/lib/deep/artificial-turf/caes_artificial_turf_report.pdf.
- 7) Incorvia Mattina, MJ; Isleyen, M; Berger, W; Ozdemir, S. (2007). Examination of Crumb Rubber Produced from Recycled Tires. Department of Analytical Chemistry. The Connecticut Agricultural Research Station, New Haven, CT. (EPA ref. 34)
http://www.ct.gov/caes/lib/caes/documents/publications/fact_sheets/examination-ofcrumbrubberac005.pdf.
 - 8) Kanematsu, M; Hayashi, A; Denison, MS; Young, TM. (2009). Characterization and Potential Environmental Risks of Leachate from Shredded Rubber Mulches. *Chemosphere* 76:952–958. (EPA ref. 36)
 - 9) Llompart, M; Sanchez-Pardo, L; Lamas, J; Garcia-Jares, C; Roca, E. (2013). Hazardous Organic Chemicals in Rubber Recycled Tire Playgrounds and Pavers. *Chemosphere* 90(2):423-31. (EPA ref. 46)
 - 10) Milone and MacBroom, Inc. Evaluation of the Environmental Effects of Synthetic Turf Athletic. (2008). http://www.actglobalsports.com/media/Milone_MacBroom.pdf. (EPA ref. 51)
 - 11) Nilsson, NH; Malmgren-Hansen, B; Thomsen, US. (2008). Mapping Emissions and Environmental and Health Assessment of Chemical Substances in Artificial Turf. Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency. (EPA ref. 54)
<http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2008/978-87-7052-866-5/pdf/978-87-7052-867-2.pdf>.
 - 12) Norwegian Institute of Public Health and the Radium Hospital. (2006). Artificial Turf Pitches: An Assessment of the Health Risks for Football Players. Norwegian Institute of Public Health and the Radium Hospital, Oslo, Norway.
 - 13) New York Department of Environmental Conservation (NYDEC). (2009). An Assessment of Chemical Leaching, Releases to Air and Temperature at Crumb-rubber Infilled Synthetic Turf Fields. (EPA ref. 57)
http://www.dec.ny.gov/docs/materials_minerals_pdf/crumbrubfr.pdf.
 - 14) Sullivan, JP. (2006). An Assessment of Environmental Toxicity and Potential Contamination from Artificial Turf using Shredded or Crumb Rubber. Ardea Consulting: Woodland, CA. p. 1-43. (EPA ref. 71)
 - 15) Celeiro, M. et al. (2014). Investigation of PAH and Other Hazardous Contaminant Occurrence in Recycled Tyre Rubber Surfaces: Case Study: Restaurant Playground in an Indoor Shopping Centre. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 94(12): 1264-1271. (EPA ref. 82)
 - 16) The National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Netherlands (2016). Evaluation of health risks of playing sports on synthetic turf fields with rubber granulate.
<http://www.rivm.nl/mwg-international/de5fs23hu73ds/progress?id=ENwrausUCt9JdWp7XuOVL2vktVT8LRsT6iNJ08j-jCc.&dl>
 - 17) IARC Monographs Programme on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. List of Classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans.
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Table4.pdf>

【VOC の定義】

WHO (1989) Indoor air quality: organic pollutants. EURO Reports and Studies, Vol. 111, Copenhagen, WHO.

F. 健康危険情報

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

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

Table 1 GC/MS 測定条件

(a)

Instrument	Shimadzu GC/MS-QP2010
Column	Rtx-1 (0.32 mm i.d.×60 m, 1.00 mm)
Column temperature	40°C-5°C/min→250°C (3 min)
Carrier gas	Helium
Inlet mode	Split (ratio 20)
Ionization mode	EI
Ionization voltage	70 eV
Ion source temperature	200°C
Interface temperature	250°C
Scan range (<i>m/z</i>)	35-450

(b)

VOC	SIM monitor ion (<i>m/z</i>)	VOC	SIM monitor ion (<i>m/z</i>)
2-Butanone	72	<i>n</i> -Nonane	43
<i>n</i> -Hexane	57	(1S)-(-)- α -Pinene	93
Chloroform	83	3-Ethyltoluene	105
1,2-Dichloroethane	62	4-Ethyltoluene	105
2,4-Dimethylpentane	57	1,3,5-Trimethylbenzene	105
<i>n</i> -Butanol	56	2-Ethyltoluene	105
Benzene	78	(1S)-(-)- β -Pinene	93
1,2-Dichloropropane	63	1,2,4-Trimethylbenzene	105
Bromodichloromethane	83	<i>n</i> -Decane	43
Trichloroethylene	95	1,4-Dichlorobenzene	146
Isooctane	57	1,2,3-Trimethylbenzene	105
<i>n</i> -Heptane	43	(R)-(+)-Limonene	68
Methylisobutylketone	43	Nonanal	57
Toluene	91	<i>n</i> -Undecane	43
Dibromochloromethane	129	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	119
<i>n</i> -Octane	43	Decanal	43
Tetrachloroethylene	166	<i>n</i> -Dodecane	43
Ethylbenzene	91	Benzothiazole	135
<i>m</i> -Xylene	91	<i>n</i> -Tridecane	57
<i>p</i> -Xylene	91	<i>n</i> -Tetradecane	57
Styrene	104	<i>n</i> -Pentadecane	57
<i>o</i> -Xylene	91	<i>n</i> -Hexadecane	57

Table 3 検出した VOC の概要

VOC	Retention time (min)	Concentration ($\mu\text{g/g}$)			Mean	Detection frequency	Detection rate (%)	Detection frequency	Detection rate (%)
		Max	Min	Median					
2-Butanone	4.82	0.22	0.041	0.067	0.079	35 / 46	76	46 / 138	33
<i>n</i> -Butanol	6.30	0.24	0.042	0.090	0.094	29	63	31	22
MIBK	8.30	19	0.064	1.6	2.4	43	93	116	84
Ethylbenzene	12.65	0.12	0.044	0.046	0.053	28	61	30	22
<i>m,p</i> -Xylene	12.94	0.104	0.089	0.091	0.092	33	72	33	24
Styrene	13.57	0.082	0.051	0.080	0.076	6	13	7	5.1
<i>o</i> -Xylene	13.77	0.055	0.048	0.049	0.050	24	52	24	17
(1S)-(-)- α -Pinene	15.66	0.054	0.054	0.054	0.054	1	2.2	1	0.7
3-Ethyltoluene	16.17	0.066	0.057	0.065	0.065	18	39	18	13
4-Ethyltoluene	16.24	0.057	0.056	0.056	0.056	10	22	10	7.2
1,3,5-Trimethylbenzene	16.44	0.064	0.059	0.059	0.060	11	24	12	8.7
2-Ethyltoluene	16.82	0.063	0.062	0.063	0.063	9	20	9	6.5
(1S)-(-)- β -Pinene	17.08	0.25	0.24	0.25	0.25	1	2.2	2	1.4
1,2,4-Trimethylbenzene	17.33	0.091	0.078	0.086	0.086	26	57	27	20
<i>n</i> -Decane	17.75	0.10	0.056	0.077	0.079	29	63	30	22
1,4-Dichlorobenzene	17.79	0.064	0.064	0.064	0.064	1	2.2	1	0.7
1,2,3-Trimethylbenzene	18.31	0.075	0.041	0.073	0.071	15	33	16	12
(R)-(+)-Limonene	18.77	0.11	0.10	0.10	0.10	2	4.3	2	1.4
Nonanal	20.62	0.63	0.072	0.15	0.19	8	17	14	10
<i>n</i> -Undecane	21.07	0.097	0.043	0.081	0.079	32	70	36	26
Decanal	23.85	0.83	0.066	0.24	0.28	9	20	18	13
<i>n</i> -Dodecane	24.20	0.52	0.041	0.094	0.095	42	91	80	58
BTZ	24.50	22	0.080	2.4	3.3	43	93	128	93
<i>n</i> -Tridecane	27.15	0.17	0.045	0.10	0.086	45	98	87	63
<i>n</i> -Tetradecane	29.92	1.7	0.042	0.11	0.14	44	96	96	70
<i>n</i> -Pentadecane	32.52	0.25	0.044	0.12	0.10	43	93	86	62
<i>n</i> -Hexadecane	34.99	0.55	0.042	0.12	0.12	42	91	86	62

Table 4 BTZ および MIBK の各製品における 3 試行の検出濃度

No.	Concentration ($\mu\text{g/g}$)					
	BTZ			MIBK		
1	2.2	0.54	2.4	1.1	0.50	1.1
2	7.5	6.7	6.7		3.9	4.3
3	4.0	1.4	0.75	0.55	0.33	0.18
4	4.5	0.25	0.84	0.90	0.18	0.35
5	3.6	1.1	0.79		0.081	
6	9.7	4.1	2.8	0.80	0.56	0.38
7	3.6	2.4	1.5	1.4	1.7	1.1
8	2.8	2.7	4.2	1.9	3.7	3.4
9	0.76	0.41	0.76	1.6	1.1	1.7
10	0.66	0.33	1.2		0.076	
11	1.7	2.0	1.4		0.078	
12	4.5	1.1	4.0	5.4	3.0	4.6
13	7.3	2.3	1.3	5.8	2.3	1.6
14	4.3	2.6	1.1	3.7	2.5	1.4
15	0.73	2.6	0.43		0.25	0.070
16	11	9.0	3.8		0.078	
17	3.2	1.0	0.82	2.0	0.82	0.68
18	3.1	1.2	0.79	0.096	0.14	0.074
19	7.4	1.2	5.6	5.7	1.8	4.8
20	5.6	8.6	12	4.4	7.0	8.2
21	2.5	5.5	4.1	3.9	5.5	4.7
22	2.0	3.1	7.4	0.66	0.89	1.6
23	1.1	0.85	0.78	0.067	0.15	0.11
24	4.5	1.8	3.8	2.7	1.8	2.7
25						
26						
27						
28	3.1	0.40	0.45	0.52	0.19	0.17
29	3.2	0.42	0.33	0.19	0.12	0.064
30	4.2	1.9	2.4	0.33	0.32	0.34
31	22	1.9	2.7	19	2.9	4.3
32	12	1.4	3.2	4.6	1.2	2.4
33	4.0	1.2	4.4	4.8	2.3	5.7
34	10	0.31	4.6	8.2	0.80	5.6
35	7.0	4.9	4.7	6.9	6.2	6.0
36	5.1	5.7	6.7	4.4	5.0	6.3
37	8.3	0.89	0.93		0.079	
38		0.14	0.080		0.074	
39	0.13	0.25	2.4	0.17	0.25	1.4
40	1.8	0.75	5.7	2.1	1.1	4.8
41	5.3	1.6	0.57	4.1	1.9	1.1
42	7.8	1.8	1.9	5.5	2.2	2.3
43	4.0	0.27	2.8	1.1	0.23	0.83
44	9.1	1.4	0.77	7.9	2.0	1.2
45	7.4	2.4	1.3	5.9	2.7	1.9
46	2.9	2.0	3.4	0.80	0.70	0.95

Blank: below LOQ ($< 0.04 \mu\text{g/g}$)

Table 5 TVOC 構成成分の上位 5 化合物の検出頻度

VOC	Detection frequency	Detection rate (%)
MIBK	33 / 46	72
BTZ	32	70
Dodecamethylcyclohexasiloxane	26	57
Cyclohexanone	25	54
<i>N</i> -(1,1-Dimethylethyl) formamide	18	39
Decamethylcyclopentasiloxane	14	30
Cyclohexanamine	12	26
Butylated hydroxytoluene	5	11
Morpholine	5	11
4-Methyl-2-pentanamine	4	8.7
Tetradecane	4	8.7
Tetramethylthiourea	4	8.7
<i>N</i> -Butyl-1-butanamine	3	6.5
Triethyl phosphate	3	6.5
2-Octanone	2	4.3
α,α -Dimethylbenzenemethanol	2	4.3
<i>N</i> -Cyclohexylcyclohexanamine	2	4.3
<i>N-tert</i> -Butylacetamide	2	4.3
1,5,9-Trimethyl-1,5,9-cyclododecatriene	1	2.2
2-Ethyl-1-hexanol	1	2.2
1,3-Dimethylbutylamine	1	2.2
Octamethylcyclotetrasiloxane	1	2.2
Hexamethylcyclotrisiloxane	1	2.2
2,2-Dimethyldecane	1	2.2
Di- <i>n</i> -butylamine	1	2.2
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	1	2.2
<i>N</i> -Cyclohexylformamide	1	2.2
5-Ethyl-2,2,3-trimethylheptane	1	2.2
<i>n</i> -Butyl methyl ketone	1	2.2
<i>N</i> -Formylmorpholine	1	2.2
3,7-Dimethylnonane	1	2.2
1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	1	2.2
Dimethoxydimethylsilane	1	2.2
Triethylamine	1	2.2
Tetramethylurea	1	2.2

Table 6 EPA の論文レビューによるデータ集計表より抜粋した BTZ の検出事例

No. References	Constituents evaluated	
7 California OEHHA 2007	Gastric digestion	range (µg/L) 320-450
12 Cheng and Reinhard 2014	Potential contaminants that can leach from tires	detected
15 CDPH 2010	4 Outdoor fields Maximum detected	µg/m ³ 1.2
	1 Indoor field Maximum detected	µg/m ³ 14
16 CT (UHC) 2010	ID'd in bulk Head space analysis	detected
	Volatilizing from crumb rubber	detected
17 CAES 2010	Headspace Max conc.	ng/mL 8.67
	Leachate Max conc.	µg/mL 0.27
34 Incorvia <i>et al.</i> 2007	Off-gassing conc.	ng/mL 866.7
	normalized per g of tire	
36 Kanematsu <i>et al.</i> 2009	Identified in extracts	detected
46 Llompert <i>et al.</i> 2013	Playground samples Max conc.	µg/g 39.9
	Paver samples Max conc.	µg/g 158
51 Milone and McBroom 2008	Air samples Max conc.	µg/m ³ 0.39
54 Nilsson <i>et al.</i> 2008	Head space analysis	µg/g 0.1
	Elastic infill Leaching max	µg/L 578
55 Norwegian Institute of Public Health and Radium Hospital 2006	Exposure conc.	µg/m ³ 31.7
57 NYDEC 2009	Leaching results-detected conc. in crumb rubber samples	Average (µg/L) 526
	Leaching in synthetic rainwater	µg/L 215.3
	Highest average from 2 facilities	
71 Sullivan 2006	Contaminants mentioned in Lit Rev as potential leachates or toxicants	detected
82 Celeiro <i>et al.</i> 2014	Max PAH concentration in surface samples	µg/g 26
	Concentration in leachate	ng/mL 18

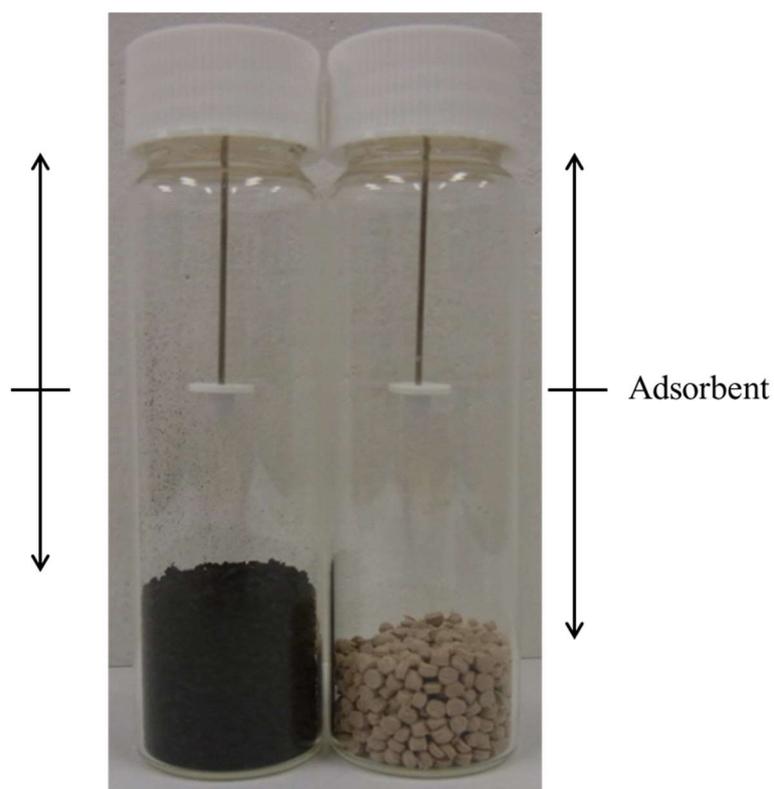


Fig. 1 試料体積の違いによる気相の体積と吸着剤までの距離の比較
(左: 管理番号 33, 右: 27, いずれも試料量 5 g)

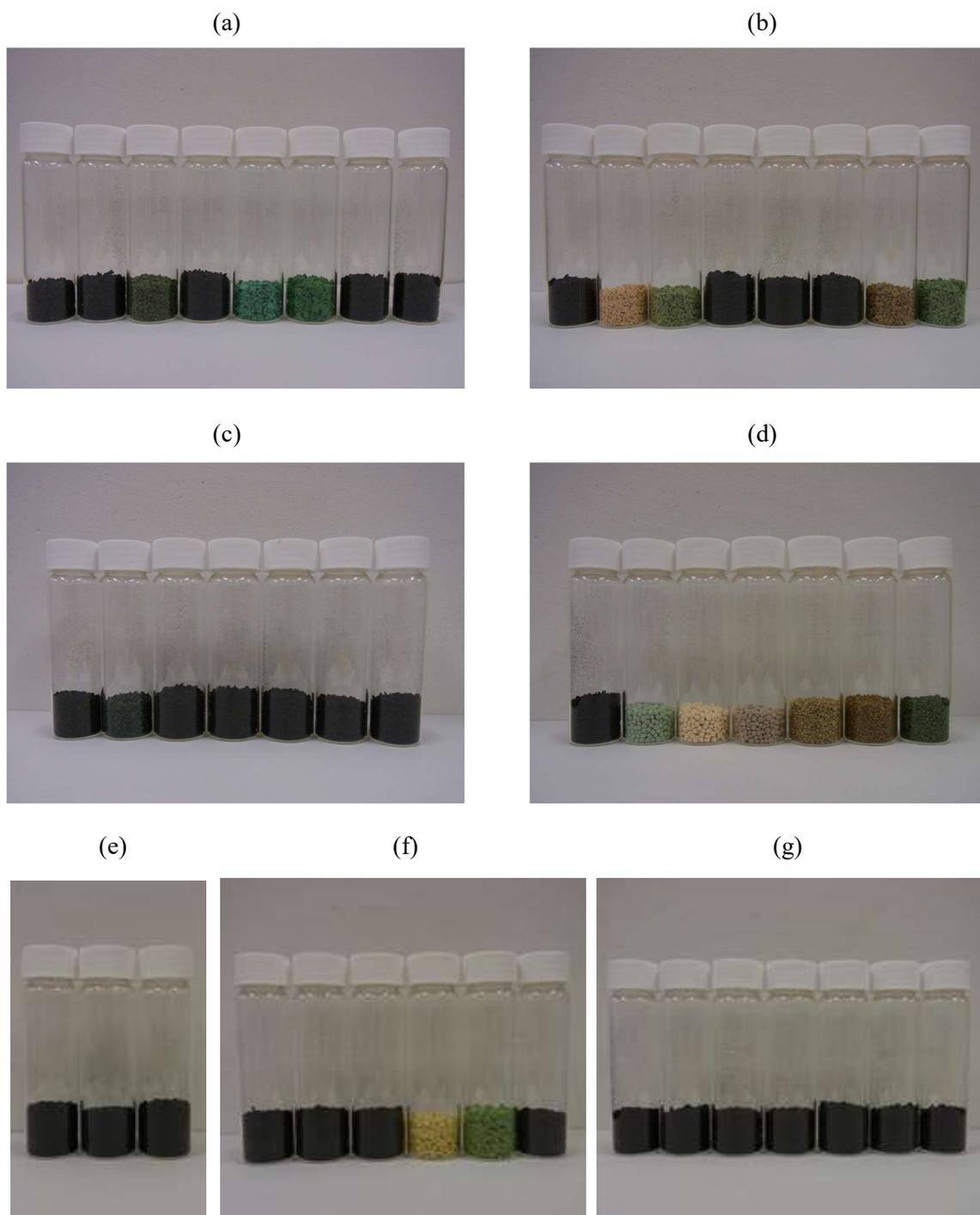


Fig. 2 試料量 5 g における 46 製品の気相体積の比較
 (a) 左から管理番号 1~8, (b) 9~16, (c) 17~23, (d) 24~30, (e) 31~33, (f) 34~39, (g) 40~46

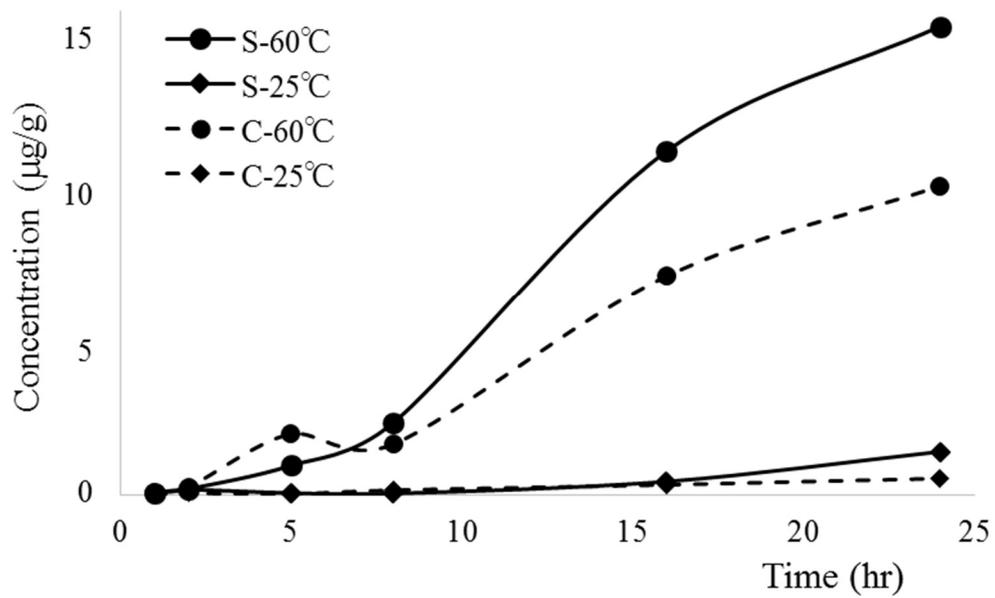


Fig. 3 BTZ による捕集条件の検討

吸着剤 S: シリカゲルディスク、C: 活性炭含有シリカゲルディスク
 捕集温度 25 および 60°C
 捕集時間 1, 2, 5, 8, 16, 24 時間

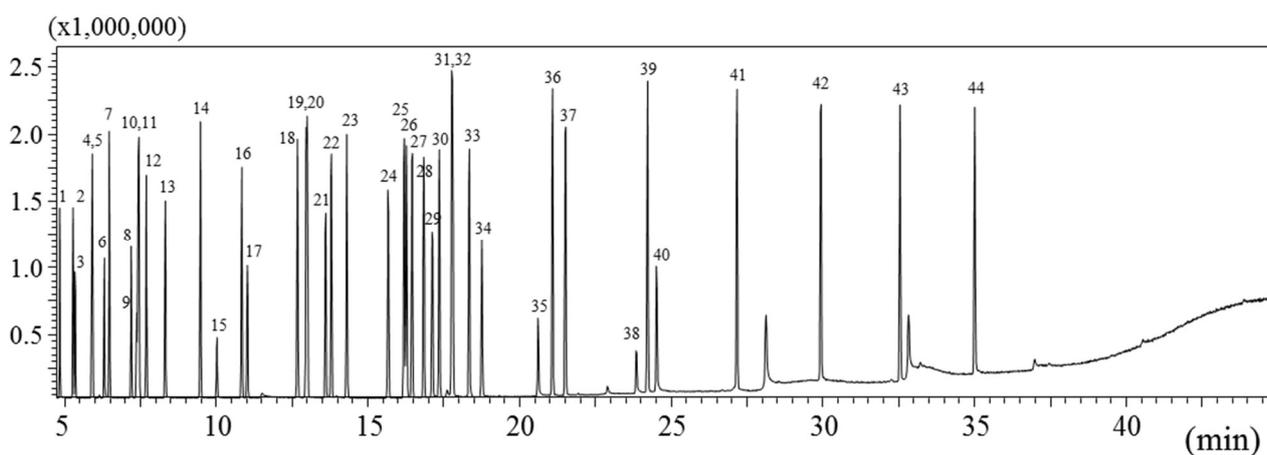
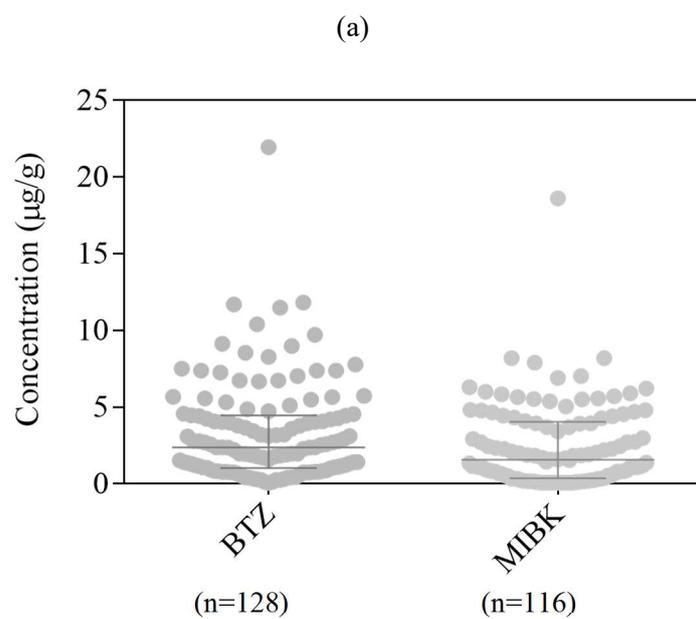
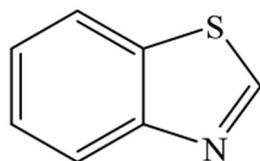


Fig. 4 分析対象 44 種 VOC のクロマトグラム

1; 2-Butanone, 2; *n*-Hexane, 3; Chloroform, 4; 1,2-Dichloroethane, 5; 2,4-Dimethylpentane, 6; *n*-Butanol, 7; Benzene, 8; 1,2-Dichloropropane, 9; Bromodichloromethane, 10; Trichloroethylene, 11; Isooctane, 12; *n*-Heptane, 13; MIBK, 14; Toluene, 15; Dibromochloromethane, 16; *n*-Octane, 17; Tetrachloroethylene, 18; Ethylbenzene, 19; *m*-Xylene, 20; *p*-Xylene, 21; Styrene, 22; *o*-Xylene, 23; *n*-Nonane, 24; (1S)-(-)- α -Pinene, 25; 3-Ethyltoluene, 26; 4-Ethyltoluene, 27; 1,3,5-Trimethylbenzene, 28; 2-Ethyltoluene, 29; (1S)-(-)- β -Pinene, 30; 1,2,4-Trimethylbenzene, 31; *n*-Decane, 32; 1,4-Dichlorobenzene, 33; 1,2,3-Trimethylbenzene, 34; R-(+)-Limonene, 35; Nonanal, 36; *n*-Undecane, 37; 1,2,4,5-Tetramethylbenzene, 38; Decanal, 39; *n*-Dodecane, 40; BTZ, 41; *n*-Tridecane, 42; *n*-Tetradecane, 43; *n*-Pentadecane, 44; *n*-Hexadecane

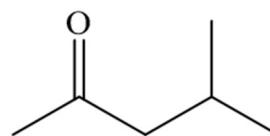


(b)



BTZ

Chemical Formula: $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$
Molecular Weight: 135.18



MIBK

Chemical Formula: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$
Molecular Weight: 100.16

Fig. 5 138 試行で高頻度に検出された BTZ および MIBK
(a) 検出濃度の散布図, (b) BTZ および MIBK の構造式, 分子式, 分子量

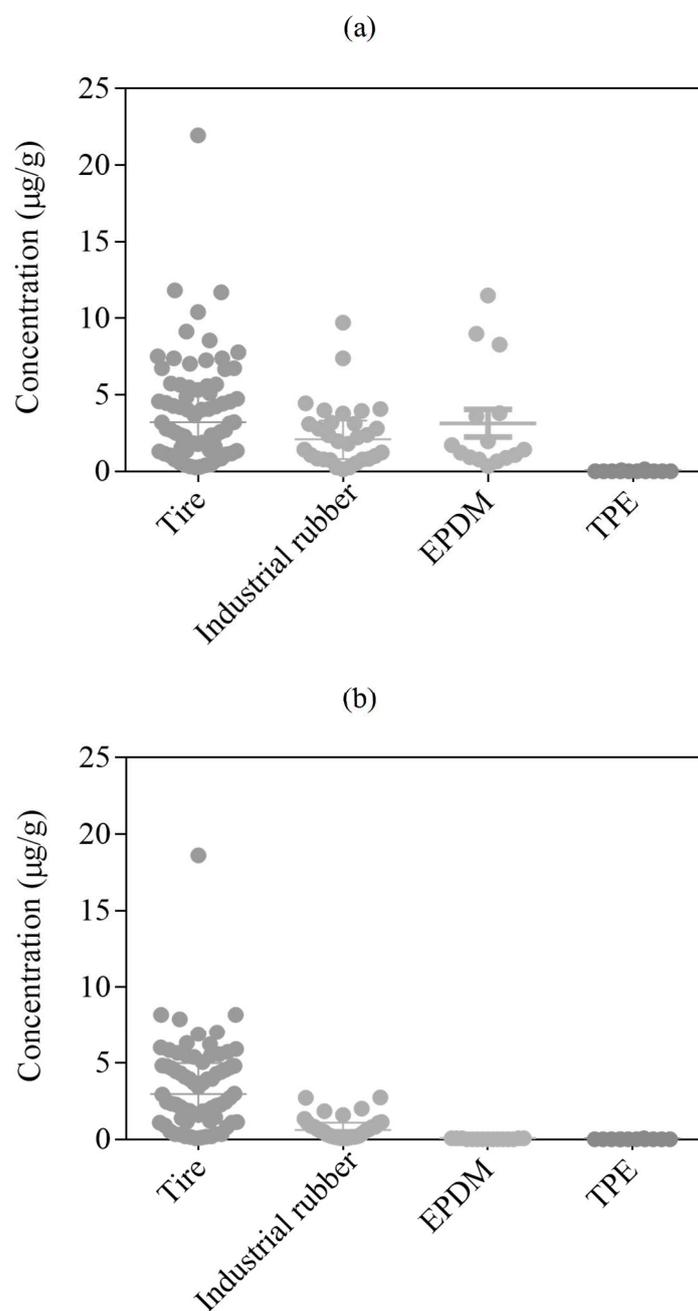


Fig. 6 製品の由来 (廃タイヤ, 工業用ゴム, EPDM, TPE) の違いによる
検出濃度の比較 (a) BTZ, (b) MIBK

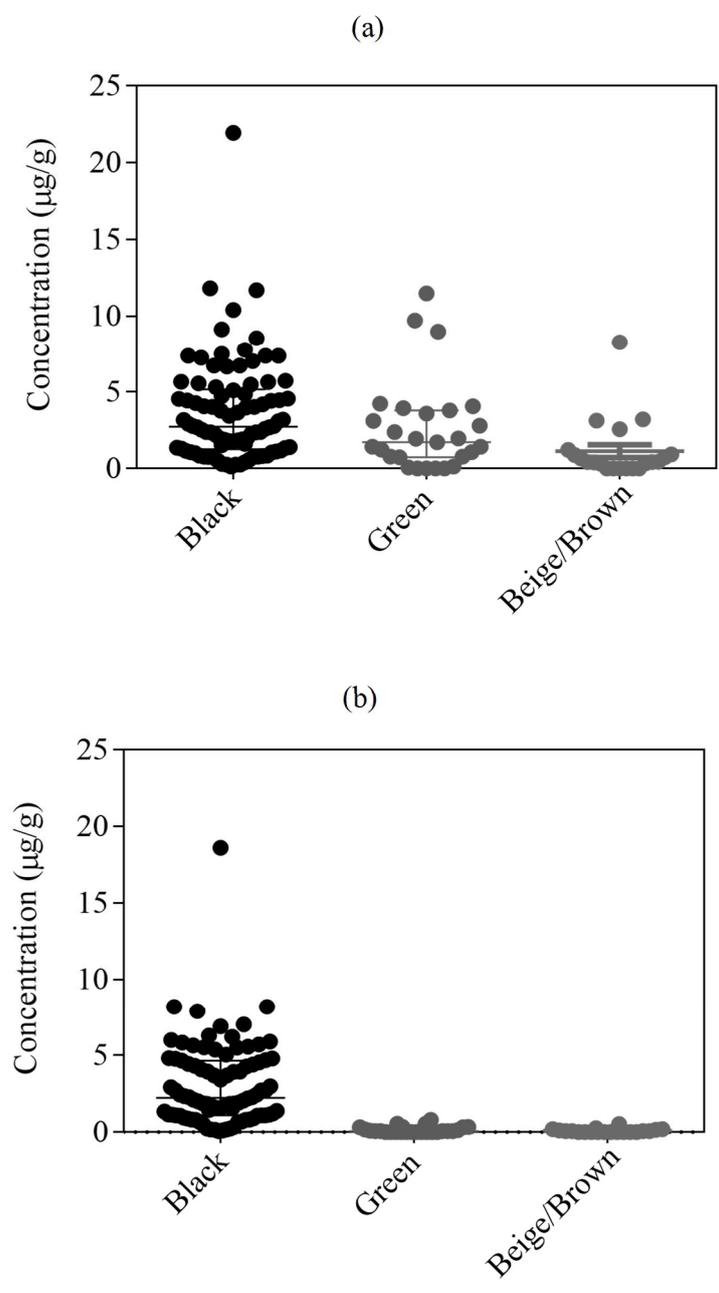


Fig. 7 製品の色 (黒, 緑, ベージュ/茶) の違いによる検出濃度の比較
(a) BTZ, (b) MIBK