

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）
総括研究報告書

人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスク評価に関する研究

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

人工芝グラウンド用ゴムチップ中の化学物質の健康リスクを評価することを目的として、それらの曝露評価に資する測定方法について検討するとともに、耐容一日摂取量等の許容値、曝露シナリオや曝露量の推定方法について情報を得た。

測定対象としたVOCs 53化合物の大気中の測定方法（サンプリング法及び分析法）を構築し、実際の人工芝グラウンドにおいて予備調査した。今回冬季調査したグラウンド内外の各地点でVOCs濃度に大きな差は認められなかった。先行研究で有害金属類が高濃度検出されたゴムチップについて溶出試験を実施したが、その溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。ゴム添加剤等42化合物、並びに多環芳香族炭化水素類（PAHs）及び類縁化合物類32化合物の計74種類の準揮発性有機化合物（SVOCs）を対象化合物として、人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料を分析した。ゴム添加剤等16化合物、PAHs及びその類縁化合物31化合物が検出された。ほとんどの金属類及びSVOCsの濃度はグラウンドの各地点から採取したゴムチップ間及びそれらの混合したもので差がなかった。溶出試験を想定した溶液からのSVOCsの分析法を検討し、ゴム添加剤等ではC18固相カラムを用いた固相抽出、PAHs及びその類縁化合物ではヘキサンによる液々抽出を用いることで、ほとんどの対象化合物について抽出が可能となる方法を開発できた。

「発がん性の懸念あり」と判断された37物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。その結果、31物質について、産業衛生上の許容濃度や反復毒性試験の参照用量等の情報を得た。また、ノルウェー及びオランダで実施された関連研究の報告書を調査し、各国における曝露シナリオや曝露量の推定法の具体的方法について情報を得た。さらに、暫定的に、ゴムチップ中のPAHs 16化合物の濃度を利用し、大人への経皮曝露を想定した曝露量の推定と発がんリスク評価を実施した。ピレン以外のPAHsの曝露推定量はノルウェーによるPAHsの経皮推定曝露量より低値であり、各物質の発がんリスクは 10^{-5} より十分に低かった。

以上、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量の推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。

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
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
井上 薫	国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部室長

研究協力者

広瀬明彦	国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部部長
吉田喜久雄	国立医薬品食品衛生研究所安全性予測評価部
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
西 以和貴	神奈川県衛生研究所理化学部技師

A. 研究目的

米国ではかねてより、人工芝グラウンドで競技する女子サッカー選手に血液性のがんの発症が多く、人工芝グラウンドに使用される廃タイヤをリサイクルしたゴムチップが関係するのではないかと報道がされていた。米国環境保護庁（USEPA）は2016年より、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研究を行っており、欧州では、欧州化学品庁（ECHA）とオランダ国立公衆健康環境研究所（RIVM）がゴムチップの安全性に関する評価報告書を示した。わが国においても人工芝グラウンドが増えてきており、国内で流通する人工芝用ゴムチップについても健康リスクを評価することが必要である。平成28年度厚生科学特別研究事業「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」において、ゴムチップに含まれる化学物質の種類とそれらの濃度を明らかにし、それらの発がん性を暫定的に評価、

分類した。

本研究は、人工芝用ゴムチップに含まれる化学物質の健康リスクを評価することを目的にした。金属類、ゴム添加剤及び多環芳香族炭化水素類（PAHs）等の準揮発性有機化合物（SVOCs）については、ゴムチップの摂食による経口曝露や皮膚に付着した際の経皮曝露を想定した溶出試験、揮発性物質（VOCs）については吸入曝露を想定した人工芝グラウンド上の大気中濃度を測定することによって、それぞれの経路からの曝露量を評価し、経口及び経皮曝露については耐容一日摂取量、吸入曝露については最大現場濃度（MAK Value）などの許容値等を調査し、それらの有害性/許容値情報と比較して評価する。

本年度、人工芝グラウンド内における大気中のVOCsの測定方法（サンプリング法及び分析法）を構築するとともに、人工芝グラウンド1か所の大気を測定した。金属類等は先行研究で有害金属類が高濃度検出されたゴムチップを対象に、特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する土壌汚染対策法の基準と比較した。SVOCsに関してはゴムチップの溶出試験の実施に向け、溶出液からの対象SVOCsの分析方法を検討した。また、VOCsサンプリング調査時に人工芝グラウンド上からゴムチップを採取し、それらに含まれるSVOCsと金属類の含有量分析を実施した。

今後実施するゴムチップ関連物質の有害性/許容値評価に向けて、必要な情報を得るために、成分分析等で認められた金属類、SVOCs及びVOCsのうち、「発がん性の懸念あり」と判断された37物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。また、一部の物質については、既存の曝露情報から暫定リスク評価を試みた。

B. 研究方法

B-1. 揮発性有機化合物の曝露評価

B-1-1. 試験物質

測定対象とした揮発性有機化合物（VOCs）は、平成28年度厚生労働科学特別研究事業

(H28 - 特別 - 指定 - 004)により人工芝用ゴムチップに含有される化学物質について分析した結果、検出率10%以上であった化合物、USEPA、RIVM、ECHAが調査対象としている化合物、国際がん研究機関(IARC)による評価で発がん性が懸念された化合物を合わせた53化合物とした。VOCsの捕集管や分析方法について文献調査し、選定した測定方法により、VOC1(低沸点VOCs 34化合物)、VOC2(高沸点VOCs 14化合物)、VOC3(アニリン及びt-ブチルアニリン)、VOC4(ホルムアルデヒド)、VOC5(2-メルカプトベンゾチアゾール)、VOC6(ブチルヒドロキシトルエン、BHT)の6グループに分類した。

B-1-2 . 測定方法

VOC1は、キャニスターに捕集、低温濃縮(AutoCan)-GC/MS法により測定した。VOC2は、Tenax TA(60/80 mesh)に捕集、加熱脱離(TD)-GC/MS法により測定した。VOC3は、誘導体化-溶媒抽出-GC/MSにより測定した。捕集後の石英繊維ろ紙をAniline分析用、t-ブチルアミン分析用に分割し、それぞれへプタフルオロ酪酸無水物、塩化ベンゾイルで誘導体化し分析を行った。VOC4は、溶媒抽出-HPLCにより測定した。2,4-ジニトロフェニルヒドラジンカ-トリッジを用い、DNPH誘導体化して分析した。VOC5は、溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法により測定した。捕集後の石英繊維ろ紙をメタノールで抽出し濃縮した後、トリメチルシリルジアゾメタンで誘導体化(メチル化)し、GC-MS/MSを用いて分析を行った。VOC6は、溶媒抽出-GC/MS法により測定した。Sep-Pak Plus C18カートリッジを用いて捕集し、溶出させた後、GC/MSを用いて分析を行った。なお、操作ブランク試験でもBHTが検出されたことから、操作ブランク値を差し引いた濃度を試料中濃度とした。あらかじめ標準物質混合ガスを用いて、各測定方法における各VOCsの回収率を求めた。

B-1-3 .人工芝グラウンドにおける大気サンプリング調査

平成30年1月に人工芝サッカーグラウンド

の大気をサンプリングした。米国コネチカット州内の人工芝フィールドの調査報告(12, 13)を参考にし、6か所(ゴール前 高さ15 cm, ゴール前 高さ91 cm, 右サイド 高さ91 cm, 左サイド 高さ91 cm, センターサークル 高さ91 cm, グラウンド外(バックグラウンド)高さ91 cm)を調査地点とした。サンプリング中はグラウンド上の気温、湿度、平均風速、風向、気圧を記録した。

B-2 . 金属類の曝露評価

B-2-1 . 溶出試験

先行研究で収集したゴムチップの中で各有害金属類が最高濃度検出された5試料、A(Zn、Cu及びPb)、B(Cr)、C(Sb)、D(Cd)及びE(As)について、環境省告示第19号を一部改変して試験した。すなわち、試料3gに対し、人工胃液(日本薬局方崩壊試験・溶出試験第一液:約0.08 mol/L塩酸)を100mL加え、37で2時間振とう後、上清を0.2 µmフィルターでろ過し、ICP-MSで分析した。また、人工芝充填物の有害金属類の溶出に関する規格ASTM F3188-16及び玩具の安全性評価のための欧州規格EN71-3:2013の溶出条件を調査した。

B-2-2 . ゴムチップ中の金属類濃度の測定

分担研究で大気サンプリングを実施した人工芝グラウンドの4地点(中央、右、左、ゴール前)からゴムチップを採取した。それぞれを一定量ずつ分取し均一に混合した試料を作製した。ゴムチップは風乾後、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試料溶液とした。各試料とも3併行で、27 元素をICP-MSで定量した。Hgは加熱気化水銀分析装置にて4併行で測定し、最大値、中央値及び最小値を求めた。

B-3 . ゴムチップ関連揮発性有機化合物の曝露評価

B-3-1 . ゴムチップ中のゴム添加剤等の測定

金属類濃度と同様に採取した試料を用いた。試料0.5 gに、20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1(v/v)を加え密栓後、30 以下で2時間超音波処理した。必要に応じて遠心分離処理した抽出液を濃縮後(35 以下)、アセトンで10 mLに定容した。これをアセトンでさらに

希釈し、その1 mLに内部標準物質のアセトン溶液を添加し、GC-MSにて分析した。また、定容後の溶液をメタノールで希釈し、その1 mLに水1 mL及び内部標準としてレセルピンのメタノール溶液を加え、フィルターろ過後、LC-MS/MSにて分析した。各試料とも3併行で試験した。

B3-2 . ゴムチップ中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) 及び類縁化合物の測定

金属類濃度と同様に採取した試料を用い、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PAHs分析法を一部変更して行った。試料0.5 gをヘッドスペースバイアルに採り、トルエン5 mL及び内部標準物質を10 µg/mL含むトルエン溶液を250 µL加え、密栓後、60、60分間超音波処理して抽出した。これをメンブランフィルターでろ過し、GC-MSで分析した。

B-3-3 . 溶出試験を想定したゴム添加剤等の抽出条件の検討

溶出試験で用いる溶出液を想定した溶液に各化合物を添加し、それらの有機溶媒による液々抽出と固相カラムを用いた固相抽出を行い、回収率を求めた。

液々抽出では、ジクロロメタン、ヘキサン、酢酸エチルを抽出溶媒として検討した。日本薬局方溶出試験第一液に各化合物を添加し、抽出溶媒を加えて振とう後、遠心分離した。この操作を3回繰り返して得た溶液を濃縮後、各溶媒で5 mLに定容した。その1 mLを分取して内部標準物質を添加し、GC-MSで分析した。また、定容後の溶液を分取し乾固した後、メタノール1 mLに溶解させ、水1 mL及び内部標準物質としてレセルピンを加えた溶液をLC-MS/MSで分析した。また、抽出時のpHの影響の有無を見るため、化合物を添加した第一液を水酸化ナトリウム水溶液中で中和し、ジクロロメタンで抽出した。

固相抽出については、3種類の固相カラムを用いた。対象化合物を含む第二液を10 mL負荷した固相カラムを遠心後、アセトン5 mL及びジクロロメタン5 mLを流し、溶出液を脱水、濃縮後、アセトンで5 mLに定容し、GC-MS及

びLC-MS/MSで測定した。

B-3-4 . 溶出試験を想定したPAHs及び関連化合物の抽出条件の検討

日本薬局方溶出試験第一液及び第二液各10 mLに対象化合物を添加し、ヘキサン5 mLを加えて振とう後、遠心分離した。この操作をもう一度行い、得られた溶液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後ろ過し、ジエチレングリコールを1000 µg/mL含むヘキサン溶液を10 µL添加した。この溶液を濃縮、トルエンで5 mLに定容した。次に、内部標準物質を加え、GC-MSで測定した。本検討は4併行で行った。

B-4 . ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価

B-4-1 . 耐容一日摂取量等の調査

先行研究において、人工芝グラウンドで検出される、あるいは検出される可能性のある126物質のうち、「発がん性に関して懸念あり」判断された37物質を対象に、国内外のリスク評価機関 [米国産業衛生専門官会議 (ACGIH) 、米国有害物質疾病登録局 (ATSDR) 、USEPA、FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会 (JECFA) 、FAO/WHO合同残留農薬専門家会議 (JMPR) 、日本産業衛生学会 (2017年度) 許容濃度等の勧告、食品安全委員会) 等から公表されている文書より耐容一日摂取量等を調査した。

B-4-2 . 人工芝ゴムチップ関連物質の曝露量推定法に関する調査

オランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) による報告書 (Assessment of the product limit for PAHs in rubber articles The case of shock-absorbing tiles (RIVM Report 2016-0184)) とノルウェー公衆衛生研究所及びラジウム病院による報告書 (Artificial turf pitches – an assessment of the health risks for football players (2016)) から、人工芝ゴムチップ関連物質の曝露量推定法に関する内容について調査した。人工芝グラウンドにおいて運動した場合の曝露シナリオ及び曝露量推定法について各々の報告書から情報収集した。

B-4-3 . ゴムチップ中のPAHsの濃度に基づく暫定リスク評価

PAHsについては経皮曝露を想定し、暫定的な発がんリスク評価を実施した。16種のPAHsを対象とし、ゴムチップ中濃度データは、先行研究で測定された濃度の最大値を用いた。曝露シナリオは、ノルウェーにより報告された経皮曝露によるシナリオ5を用いた。その他、粒子/ダストの付着及びそこからの溶出率についても考慮した。

発がんリスクについては、今回の検索対象化合物の一つであるベンゾ[a]ピレンに関するEPAの最新の評価書(Toxicological Review of Benzo[a]pyrene (2017))を参照し、年齢(16歳以上)及び競技人生(20年と仮定)を考慮して計算し、 10^{-5} リスクとの比較を行った。

(倫理面への配慮)

本研究に、研究対象者に対する人権擁護上の配慮、不利益・危険性の排除や説明と同意(インフォームド・コンセント)への対応及び実験動物に対する動物愛護上の配慮等を必要とする内容は含まれていない。

C. 研究結果

C-1. VOCs

C-1-1. 大気中VOCsの測定方法の構築

環境省が示す有害大気汚染物質測定方法マニュアル等を参考に、測定対象物質毎に測定方法を決定した。メタノール等はバッグ法、ベンゼン等はキャニスター法、ホルムアルデヒド等はDNPHカートリッジに、アミン類はORBOチューブを用いてサンプリングし、GC-FID、AutoCan-GC-MS、溶媒抽出GC-MSもしくはLCを用いて測定した。m-キシレンとp-キシレン、3-エチルトルエンと4-エチルトルエンはそれぞれの分離が不十分であったため、合算して定量した。定量下限値はベンゾチアゾール、ピフェニルについては $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とし、他は $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とした。

C-1-2. 人工芝グラウンド上の大気分析

平成30年度の予備調査として、廃タイヤ由来のゴムチップが充填された人工芝サッカーグラウンドにおいて大気をサンプリングし、VOCs濃度を測定した。ゴール付近は高さ15

cmと91 cmの2か所の大気を採取したが、アセトン以外に大きな差異は認められなかった。高さ91 cmで採取した他4か所の大気は、トルエンの濃度に若干差があった($2.9 \sim 5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$)が、その他の化合物に大きな差異は認められなかった。グラウンド外の大気を分析したところ、グラウンド内と顕著に濃度の差異のある化合物は認められなかった。

C-2. 金属類

先行研究で有害金属類の濃度が他に比べて高いゴムチップについて、日本薬局方崩壊試験で規定される人工胃液を用い、環境省告示第19号を改変した方法で溶出試験を行った。土壌汚染対策法で規定されている金属の溶出は、Crで最大 $0.081 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Asで全て $<0.05 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Seで全て $<0.25 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Cdで全て $<0.01 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Pbで $0.020 \sim 0.25 \mu\text{g}/\text{g}$ と、その溶出量は基準値を大きく下回った。

人工芝グラウンドから採取したゴムチップの金属類の含有量を分析した。測定対象27元素のうち検出されたのはLi、Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Sn、Ba、Pb及びHgの17元素であった。それらの濃度は、Pbで中央値が $28.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 、最大値が $30.2 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Hgは $0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 未満であった。VOCsの各サンプリング地点のゴムチップ中の12金属類(Cu、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Sr、Sn、Pb及びHg)の濃度を統計学的に比較した。Mn($p < 0.01$)及びFe($p < 0.05$)の濃度は右サイドのゴムチップで他の地点のよりがやや高かったものの、ほとんどの金属類は差が認められなかった。

C-3. SVOCs

今回予備調査した人工芝グラウンドに使用されるゴムチップ試料から、ゴム添加剤等は16化合物、PAHs及びその類縁化合物は31化合物を検出した。人工芝グラウンド内の4地点間の濃度、並びに混合試料と4地点の試料の濃度とを比較したところ、ほとんどの化合物で有意差は認められなかった。

溶出試験において溶出液中の化合物を正確に定量するには、溶出液から測定対象化合物を抽出、分析する測定方法を構築する必要が

ある。各SVOCsの定性及び定量方法については、溶出試験に合わせて先行研究から見直しを行い、一部のSVOCsについては、GC-MSからLC-MS/MSによる分析へと変更した。今回、日本薬局方における溶出試験液（第一液及び第二液）を用いて抽出条件の検討を行った。ゴム添加剤について、液々抽出法を検討した。溶媒としてはジクロロメタンが最も多くの化合物を回収可能であった。1,3-ジフェニルグアニジン（DPG）やアミン系化合物は、第一液を中和後に抽出したところ回収率が上昇した。一方、2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）、2-ベンゾチアゾロン（BZL）及びフタルイミド（PI）等は大幅に低下した。次に、固相抽出法を検討した。各化合物を添加した第二液に対し3種類（PS-2、C18及びHLB）の固相カラムを比較した結果、C18固相カラムで最も良好な回収率が得られた。各化合物の回収率は、液々抽出で溶出液のpHが影響したMBT、BZL、TBSS及びCBS等についても良好な結果が得られた。なおETUは、固相カラムでは回収できなかった。試料1.0 g及び第二液50 mLを用いて溶出試験をしたと仮定したとき、各化合物の溶出量のLOD及びLOQは0.032～0.81 µg/g及び0.096～2.4 µg/gであった。

PAHs及びその類縁化合物については、第一液及び第二液に各化合物が0.005 µg/mLとなるように添加し、ヘキサンによる液々抽出を行った。その結果、各化合物とも第一液及び第二液から良好に回収された。それら溶出量のLOD及びLOQは0.0085～0.14 µg/g及び0.026～0.42 µg/gであった。

C-4 . ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価

C-4-1 . 耐容一日摂取量等の調査

先行研究で発がん性に関し「懸念あり」と判断された37物質のうち、産業衛生上の許容濃度（ACGIHのTLV-TWA及び日本産業衛生学会の許容濃度等）を確認できたのは、14物質であった。経口または吸入経路の亜慢性～慢性曝露による反復投与毒性試験等の無毒性量等を根拠とした最小リスクレベル（MRL）あるいは参照用量/濃度（Reference dose, RfDま

たはReference concentration, RfC）等の情報は、37物質中31物質について得ることができた。ベンツ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[e]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレン、ベンゾ[k]フルオランテン、クリセン、フルオランテン、フルオレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ[j]フルオランテンについては、ATSDRにおいてはPAHsとして一括して許容値等が示されていた。MRLあるいはRfD/RfCについては、多くが非発がん影響を根拠とした無毒性量等を基に設定されていた。

C-4-2 . 曝露量推定法に関する調査

RIVM報告書

本書では、子供（2～12歳）を対象とし、主にPAHsの経皮及び経口曝露によるシナリオ及び曝露量を報告していた。経皮曝露は、ConsExpo（ソフトウェア）に搭載された皮膚拡散モデルにより推定可能としている。拡散法を用いた経皮曝露量の計算に用いた各パラメーターは、以下の通り。

- ・ ゴムタイル中PAH濃度：0.8, 4, 8 mg/kg
- ・ 競技場を訪問する頻度と期間：週5日、1日2時間（全年齢層に対して）
- ・ 手、足、脚との接触時間：7.2分/時間
- ・ 接触面積：11-13歳（体重44.8 kg）の場合、手0.064、脚0.421、足0.095 m²。ただし、実際のゴムチップとの接触部位が明らかではないので2で割る。
- ・ タイルの厚さ：40 mm
- ・ タイル中のPAHs拡散係数：10-11 m²/s
- ・ 経皮吸収率：20%

経口曝露については、5歳までの子供については手についたPAHの移動の可能性（50%）を含めており、経口吸収率は30%としていた。一方、吸入曝露については、PAHsの揮発に関する情報が限定的であること等を根拠に除外していた。

ノルウェー公衆衛生研究所及びラジウム病院による報告書

曝露経路（経皮、吸入及び経口）毎に、トレーニングと試合に対して、年齢層毎に4種類のシナリオタイプが用いられた。吸入経路につ

いては、シナリオ1～4bの計5種が報告されていた。吸入容積は、トレーニング及び試合中の最も激しい運動を想定し設定されていた。経皮曝露（皮膚接触）については、シナリオ5～8bの計5種が報告されていた。大人が曝露される皮膚面積を：足（2070 cm²の25%）、腿（1980 cm²）、腕（2570 cm²）、手（840 cm²）、頭（顔、1180 cm²）全体で約7100 cm²とし、体表面積が体重とほぼ相関すると仮定した場合の数値が用いられていた。また、皮膚からの吸収率は、より低い皮膚取り込みレベルが妥当（例えば、フタル酸エステルの場合5%）という明確な証拠がない場合は、100%吸収されるというワーストケースが用いられていた。皮膚上に沈着した粒子の量は、1.0 mg/cm²としていた。経口摂取については、シナリオ9aおよび9bの計2種が報告されていた。子供が試合又はトレーニング中に口に入った1 gのゴムチップを飲み込み、100%が消化器官で吸収されたと仮定したシナリオであった。

C-4-3. ゴムチップ中PAHs濃度に基づく暫定リスク評価

先行研究で得たゴムチップ中の各PAHの最大濃度、及びノルウェーにより報告された経皮曝露シナリオ5を用い、PAHs 16物質の評価を行った。各化合物の推定曝露量は、0.016（ベンゾ[c]フルオレン）～1.957（ピレン）ng/kg BW/dayであった。

PAHsの発がんリスクは、USEPAの経口曝露でのベンゾ[a]ピレンの評価書を参考に、ベンゾ[a]ピレンのスロープファクター1（mg/kg/day）⁻¹を全てのPAHsに適用し、さらに年齢（16歳以上）及び競技人生（20年と仮定）を考慮して計算した。発がんリスクは、最大で2.8×10⁻⁷（ピレン）IARCによる発がん分類が1であるベンゾ[a]ピレンは2.1×10⁻⁸であった。全物質の発がんリスクの合計は7.0×10⁻⁷であった。これらの値は、10⁻⁵発がんリスクより十分低かった。

D. 考察

人工芝グラウンド用ゴムチップ中に含まれる化学物質の健康リスクは、競技者のそれら

化学物質に対する曝露量を推定するとともに、有害性、さらには許容値等の情報が必要となる。ゴムチップ関連物質の曝露量の把握に当たっては実際の人工芝グラウンドでのフィールド調査が必須であり、VOCsの吸入曝露についてはフィールド内の大気の採取を、SVOCsや金属類の経口及び経皮曝露を想定する場合も実際にグラウンドに使用されているゴムチップを採取し、溶出試験などで求めることが適切である。

VOCsは、53種のVOCsを測定対象に選定した。先行研究並びに諸外国の調査等を勘案すると、人工芝グラウンド上でゴムチップより放散される可能性があるVOCsのほとんどを網羅していると考えられる。測定対象物質としては、血液性のがん（白血病やリンパ腫）を誘発する、ヒトにおける十分な証拠があるベンゼン、1,3-ブタジエン、ホルムアルデヒド、及びヒトにおける証拠が限られたジクロロメタン、スチレン、トリクロロエチレンがある。各物質に適切なサンプリング方法と分析条件を確立し、測定したところ、これら化合物の濃度は人工芝グラウンド内外の大気で大きな差が認められず、調査したグラウンドに充填されたゴムチップからの放散量は極めて低いものと考えられた。しかし、この結果は調査時期（冬季）が影響している可能性がある。同一グラウンドにおいてVOCsが放散しやすい夏季の調査を実施し、考察する予定である。また、他に数か所の人工芝グラウンドの調査も計画している。

人工芝グラウンド上で競技することによる人工芝用ゴムチップのヒトへの曝露の主要な経路の一つとして摂食による経口曝露が考えられる。金属類は、これまでのRIVMやECHAの報告書でも、有害金属のゴムチップからの溶出性をもってリスクを判断している。特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する基準として、土壌汚染対策法の含有及び溶出基準がある。先行研究で得たゴムチップのCd、Se、Pb及びAsの含有量は全試料で土壌含有量基準値未満であったが、Crは2試料で基準値を超えていた。今回の溶出

試験では全ての試料の金属が溶出基準を大きく下回った。溶出液の塩酸濃度はASTM F3188-16やEN71-3:2013と同程度で、環境省告示第19号で規定される濃度の約13分の1と低い。溶出温度は37℃としており、より実際のヒトの胃内の状況を模しているものと考えられる。試料重量体積比も溶出率に影響し、引き続き、適切な溶出条件を検討する。

1か所の人工芝グラウンドのゴムチップに検出された金属類は17種であり、併行試験全てで検出された12金属類についてグラウンド採取地点間の比較をした結果、右サイドのMn及びFeの濃度がやや高かったものの、ほとんどの金属類は差がなかった。既報においても、同一フィールド内の採取地点間でほとんどばらつきはないことが報告されている。

SVOCsについて、人工芝グラウンド内の4地点から得たゴムチップ及びこれらの混合試料で定量された各化合物の濃度には、ほとんど差が認められなかった。そのため、人工芝グラウンド内の各地点から採取して等量混合した試料を、その人工芝グラウンドの代表試料として扱うことができるものと考えられた。

SVOCsの中には、水溶液中では不安定な化合物や、有機溶媒等の抽出が難しい化合物も存在する。このような化合物は、溶出試験時に人工体液中に溶出したSVOCsを適切な抽出方法を用いて分析しないと、溶出量を低く見積る可能性がある。溶出試験には、擬似体液（人工唾液、胃液及び汗等）を使用するが、USEPAが公表しているResearch Protocolには、具体的にどのような組成の擬似体液を使用するか記載はない。今回、日本薬局方における溶出試験液第一液及び第二液からのゴム添加剤等の抽出法として液々抽出法を検討したが、化合物によっては溶液の液性の影響を受けやすいことや、操作が煩雑であったことから固相抽出法とすることにした。一部で50%の回収率を下回る化合物も存在したが、C18固相カラムを用いることでETUを除く全ての化合物が回収可能であった。ETUについては極性が非常に強く、試験した3種類の固相カラムでは回収できないと考えられ、先行研究に

おいて検出率が6.5%と低く、工業用ゴムからのみ検出されていたことから、溶出試験で定量する優先度は低いと考えられた。ETUについて、更なる分析条件の検討は行わなかった。一方、PAHs及びその類縁化合物の分析には、ヘキサンによる溶媒抽出を行う方法で十分な回収率が得られた。ほとんどの対象化合物について分析が可能となる方法を開発でき、溶出試験の実施に向けた準備ができた。本法を用いて、次年度は多数のゴムチップについて試験し、その結果から曝露評価を行う。

海外評価機関における人工芝ゴムチップ関連物質の曝露量の推定は、子供のみを対象としたり、小学校等の教育機関が人工芝グラウンドを多用していたり、あるいは寒い気候のため室内運動場を多用したりする環境を想定するなど、各国の事情を反映したシナリオであった。体重や体表面積等で既存の日本固有データがある場合はそれらを利用したり、海外の曝露シナリオの一部のパラメーター数値を置き換えたりして曝露量を推定する必要がある。

先行研究で得たゴムチップ中の各PAHの最大濃度を用いて、経皮曝露量を推定した。ノルウェーの大人の曝露シナリオ5に基づき推定したが、体格が異なるため日本人の実際とは異なることが予想されたものの、ピレン以外はノルウェーの評価書での推定曝露量（0.87 ng/kg BW/day）を下回っていた。今回対象とした各PAHの発がんリスク及び全PAHの発がんリスク合計は、 10^{-5} 発がんリスクより十分低いことが確認した。経口曝露によるPAHsの発がんリスクの相対発がんポテンシーは、ベンゾ[a]ピレン及びベンゾ[b]フルオランセンが1に対し、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[k]フルオランセン及びベンゾ[j]フルオランセンが0.1、アントラセン、フルオランセン、クリセン、ベンゾ[ghi]ペリレンが0.01であると報告されている。このような各PAHの発がん性の強さを考慮した発がんリスクを評価する必要があるが、本研究ではベンゾ[a]ピレンと同じ発がん性の強さとして十分に発がんリスクは低い結果であった。よって、本条件での

PAHsの評価に相対発がんポテンシーを考慮する必要はないと考えられた。今回PAHsの成人に対する経皮曝露という限られた条件下での評価であったが、今後各対象物質について得られる調査データを用い、曝露量の推定及びリスク評価を行うこととする。

E. 結論

人工芝グラウンド用ゴムチップ中の化学物質の健康リスクを評価することを目的として、それらの曝露評価に資する測定方法について検討した。VOCs 53化合物の大気中の測定方法(サンプリング法及び分析法)を構築し、実際の人工芝グラウンドにおいて予備調査した。今回冬季調査したグラウンド内外の各地点でVOCs濃度に大きな差は認められなかった。本研究で確立したVOCsの測定方法を利用して、次年度のフィールド調査を効率良く行う事が可能となった。

先行研究において有害金属類が高濃度検出された一部の試料について溶出試験を実施したが、それらの溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。人工芝グラウンドに使用されていたゴムチップ中の金属類を分析したところ、ほとんどの金属類の濃度はグラウンドの各地点から採取したゴムチップ間で差がなかった。

ゴム添加剤等16化合物、PAHs及びその類縁化合物31化合物が人工芝グラウンドに使用されていたゴムチップ試料から検出された。グラウンド内の各地点から採取したゴムチップ中で化合物の種類や濃度にはほとんど差が認められなかった。溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の抽出法を検討した。ゴム添加剤等ではC18固相カラムを用いた固相抽出、PAHs及びその類縁化合物ではヘキサンによる液々抽出を用いる方法が良かった。

先行研究において発がん性に関して「懸念あり」とされた物質の耐容一日摂取量等について調査するとともに、海外での曝露評価方法等について調査した。暫定的に、ゴムチップ中のPAHs 16化合物の濃度を利用し、大人への経皮曝露を想定した曝露量の推定と発がん

リスク評価を実施した。ピレン以外のPAHsはノルウェーによるPAHsの経皮推定曝露量より低値であり、各物質の発がんリスクは 10^{-5} より十分に低かった。

本検討により、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。今後は、フィールド調査から得たデータを用いた本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定及びリスク評価を行う。

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

- 1) 西以和貴, 上村仁, 河上強志, 五十嵐良明: 人工芝グラウンド用ゴムチップ中の多環芳香族炭化水素類の分析. 第54回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11)
- 2) 河上強志, 小濱とも子, 五十嵐良明: 人工芝グラウンド用ゴムチップに含まれるゴム添加剤の分析. 第54回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11)

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