

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）
分担研究報告書

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

ゴムチップ関連揮発性有機化合物の曝露評価

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	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
	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
	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

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ためには、人工芝グラウンドに充填されるゴムチップから放散する揮発性有機化合物 (VOCs) を調査し、それらの曝露量と有害性情報とを突合させて健康リスク評価を行うことが重要である。本研究では、人工芝グラウンドにおける大気中の 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、予備調査として人工芝グラウンド内における大気をサンプリングして VOCs 濃度を測定した。測定対象とする VOCs は、先行研究及び諸外国の調査報告等を基に 53 化合物を選定し、それらの特性により 6 グループに分類して適切な測定方法を構築した。予備調査として実際の人工芝グラウンド内における大気中の VOCs 濃度を測定した結果、国際がん研究機関のモノグラフ等において健康リスクが懸念される化合物 (Benzene、1,3-Butadiene、Formaldehyde 等) は、検出限界以下もしくは人工芝グラウンド外のバックグラウンドの大気との間に差は認められなかった。

A. 研究目的

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ためには、人工芝グラウンドに充填されるゴムチップから放散する揮発性有機化合物 (VOCs) を調査し、それらの曝露量と有害性情報とを突合させて健康リスク評価を行うことが重要である。我々は、平成 28 年度厚生労働科学特別研究事業として「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 (分担研究課題: 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)」を実施し、我が国

に流通する人工芝グラウンド用ゴムチップ製品の成分分析を行い、それらに含まれる VOCs の実態を明らかにしてきた。

本研究では、人工芝グラウンド上の競技者における VOCs 曝露量の評価に資する科学的エビデンスを集積することを目的に、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、予備調査として実際の人工芝グラウンド内における大気をサンプリングして VOCs 濃度を測定した。

B. 研究方法

1. 測定対象 VOCs

測定対象とする VOCs は、先行研究(平成 28 年度 厚生労働科学研究費補助金 厚生労働科学特別研究事業「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」分担研究課題：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)の分析結果(検出率 10%以上)¹⁾、米国環境保護庁(USEPA)、オランダ国立公衆健康環境研究所(RIVM)、欧州化学品庁(ECHA)の調査結果²⁻⁴⁾、国際がん研究機関(IARC)による発がん性評価⁵⁾とを合わせ、表 1 に示す 53 化合物を選定した。

測定対象 VOCs は、後述する測定方法(サンプリング法及び分析法)の特性により、VOC1(低沸点 VOCs 34 化合物)、VOC2(高沸点 VOCs 14 化合物)、VOC3(Aniline 及び t-Butylamine)、VOC4(Formaldehyde)、VOC5(2-Mercaptobenzothiazole)、VOC6(Butylated hydroxytoluene)の 6 グループに分類した。

2. 標準物質

【VOC1】

HAPs-J44+F7 有害大気汚染物質測定用標準ガス(住友精化製)、PAMS-J58 新規自動車排ガス規制用標準ガス(住友精化製)、48 Component Indoor Air Standard (SUPELCO 製)

【VOC2】

48 Component Indoor Air Standard (SUPELCO 製)

【VOC3】

Aniline (関東化学製)、Aniline-d₅ (C/D/N Isotopes 製)、t-Butylamine (和光純薬工業製)、Naphthalene-d₈ (Cambridge Isotope Laboratories 製)

【VOC4】

16 種アルデヒド-DNPH 混合標準溶液 高速液体クロマトグラフ用(和光純薬工業製)

【VOC5】

2-Mercaptobenzothiazole (東京化成工業製)、Phenanthrene-d₁₀ (C/D/N Isotopes 製)、Trimethylsilyldiazomethane (ca. 10% in Hexane) (東京化成工業製)

【VOC6】

ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)標準品(関東化学製)、2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol-d₂₄ (C/D/N Isotopes 製)、Hexachlorobenzene (¹³C₆, 100 ± 10 µg/mL in Nonane) (Cambridge Isotope Laboratories 製)

3. 測定方法(サンプリング法及び分析法)

測定方法(サンプリング法及び分析法)の概略を表 2 及び表 3 に示す。

【VOC1】

有害大気汚染物質測定法マニュアル(環境省)⁶⁾に準じ、低温濃縮(AutoCan)-ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)法により測定した。ガス捕集後、キャニスター中のガスを加圧希釈し、AutoCan(気体試料濃縮装置)を使用し、GC/MSを用いて分析を行った。

捕集方法: 容器(6 L キャニスター)捕集

捕集量: 約 5 L

吸引速度: 約 0.08 L/min

時間: 60 分

測定装置及び分析条件を表 4 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

$$C = a / V \times M / 24.02 \times 1,000$$

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 (µg/m³)

a: 絶対量 (nL)

M: 分子量

【VOC2】

有害大気汚染物質測定法マニュアル(環境省)⁷⁾に準じ、加熱脱離 (TD) -GC/MS 法により測定した。ガス捕集後、捕集管 (TenaxTA 60/80 mesh) 中の VOCs を TD-GC/MS を用いて分析を行った。

捕集方法: 固相 (TenaxTA) 捕集

捕集量: 6 L

吸引速度: 0.1 L/min

時間: 60 分

測定装置及び分析条件を表 5 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

$$C = a / V$$

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

a: 絶対量 (nL)

【VOC3】

有害大気汚染物質測定法マニュアル(環境省)⁸⁾に準じ、誘導体化-溶媒抽出-GC/MS 法により測定した。ガス捕集後、ろ紙を分割しそれぞれ Aniline 分析用、t-Butylamine 分析用とし、それぞれの分析を行った。

Aniline 分析方法

捕集後の石英繊維ろ紙をトルエンで抽出した後、ヘプタフルオロ酪酸無水物で誘導体化(アシル化)し、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) を用いて分析を行った。

t-Butylamine 分析方法

捕集後の石英繊維ろ紙を NaOH 水溶液で抽出した後、塩化ベンゾイルで誘導体化(ベンゾイル化)した。これをトルエンで抽出し、ガスクロマト

グラフ/質量分析計 (GC/MS) を用いて分析を行った。

捕集方法: ろ紙 (リン酸含浸) 捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60 分

前処理のフローを図 1 及び 2 に、測定装置及び分析条件を表 6 及び 7 に示す。

【VOC4】

有害大気汚染物質測定法マニュアル(環境省)⁹⁾に準じ、溶媒抽出-高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法により測定した。アルデヒド類の分析では 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンカ-トリッジ (Presep-C DNPH 和光純薬工業製) を用い、DNPH 誘導体化して分析した。分析は HPLC/UV を用いて行った。

捕集方法: 固相 (DNPH) 捕集

捕集量: 60 L

吸引速度: 1 L/min

時間: 60 分

前処理のフローを図 3 に、測定装置及び分析条件を表 8 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

$$C = a / V$$

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

a: 絶対量 (nL)

【VOC5】

化学物質分析法開発調査報告書 (平成 25 年度)

(環境省)¹⁰⁾に準じ、溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法により測定した。アセトンで洗浄後1%アスコルビン酸/メタノールを含浸させ乾燥した石英繊維ろ紙を用いて捕集した。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、ガスクロマトグラフ/タンデム型質量分析計(GC-MS/MS)を用いて分析を行った。

捕集方法: ろ紙(アスコルビン酸含浸)捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60分

前処理のフローを図4に、測定装置及び分析条件を表9に示す。

【VOC6】

化学物質分析法開発調査報告書(平成7年度)(環境省)¹¹⁾に準じ、溶媒抽出-GC/MS法により測定した。ヘキサン及びアセトンで洗浄後1%アスコルビン酸/メタノールを含浸させ乾燥した Sep-Pak Plus C18 カートリッジを用いて捕集した。捕集後のC18カートリッジから溶出させ、濃縮した後、GC/MSを用いて分析を行った。なお、未使用のC18カートリッジを用いて試料と同様の前処理操作を行った操作ブランク試験の結果、検量線最低濃度以上の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。

捕集方法: 固相(C18アスコルビン酸含浸)捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60分

前処理のフローを図5に、測定装置及び分析条件を表10に示す。

4. 人工芝グラウンドにおける大気サンプリング

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(関東近郊)において、平成30年1月に大気サンプリングを実施した。グラウンド上の調査地点は、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、図6に示す6か所(ゴール前高さ15cm, ゴール前高さ91cm, 右サイド高さ91cm, 左サイド高さ91cm, センターサークル高さ91cm, グラウンド外(バックグラウンド)高さ91cm)とした。

大気サンプリング中はグラウンド上で気温()、湿度(%)、平均風速(m/s)、風向(16方位)、気圧(hPa)を記録した。

5. 倫理面への配慮

該当事項なし

C. 研究結果

1. 大気中のVOCsの測定方法(サンプリング法及び分析法)の構築

測定対象VOCsは、後述する測定方法(サンプリング法及び分析法)の特性により、VOC1, VOC2, VOC3, VOC4, VOC5, VOC6の6グループに分類し、環境省が示す有害大気汚染物質測定方法マニュアル等の公定法に準じて定量分析を行った。定量分析にあたっては、検量線最低濃度がS/N比10以上であることを確認し、算出される試料中濃度が目標定量下限値(0.3 µg/m³)を下回ることを確認した。VOC2のBenzothiazole、Biphenylについては、検量線最低濃度がS/N比10以上になる条件を確保するために、定量下限値を1.0 µg/m³とした。

VOC1のm-Xyleneとp-Xylene、3-Ethyltolueneと4-Ethyltolueneについては、分離が不十分であったため、合算値として定量した。VOC3の大気中t-Butylamineの分析方法は国内外において確認することができなかった。また、有害大気汚染物質測定法マニュアルによるAnilineとの同時分析を検討したところ、t-Butylamine-アシル化物の生成を確認することができなかったため、塩化ベ

ンゾイルを誘導体化試薬とするベンゾイル化による分析法の検討を行った。その結果、t-Butylamine-ベンゾイル化物の検量線は $R^2 > 0.9992$ となり、添加回収試験(N=1, 0.7 L/min, 捕集時間 1 時間)では回収率 90%と良好な結果が得られたため、本法を大気中 t-Butylamine の分析方法として採用した^{14, 15)}。

2. 人工芝グラウンドにおいてサンプリングした大気中の VOCs 濃度

平成 30 年度研究計画の予備調査として、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サンプリングを実施し、VOCs 濃度を定量分析した。結果を表 11 及び表 12 に示す。

米国コネチカット州内の人工芝フィールドの調査報告を参考に、グラウンド上のゴール前の調査地点は高さ 15 cm()と高さ 91 cm()の 2 か所の大気を採取したが、Acetone 以外に大きな差異は認められなかった。また、高さ 91 cm の 4 か所の調査地点(~)における VOCs 濃度は、Toluene が若干変動していた (2.9 ~ 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) が、その他の化合物においては大きな差異は認められなかった。更に、人工芝の敷設されていないグラウンド外(バックグラウンド)においても大気サンプリングを行い、VOCs 濃度を測定したところ、グラウンドの内外において顕著に差異のある化合物は認められなかった(サンプリング中の気象条件データを巻末の付属資料 1 ~ 3 に示す)。

D. 考察

本研究では、先行研究並びに諸外国の調査等を勘案し、53 種の VOCs を測定対象に選定した。人工芝グラウンド用ゴムチップより放散される VOCs のほとんどを網羅していると考えられるが、USEPA 主体の Federal Research Action Plan や米国 National Toxicology Program 等の報告書を精査し、今後新たに報告される知見があれば追加する必要があると考えられる。

本研究で測定対象とした化合物のうち、国際がん研究機関のモノグラフ⁵⁾で血液性のがん(白血病やリンパ腫)を誘発する化合物として、ヒトにおける十分な証拠がある工業化学物質として Benzene、1,3-Butadiene、Formaldehyde が、また、ヒトにおける証拠が限られた工業化学物質として Dichloromethane、Styrene、Trichloroethylene がリストに挙げられている。人工芝グラウンドにおける大気中のこれらの VOCs 濃度は、グラウンド外(バックグラウンド)と大きな差が認められなかったことから予備調査を実施した人工芝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。しかしながら、予備調査を実施した時期が気温の低い冬季であったため、同一グラウンドにおいて夏季の調査を実施し、季節間差を考察する必要がある。季節間差に併せて、本邦における屋内人工芝グラウンド、屋外人工芝グラウンドの VOCs 濃度の違いについて検討することも重要であろう。

E. 結論

人工芝グラウンドにおける大気中の 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、予備調査として実際の人工芝グラウンドにおける大気をサンプリングして VOCs 濃度を測定した。本研究で確立した測定方法を利用して、平成 30 年度研究計画においては複数の人工芝グラウンドにおける大気中 VOCs 濃度の測定を実施し、人工芝グラウンド上の競技者における VOCs 曝露量の評価に資する科学的エビデンスを集積する。

参考文献

- 1) 平成 28 年度 厚生労働科学研究費補助金 厚生労働科学特別研究事業「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」分担研究課題: 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

- 2) U.S. Environmental Protection Agency and the Centers for Disease Control and Prevention/Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Research Protocol: Collections Related to Synthetic Turf Fields with Crumb Rubber Infill. August 5, 2016.
- 3) National Institute for Public Health and the Environment, Evaluation of health risks of playing sports on synthetic turf pitches with rubber granulate: RIVM Report 2017-0016.
- 4) The European Chemicals Agency (ECHA), Annex XV report: an evaluation of the possible health risks of recycled rubber granules used as infill in synthetic turf sports fields. 28 February 2017.
- 5) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. List of Classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans. Last update: 27 October 2017.
- 6) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月改訂) 第 2 部 有機化合物の容器採取・固体吸着による測定方法 第 1 章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法 第 1 節 容器採取 ガスクロマトグラフ質量分析法(多成分同時測定方法)
- 7) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月改訂) 第 2 部 有機化合物の容器採取・固体吸着による測定方法 第 1 章 大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法 第 2 節 固体吸着 加熱脱着 ガスクロマトグラフ質量分析法
- 8) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 26 年 3 月改訂) 大気中の芳香族アミン類の測定方法
- 9) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 23 年 3 月改訂) 第 4 部 有機化合物の反応捕集に

よる測定方法 第 1 章 大気中のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの測定方法 第 1 節 固相捕集 高速液体クロマトグラフ法

- 10) 化学物質分析法開発調査報告書(平成 25 年度)(環境省) 2. 大気中の化学物質に関する分析法(GC/MS) 2-メルカプトベンゾチアゾール(pp.635)
- 11) 化学物質分析法開発調査報告書(平成 7 年度)(環境省) p-t-ブチルフェノール; 2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールの分析法(pp.251)
- 12) Artificial Turf Field Investigation in Connecticut. Final Report: Section of Occupational and Environmental Medicine, University of Connecticut Health Center, July 27, 2010.
- 13) Synthetic turf field investigation in Connecticut, Nancy J. Simcox, Anne Bracker, Gary Ginsberg, Brian Toal, Brian Golembiewski, Tara Kurland, Curtis Hedman, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 74:1133-1149, 2011.
- 14) 上田 宏明: エチレングリコール, プロパン-1,2-ジオール 平成 27 年度化学物質分析法開発調査報告書, 134-169
- 15) 角脇 怜, 本田 富義: ペンタエリスツール 昭和 55 年度化学物質分析法開発調査報告書, 128-143

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

表 1 測定対象化合物

	調査項目	CAS-RN	種別
1	Chloromethane	74-87-3	VOC1
2	1,3-Butadiene	106-99-0	
3	trans-2-Butene	624-64-6	
4	cis-2-Butene	590-18-1	
5	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	
6	Acetone	67-64-1	
7	Carbon disulfide	75-15-0	
8	Dichloromethane (Methylene chloride)	75-09-2	
9	Hexane	110-54-3	
10	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2	
11	Methyl ethyl ketone	78-93-3	
12	Chloroform	67-66-3	
13	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	
14	Carbon tetrachloride	56-23-5	
15	Benzene	71-43-2	
16	n-Butanol	71-36-3	
17	Trichloroethylene	79-01-6	
18	Methyl isobutyl ketone (4-Methyl-2-pentanone)	108-10-1	
19	Toluene	108-88-3	
20	Tetrachloroethylene	127-18-4	
21	Chlorobenzene	108-90-7	
22	Ethylbenzene	100-41-4	
23,24	<i>m</i> -Xylene; <i>p</i> -Xylene	108-38-3; 106-42-3	
25	<i>o</i> -Xylene	95-47-6	
26	Styrene	100-42-5	
27	n-Decane	124-18-5	
28,29	3-Ethyltoluene; 4-Ethyltoluene	620-14-4; 622-96-8	
30	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	
31	2-Ethyltoluene	611-14-3	
32	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	
33	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	
34	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	
35	(1S)-(-)- α -Pinene	7785-26-4	VOC2
36	(1S)-(-)- β -Pinene	18172-67-3	
37	(R)-(+)-Limonene	5989-27-5	
38	n-Undecane	1120-21-4	
39	Nonanal	124-19-6	
40	Naphthalene	91-20-3	
41	n-Dodecane	112-40-3	
42	Decanal	112-31-2	
43	Benzothiazole	95-16-9	
44	n-Tridecane	629-50-5	
45	Biphenyl	92-52-4	
46	n-Tetradecane	629-59-4	
47	n-Pentadecane	629-62-9	
48	n-Hexadecane	544-76-3	
49	Aniline	62-53-3	VOC3
50	<i>t</i> -Butylamine	75-64-9	VOC4
51	Formaldehyde	50-00-0	
52	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	
53	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	VOC6

表2 測定方法（サンプリング法）の概略

種別	捕集方法	捕集量	吸引速度	時間
VOC1	容器（6L キャニスター）捕集	約 5L	約 0.08 L/min	60 分
VOC2	固相（TenaxTA）捕集	6L	0.1 L/min	60 分
VOC3	ろ紙（リン酸含浸）捕集	30L	0.5 L/min	60 分
VOC4	固相（DNPH）捕集	60L	1 L/min	60 分
VOC5	ろ紙（アスコルビン酸含浸）捕集	30L	0.5 L/min	60 分
VOC6	固相（C18 アスコルビン酸含浸）捕集	30L	0.5 L/min	60 分

表3 測定方法（分析法）の概略

種別	調査項目	調査方法参考マニュアル等
VOC1	低沸点 VOCs 34 成分	有害大気汚染物質測定法マニュアル（環境省） ⁶⁾ 低温濃縮（AutoCan）-GC/MS
VOC2	高沸点 VOCs 14 成分	有害大気汚染物質測定法マニュアル（環境省） ⁷⁾ 加熱脱離（TD）-GC/MS
VOC3	アミン類 2 成分	有害大気汚染物質測定法マニュアル（環境省） ⁸⁾ 誘導体化-溶媒抽出-GC/MS
VOC4	Formaldehyde	有害大気汚染物質測定法マニュアル（環境省） ¹¹⁾ 溶媒抽出-HPLC
VOC5	2-Mercaptobenzothiazole	化学物質分析法開発調査報告書（平成 25 年度） （環境省） ¹²⁾ 溶媒抽出-誘導体化-GC/MS
VOC6	Butylated hydroxytoluene	化学物質分析法開発調査報告書（平成 7 年度） （環境省） ¹³⁾ 溶媒抽出-GC/MS

表 4 VOC1 の測定装置及び分析条件

AutoCan (米国 Tekmar 社製) 装置分析条件

Cryo	on	Drypurge Flow	10ml/min
Line Temp	150	Desorb Preheat Temp	180
Valve Temp	150	Trap Desorb Time	5min
MCS Line Temp	40	Trap Desorb Temp	200
Trap Standby Temp	150	Cryo Cool Temp	-150
Cryo Standby Temp	150	Cryo Inject Time	4min
MFC Standby Flow	30ml/min	Cryo Inject Temp	200
Trap Cool Temp	-100	Trap Bake Time	10min
MFC Transfer Flow	50ml/min	Trap Bake Temp	200
Drypurge Time	5min	MCS Bake Temp	200
Drypurge Temp	10		

GC/MS 分析条件

分析機器名	ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)
-------	-----------------	---------------------------

GC 部

使用カラム	AQUATIC(GLサイエンス株) 60m×0.25mm(id), d f : 1.0 μ m
カラム温度	40 (10min) 6 /min 220 (5min)
注入方法	スプリットレス
キャリアーガス	ヘリウム(100 k Pa)

MS 部

イオン化法	EI 法
イオン化電圧	70eV
イオン源温度	200
インターフェース温度	230
測定法	SIM 法
定量法	内標準法

表4 VOC1の測定装置及び分析条件(続き)

設定質量 (m/z)

		定量イオン	確認イオン
1	Chloromethane	52	50
2	1,3-Butadiene	54	53
3	trans-2-Butene	56	41
4	cis-2-Butene	56	55
5	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	101	103
6	Acetone	43	58
7	Carbon disulfide	76	78
8	Dichloromethane (Methylene chloride)	88	83
9	Hexane	86	71
10	cis-1,2-Dichloroethene	61	96
11	Methyl ethyl ketone	43	72
12	Chloroform	83	87
13	1,1,1-Trichloroethane	97	99
14	Carbon tetrachloride	117	119
15	Benzene	79	76
16	n-Butanol	56	55
17	Trichloroethylene	130	132
18	Methyl isobutyl ketone (4-Methyl-2-pentanone)	43	58
IS	Toluene- d_8	98	100
19	Toluene	65	63
20	Tetrachloroethylene	166	164
21	Chlorobenzene	112	114
22	Ethylbenzene	92	105
23,24	<i>m</i> -Xylene; <i>p</i> -Xylene	105	77
25	<i>o</i> -Xylene	105	77
26	Styrene	102	74
27	n-Decane	142	84
28,29	3-Ethyltoluene; 4-Ethyltoluene	105	120
30	1,3,5-Trimethylbenzene	120	105
31	2-Ethyltoluene	105	120
32	1,2,4-Trimethylbenzene	105	120
33	1,2,3-Trimethylbenzene	105	120
34	1,4-Dichlorobenzene	146	148

表 5 VOC2 の測定装置及び分析条件

TD-GC/MS 分析条件

分析機器名	加熱脱着オートサンプラー	TD-20 (島津製作所)
	ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)

TD 部	加熱脱離流量	60mL/min
	加熱脱離時間	5min
	バルブ温度	290
	トラップ冷却温度	-10
	トラップ加熱温度	280
	インターフェース温度	300
	ブロック温度	320
	ライン温度	300

GC 部	使用カラム	DB-5MS (Agilent Technologies/J&W) 30m × 0.25mm(id), d f : 0.25 μm
	カラム温度	60 (6min) 6 /min 300 (3min)
	注入方法	Split 10 : 1
	キャリアーガス	ヘリウム(80 kPa)

MS 部	イオン化法	EI 法
	イオン化電圧	70eV
	イオン源温度	250
	インターフェース温度	300
	測定法	SIM 法
	定量法	内標準法

設定質量 (m/z)

		定量イオン	確認イオン
35	(1S)-(-)-a-Pinene	93	92
36	(1S)-(-)-b-Pinene	93	69
37	(R)-(+)-Limonene	68	93
38	n-Undecane	85	156
39	Nonanal	82	68
40	Naphthalene	128	127
41	n-Dodecane	85	170
42	Decanal	82	68
43	Benzothiazole	135	108
44	n-Tridecane	57	85
45	Biphenyl	154	153
46	n-Tetradecane	57	85
IS	Geosmin- d_3	115	128
47	n-Pentadecane	85	71
48	n-Hexadecane	57	85

表6 VOC3 (Aniline) の測定装置及び分析条件

GC/MS 分析条件

分析機器名	ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)
-------	-----------------	---------------------------

GC 部	使用カラム	DB-5MS (Agilent Technologies/J&W) 30m × 0.25mm(id), d f : 0.25 μ m
	カラム温度	50 (1min) 10 /min 140 (0min) 15 /min 290 (5min)
	注入方法	スプリットレス
	注入口温度	250
	注入量	1μL
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)

MS 部	イオン化法	EI 法
	イオン化電圧	70eV
	イオン源温度	250
	インターフェース温度	250
	測定法	SIM 法
	定量法	内標準法

設定質量 (m/z)

		定量イオン	確認イオン
49	Aniline -ヘプタフルオロブチリル化物 (N-Phenylheptafluorobutyramide)	289	120
IS	Aniline- <i>d</i> ₅ -ヘプタフルオロブチリル化物 (N-Phenyl- <i>d</i> ₅ -heptafluorobutyramide)	294	125

表 7 VOC3 (*t*-Butylamine) の測定装置及び分析条件

GC/MS 分析条件

分析機器名	ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所)
-------	-----------------	-----------------------------

GC 部	使用カラム	DB-5MS (Agilent Technologies/J&W) 30m × 0.25mm(id), d f : 0.25 μ m
	カラム温度	60 (1min) 10 /min 140 (0min) 15 /min 290 (5min)
	注入方法	Split 2 : 1
	注入口温度	250
	注入量	2 μ L
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)

MS 部	イオン化法	EI 法
	イオン化電圧	70eV
	イオン源温度	250
	インターフェース温度	250
	測定法	SIM 法
	定量法	内標準法

設定質量 (*m/z*)

		定量イオン	確認イオン
50	<i>t</i> -Butylamine -ベンゾイル化物 (<i>N</i> - <i>t</i> -Butylbenzamide)	122	162
IS	Naphthalene- <i>d</i> ₈	136	108

表 8 VOC4 (Formaldehyde) の測定装置及び分析条件

HPLC 分析条件

分析機器名	高速液体クロマトグラフ	LC-20A システム (島津製作所)
-------	-------------	-----------------------

LC 部	使用カラム	Inertsil Acrolein C18 (GLサイエンス株) (4.6 mm(i.d.) × 250 mm、5 μ m)
	移動相 A	水
	移動相 B	アセトニトリル
	グラジエント	0-13 min A : 45% B : 55% 13-18 min A : 5% B : 95% 18-23 min A : 45% B : 55%
	移動相流量	1mL/min
	カラム温度	40
	試料注入量	20 μ L
	UV 検出器波長	360 nm
	定量法	絶対検量線法

表9 VOC5 (2-Mercaptobenzothiazole) の測定装置及び分析条件

GC-MS/MS 分析条件

分析機器名	ガスクロマトグラフ/タンデム型質量分析計 (GC-MS/MS)	GCMS-TQ8050(島津製作所)
-------	---------------------------------	--------------------

GC 部	使用カラム	DB-1701 (Agilent Technologies/J&W) 30m×0.25mm(id), d f : 0.25 μ m
	カラム温度	50 (1min) 20 /min 160 (0min) 10 /min 260 (3min)
	注入方法	スプリットレス
	注入口温度	230
	注入量	2 μ L
	キャリアーガス	ヘリウム(1.0mL/min)

MS 部	イオン化法	EI
	イオン源温度	250
	インターフェース温度	260
	測定法	MRM 法
	定量法	内標準法

設定質量 (m/z)

	定量イオン	確認イオン
2-Mercaptobenzothiazole -メチル化物 (2-Methylmercaptobenzothiazole)	148>148	181>148
Phenanthrene- <i>d</i> ₁₀	188>188	

参考マニュアルとの相違点

		化学物質分析法開発調査報告書 (平成25年度)(環境省) ¹²⁾	本研究での変更点
試料採取	捕集材	ガラス繊維ろ紙	アスコルビン酸含浸石英ろ紙
	捕集量	85m ³ (700L/min、2時間)	30L (0.5L/min、1時間)
前処理	超音波抽出	ジクロロメタン (50mL、3回)	メタノール (6mL、3mL、2mL)
	転溶・水洗	なし	ジクロロメタン、水洗2回 (アスコルビン酸除去のため)
	最終液量	10mL (ヘキサン)	1mL (ジクロロメタン)
測定	分析機器	GC/MS あるいは GC/HRMS	GC-MS/MS
	カラム	WAX10 (Supelco 製)	DB-1701 (Agilent/J&W 製)
	内標準	Dibenzothiophene- <i>d</i> ₈	Phenanthrene- <i>d</i> ₁₀
	測定法	SCAN	MRM

表 10 VOC6 (Butylated hydroxytoluene) の測定装置及び分析条件

GC/MS 分析条件

分析機器名	ガスクロマトグラフ/質量分析計	GCMS-QP2010 (島津製作所)
-------	-----------------	-----------------------

GC 部	使用カラム	DB-17MS (Agilent Technologies/J&W) 30m × 0.25mm(id), d f : 0.25 μ m
	カラム温度	50 (2min) 20 /min 180 (0min) 5 /min 220 (0min) 10 /min 300 (3.5min)
	注入方法	スプリットレス
	注入口温度	270
	注入量	1 μ L
	キャリアーガス	He

MS 部	イオン化法	EI 法
	イオン化電圧	70eV
	イオン源温度	260
	インターフェース温度	280
	測定法	SIM 法
	定量法	内標準法

設定質量 (m/z)

	定量イオン	確認イオン
Butylated hydroxytoluene	205	220
Butylated hydroxytoluene- d_{24}	225	243
Hexachlorobenzene- $^{13}C_6$	290	292

表 11 分析結果一覧 (VOC1)

単位：μg/m³ (at 20)

調査地点	ゴール前 高さ 15 c m	ゴール前 高さ 91 c m	右サイド 高さ 91 c m	左サイド 高 91 c m	センター サークル 高 91 c m	外 (プランク) 高 91 c m
Chloromethane	1.3	1.3	1.2	1.3	1.1	1.2
1,3-Butadiene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
trans-2-Butene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
cis-2-Butene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6
Acetone	2.7	3.4	2.7	2.6	2.5	2.8
Carbon disulfide	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Dichloromethane	0.7	0.6	0.7	0.9	1.4	1.6
Hexane	0.9	0.9	1.1	1.1	1.4	1.4
cis-1,2-Dichloroethene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Methyl ethyl ketone	0.5	0.5	0.7	0.8	1.0	1.3
Chloroform	<0.3	<0.3	0.4	0.3	<0.3	0.3
1,1,1-Trichloroethane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Carbon tetrachloride	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6
Benzene	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1	1.2
n-Butanol	<0.3	<0.3	1.2	0.7	<0.3	<0.3
Trichloroethylene	<0.3	<0.3	0.7	0.8	1.1	1.4
Methyl isobutyl ketone	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Toluene	2.9	3.1	4.1	4.0	5.4	6.3
Tetrachloroethylene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.3	0.3
Chlorobenzene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Ethylbenzene	0.4	0.4	0.6	0.6	1.0	1.2
<i>m</i> -Xylene; <i>p</i> -Xylene	0.5	0.6	0.6	0.7	0.9	1.1
<i>o</i> -Xylene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.4	0.4
Styrene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
n-Decane	0.4	0.4	0.8	0.7	0.8	1.1
3-Ethyltoluene; 4-Ethyltoluene	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.6
1,3,5-Trimethylbenzene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
2-Ethyltoluene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
1,2,4-Trimethylbenzene	0.4	0.4	0.6	0.5	0.7	0.8
1,2,3-Trimethylbenzene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
1,4-Dichlorobenzene	0.4	0.4	0.4	<0.3	0.3	0.4

表 12 分析結果一覧 (VOC2-VOC6)

単位：μg/m³ (at 20)

調査地点	ゴール前 高さ 15 c m	ゴール前 高さ 91 c m	右サイド 高さ 91 c m	左サイド 高 91 c m	センター サークル 高 91 c m	外 (プランク) 高 91 c m
(1S)-(-)-a-Pinene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
(1S)-(-)-b-Pinene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
(R)-(+)-Limonene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
n-Undecane	<0.3	<0.3	0.5	0.4	0.6	0.5
Nonanal	0.3	0.3	0.3	<0.3	0.8	0.4
Naphthalene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
n-Dodecane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.3	<0.3
Decanal	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.4	<0.3
Benzothiazole	<1	<1	<1	<1	<1	<1
n-Tridecane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Biphenyl	<1	<1	<1	<1	<1	<1
n-Tetradecane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
n-Pentadecane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
n-Hexadecane	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Aniline	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
t-Butylamine	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Formaldehyde	0.8	0.8	1.0	1.0	1.3	1.3
2-Mercaptobenzothiazole	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
Butylated hydroxytoluene	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
試料採取地点 平均気温()	3.4	3.3	2.3	2.4	1.4	1.6
試料採取地点 平均湿度(%)	72	73	94	80	99	88
気象観測地点 最多風向	西		西北西		西北西	
気象観測地点 平均風速(m/s)	2.1		1.9		2.0	

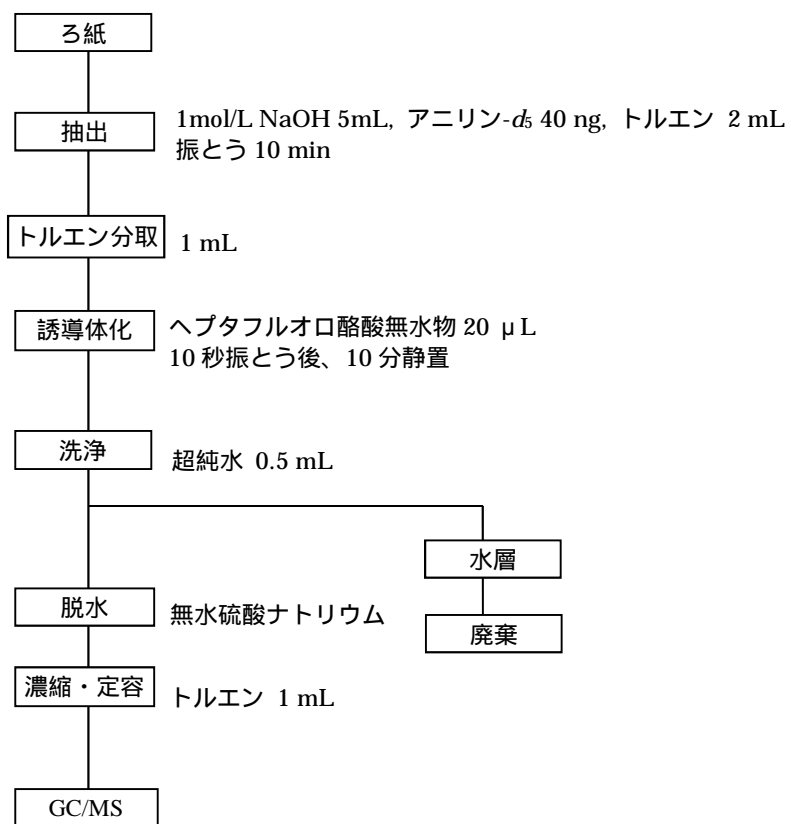


図1 VOC3 (Aniline) の前処理フロー

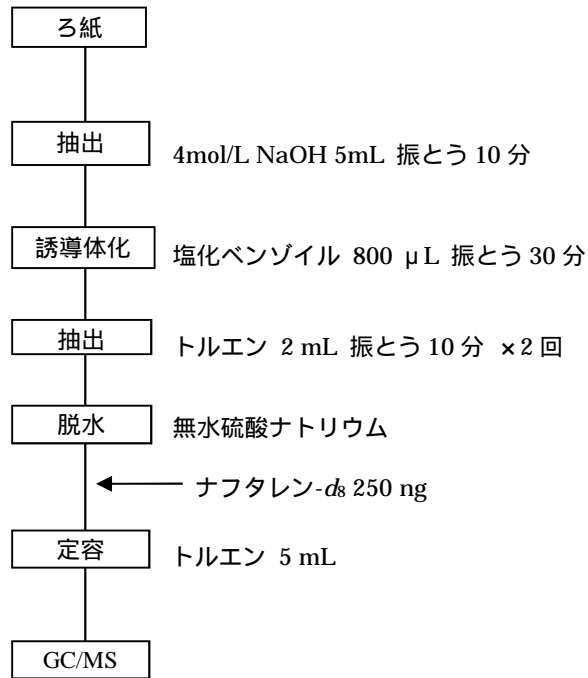


図2 VOC3 (*t*-Butylamine) の前処理フロー

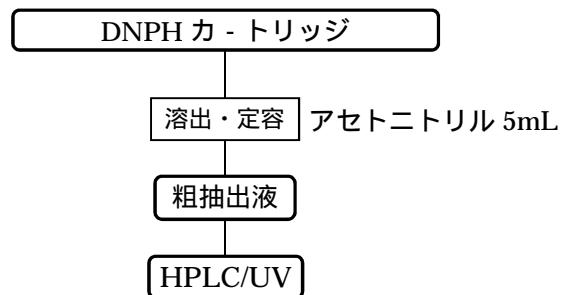


図3 VOC4 (Formaldehyde) の前処理フロー

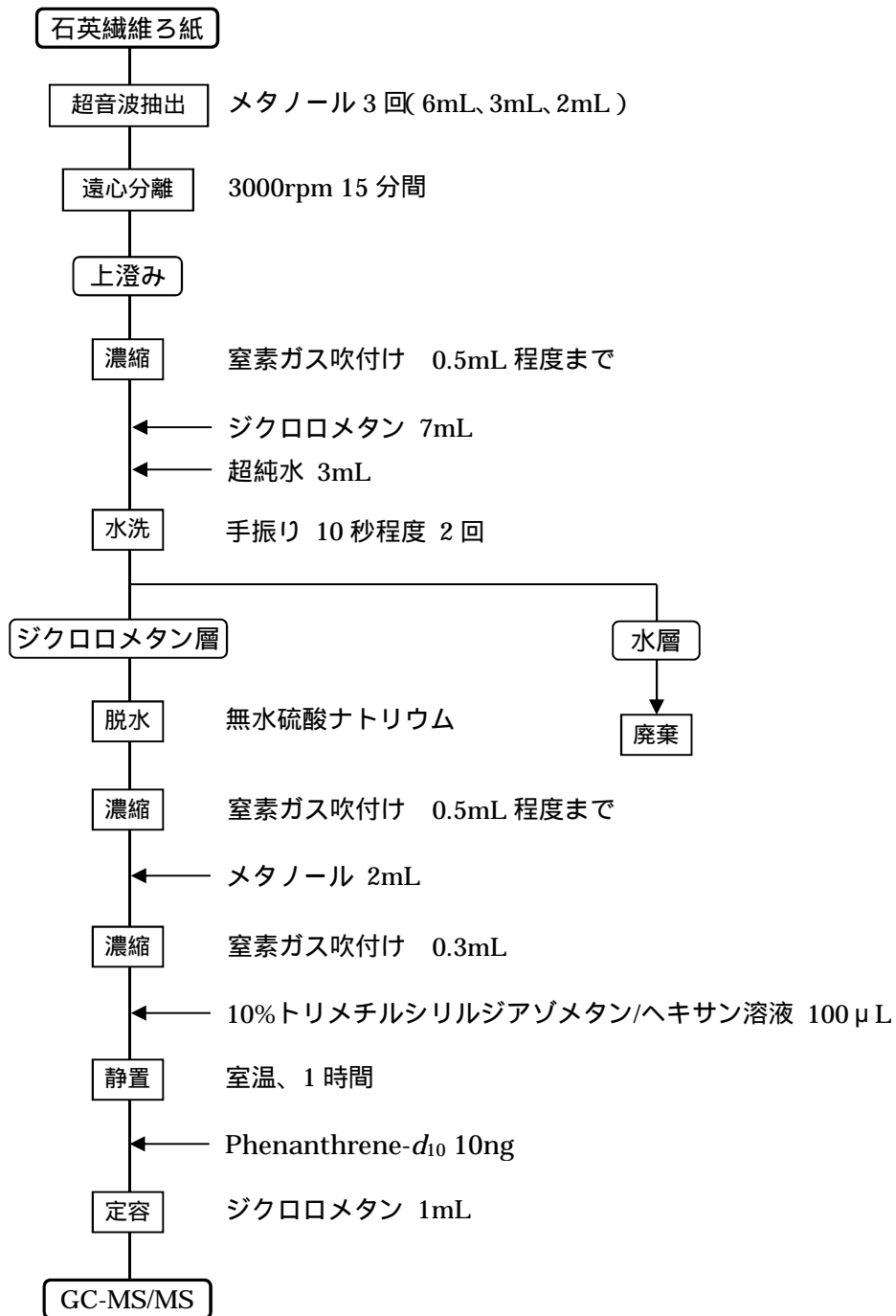


図 4 VOC5 (2-Mercaptobenzothiazole) の前処理フロー

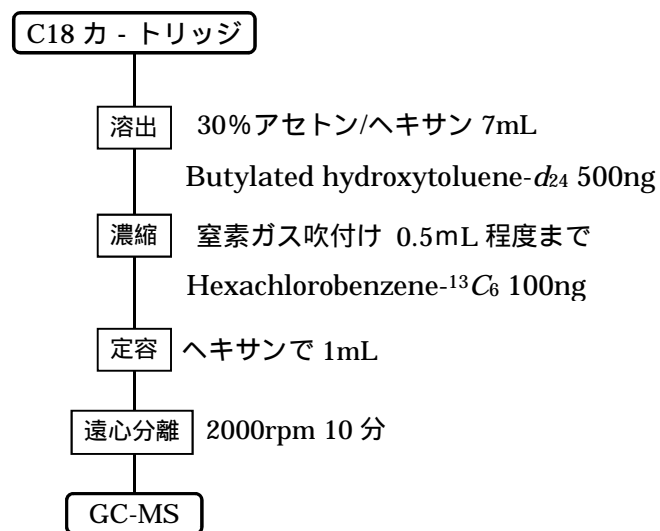


図5 VOC6 (Butylated hydroxytoluene) の前処理フロー

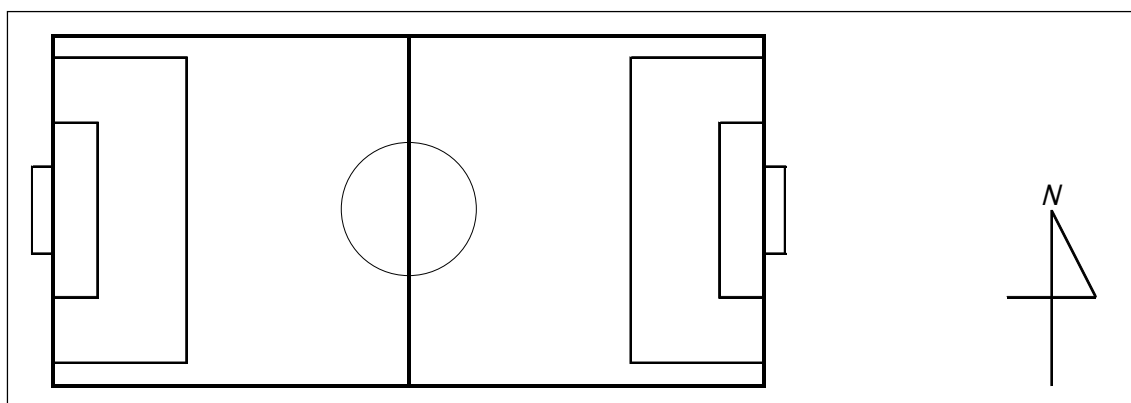


図6 人工芝グラウンドにおける大気サンプリング地点

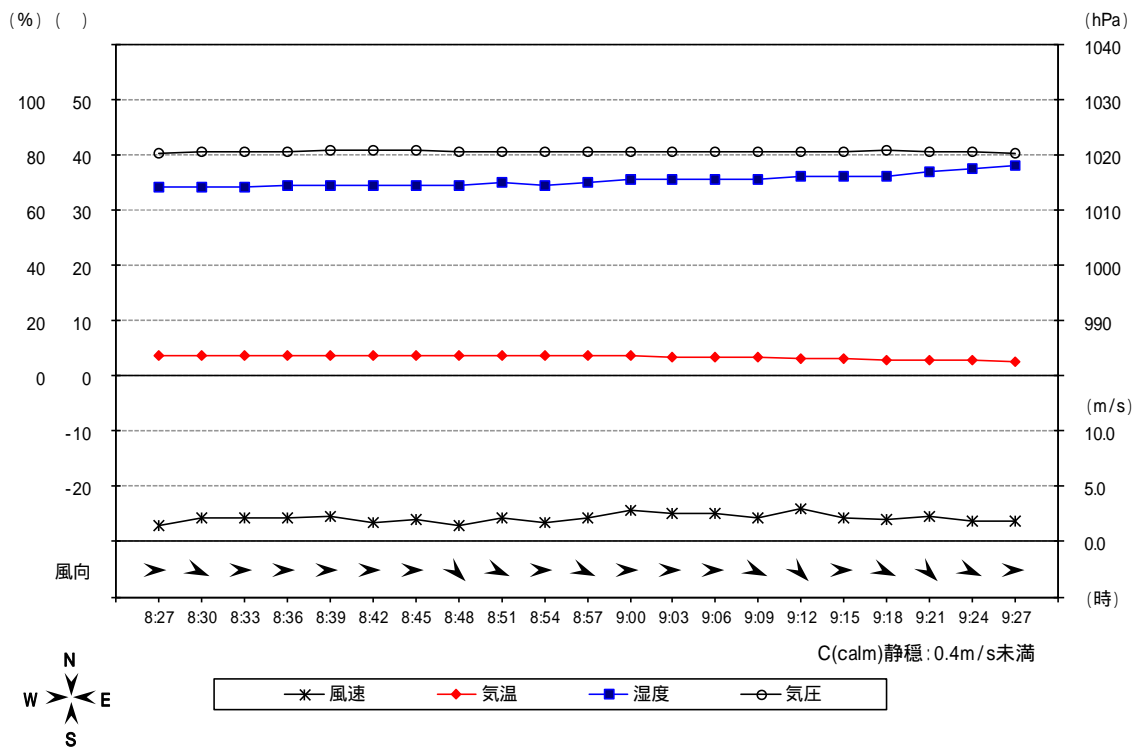
ゴール前 高さ 15 cm, ゴール前 高さ 91 cm, 右サイド 高さ 91 cm, 左サイド 高さ 91 cm, センターサークル 高さ 91 cm, 外 (バックグラウンド) 高さ 91 cm

付属資料 1 (調査地点 採取時の気象条件)

測定場所 : 気象観測地点 (地点 採取時)
採取時間 : 8:27 ~ 9:27

項目	気温 ()	湿度 (%)	平均風速 (m/s)	風向 (16方位)	気圧 (hPa)
採取時間:					
8:27	3.6	68	1.4	西	1020.2
8:30	3.5	68	2.1	西北西	1020.4
8:33	3.6	68	2.1	西	1020.5
8:36	3.5	69	2.2	西	1020.5
8:39	3.5	69	2.3	西	1020.7
8:42	3.6	69	1.7	西	1020.7
8:45	3.6	69	2.0	西	1020.7
8:48	3.7	69	1.5	北西	1020.5
8:51	3.5	70	2.1	西北西	1020.5
8:54	3.6	69	1.7	西	1020.5
8:57	3.5	70	2.1	西北西	1020.5
9:00	3.5	71	2.8	西	1020.5
9:03	3.4	71	2.5	西	1020.5
9:06	3.4	71	2.6	西	1020.5
9:09	3.4	71	2.2	西北西	1020.4
9:12	3.1	72	2.9	北西	1020.5
9:15	3.1	72	2.1	西	1020.5
9:18	2.9	72	2.0	西北西	1020.7
9:21	2.7	74	2.3	北西	1020.4
9:24	2.7	75	1.8	西北西	1020.4
9:27	2.6	76	1.8	西	1020.2
平均値	3.3	71	2.1		1020.5
最高値	3.7	76	2.9		1020.7
最低値	2.6	68	1.4		1020.2
最多風向				西	

C(calm)静穏: 0.4m/s未満

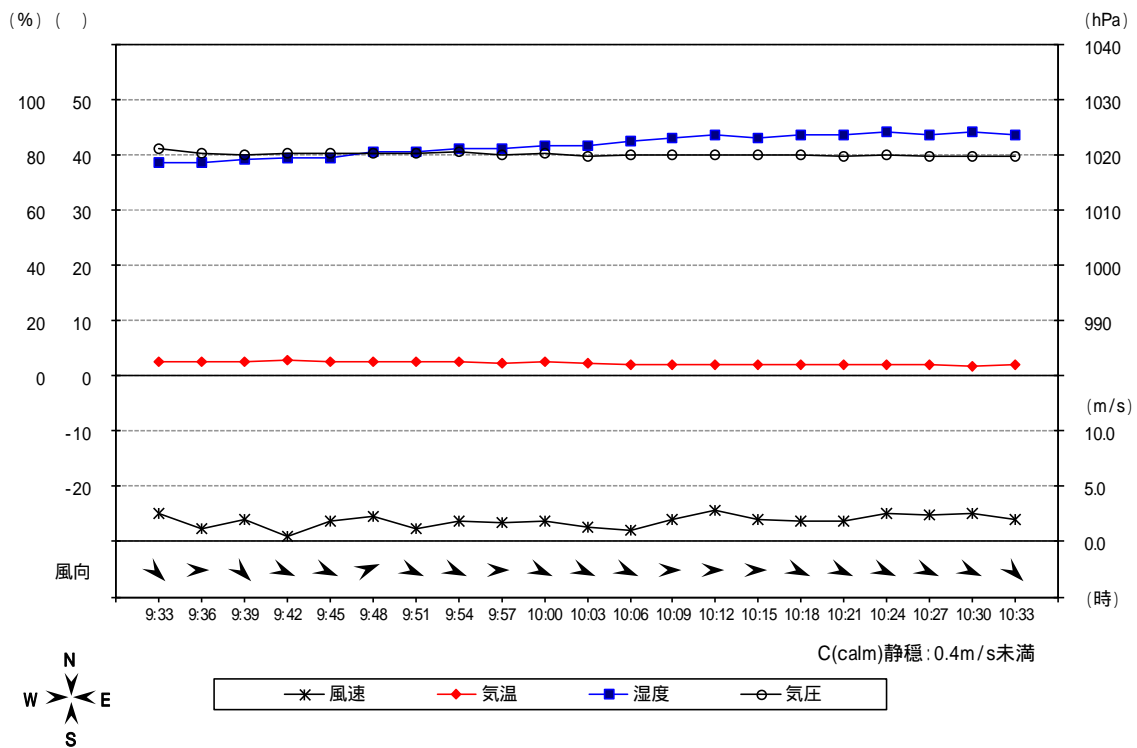


付属資料 2 (調査地点 採取時の気象条件)

測定場所 : 気象観測地点 (地点 採取時)
採取時間 : 9:33 ~ 10:33

項目 採取時間	気温 ()	湿度 (%)	平均風速 (m/s)	風向 (16方位)	気圧 (hPa)
9:33	2.6	77	2.6	北西	1020.9
9:36	2.6	77	1.2	西	1020.2
9:39	2.4	78	2.0	北西	1020.0
9:42	2.7	79	0.5	西北西	1020.2
9:45	2.6	79	1.8	西北西	1020.2
9:48	2.4	81	2.3	西南西	1020.2
9:51	2.6	81	1.2	西北西	1020.2
9:54	2.4	82	1.8	西北西	1020.4
9:57	2.3	82	1.7	西	1020.0
10:00	2.4	83	1.8	西北西	1020.2
10:03	2.3	83	1.3	西北西	1019.7
10:06	2.1	85	1.0	西北西	1020.0
10:09	2.0	86	2.0	西	1020.0
10:12	1.9	87	2.8	西	1019.9
10:15	1.9	86	2.0	西	1020.0
10:18	2.1	87	1.9	西北西	1020.0
10:21	2.0	87	1.9	西北西	1019.7
10:24	2.0	88	2.6	西北西	1019.9
10:27	2.0	87	2.4	西北西	1019.7
10:30	1.8	88	2.5	西北西	1019.7
10:33	1.9	87	2.0	北西	1019.7
平均値	2.2	83	1.9		1020.0
最高値	2.7	88	2.8		1020.9
最小値	1.8	77	0.5		1019.7
最多風向				西北西	

C(calm)静穏: 0.4m/s未満



付属資料 3 (調査地点 採取時の気象条件)

測定場所 : 気象観測地点 (地点 採取時)
採取時間 : 10:40 ~ 11:40

項目 採取時間	気温 ()	湿度 (%)	平均風速 (m/s)	風向 (16方位)	気圧 (hPa)
10:40	2.1	87	1.7	西北西	1019.4
10:43	1.8	88	1.5	西北西	1019.2
10:46	1.7	89	2.1	北西	1019.4
10:49	1.7	89	2.5	西北西	1019.2
10:52	1.7	89	2.7	西北西	1019.0
10:55	1.7	89	1.8	西北西	1019.0
10:58	1.9	87	1.2	西北西	1019.2
11:01	1.5	90	1.6	西北西	1019.0
11:04	1.3	90	1.9	西北西	1018.5
11:07	1.1	90	2.1	北西	1018.9
11:10	1.1	90	1.3	北西	1018.7
11:13	1.3	90	1.3	北西	1018.5
11:16	1.4	90	2.4	北西	1018.7
11:19	1.6	89	2.1	西北西	1018.7
11:22	1.6	90	2.5	西北西	1018.5
11:25	1.4	91	2.1	北西	1018.2
11:28	1.3	92	2.6	西北西	1018.2
11:31	1.4	91	2.4	西北西	1018.4
11:34	1.9	90	2.1	西北西	1018.2
11:37	1.8	92	2.2	西	1018.2
11:40	2.0	92	1.5	西北西	1018.0
平均値	1.6	90	2.0		1018.7
最高値	2.1	92	2.7		1019.4
最小値	1.1	87	1.2		1018.0
最多風向				西北西	

C(calm)静穏: 0.4m/s未満

