

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

ゴムチップ関連金属類の曝露評価

研究分担者 久保田 領志 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官

廃タイヤを破砕したゴムチップは弾性充填材として、スポーツ競技場の人工芝等に利用されている。米国ではゴムチップを使用する人工芝グラウンドで競技しているサッカー選手に血液性のがんの発症が多いとの報道がされ、米国環境保護庁（USEPA）等は、人工芝グラウンドに使われる廃タイヤ由来のゴムチップの安全性について調査している。こうしたゴムチップを使用した人工芝グラウンドは我が国でも増加しており、その健康影響を早急に評価することが求められている。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。本分担研究では摂食した人工芝用ゴムチップ中の有害金属類の胃液中への移行量を評価するために、金属類等の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土壌含有量基準と比較した。先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された一部の試料を対象に、環境省告示第 19 号を改変した方法で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。曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに使用されているゴムチップを採取し全量分析した。グラウンド内の採取地点間での検出濃度の差はほとんどの金属類で無かった。

A. 研究目的

廃タイヤを破砕したゴムチップは弾性充填材として、スポーツ競技場の人工芝等に利用されている。米国ではゴムチップを使用する人工芝グラウンドで競技しているサッカー選手に血液性のがんの発症が多いとの報道がされ、2016年2月に米国環境保護庁（USEPA）は、人工芝グラウンドに使われる廃タイヤ由来のゴムチップの安全性について調査を開始すると発表、12月に調査の進行状況や文献レビューの結果等が報告された¹。こうしたゴムチップを使用した人工芝グラウンドは我が国でも増加しており、その健康影響を早急に評価することが求められている。

本分担研究では、先行研究において、我が国に流通するゴムチップから検出され、有害性評価シートで優先評価物質とされた金属類及び含有量の多かった金属類等を中心に、曝露評価対象物質を選定し、選定された金属類のゴムチップの摂食による経口曝露を想定し、人工胃液による溶出試験方法を構築するとともに、曝露評価に向けた予備調査を実施した。

B. 研究方法

金属類の溶出試験の予備検討は、先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された試料で、廃タイヤ由来の試料 A（Zn、Cu

及び Pb で最大値) エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 製の試料 B (Cr で最大値) 工業用ゴム由来の試料 C (Sb で最大値) 廃タイヤ由来の試料 D (Cd で最大値) 及び熱可塑性エラストマー (TPE) 製の試料 E (As で最大値) の 5 試料を対象とした。溶出方法は、環境省告示第 19 号を一部改変して実施し、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 0.08mol/L 塩酸、環境省告示第 19 号では 1 mol/L) を 100mL 加え、37 °C で 2 時間振とうした。その後、上清を 0.2µm フィルターでろ過し、ICP-MS に供した。測定対象金属類は、それぞれの試料中で最大値で検出されたものを中心に選択した。環境省告示第 19 号では、土壤汚染対策法施行規則の規定に基づき、環境大臣が定める土壤含有量調査に係る測定方法が定められている。溶出条件の違いによる溶出試料中金属類濃度の差異の評価は、ASTM International の人工芝充填物中の溶出可能な有害金属類に関する規格 (ASTM F3188-16) 及び玩具の安全性評価のための欧州規格 (EN71-3:2013) に従って実施する。表 1 に各溶出試験の溶出条件を示す。

曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに施工されているゴムチップを採取した。ゴムチップは、グラウンド上の 4 地点 (中央、右、左、ゴール前) において、掃除機を用いて採取した。試料は、採取後、ゴミ等を取り除きドラフト内で風乾し、褐色ガラス瓶に保管した。4 地点から採取した試料に加えて、風乾後の各試料から一定量分取し均一に混合した混合試料も作製した。ゴムチップ試料中金属類の全量分析は、ゴムチップ試料を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。27 元素の定量は各試料三併行で ICP-MS にて実施した。また、Hg は加熱気化水銀分析装置にて四併行で測定し、最大値、中央値及び最小値を求めた。

C. 研究結果

先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された試料を対象に、予備検討の条件で溶出試験を実施した。土壤汚染の状況の把握や土壤汚染によるヒト健康被害の防止を目的とする土壤汚染対策法で含有量基準が規定されている金属類であり、本研究の測定対象でもある金属類の溶出液中の濃度は、Cr で <0.025 ~ 0.081 µg/g、As で全て <0.05 µg/g、Se で全て <0.25 µg/g、Cd で全て <0.01 µg/g、Pb で 0.020 ~ 0.25 µg/g であった (表 2)。

曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに施工されているゴムチップを採取し全量分析した。ICP-MS で測定した 27 元素中三併行分析で一試料以上で検出されたのは Li、Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Sn、Ba 及び Pb の 16 元素であった (表 3)。Zn の濃度が最も高く、Al 及び Fe も次いで高濃度であり、また、Pb についても中央値が 28.1 µg/g、最大値が 30.2 µg/g であった。Hg については、四併行全てで検出されたが、全てで 0.1 µg/g 未満であった (表 4)。

各地点で三併行もしくは四併行試料の全てで検出された 12 金属類 (Cu、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Sr、Sn、Pb 及び Hg) について、採取地点間の比較を行った。各地点の試料は、Kolmogorov-Smirnov 検定の有効サンプルサイズが規定 (5 以上) 未満となり、正規性の検定ができなかったため、正規分布していると仮定して一元配置分散分析によるパラメトリックな多群間比較を行った。また、一元配置分散分析で有意差があった場合は、各採取地点間の差異について Tukey-Kramer 法による多重比較を行った。特に、有害金属類 8 種 (Cr、As、Se、Cd、Sb、Ba、Pb 及び Hg) について採取地点間差を検定した結果、三併行もしくは四併行試験すべてで検出された Pb、C 及び Hg について、地点間差は認められず、その他のほとんどの金属類についても同様の結果

であった(図1)。

D. 考察

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。本研究では摂食した人工芝用ゴムチップ中の有害金属類の胃液中への移行量を評価するために、金属類等の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土壌含有量基準と比較した。先行研究で得られた人工芝用ゴムチップ中金属類の全量分析の結果では、Cd、Se、Pb及びAsは基準値未満であったが、本研究の結果は総Crであり過大評価となっている可能性があるが、EPDMの2試料がCr(VI)の基準値を超えていた。一方、上述の溶出試験の溶出液中の金属類濃度は全てで基準値未満であり、全量分析値の約12~40万分の1と極めて低値であった。本研究の溶出条件は環境省告示第19号とは溶出液の塩酸濃度が異なり、約13分の1と低濃度ではあるが、ASTM F3188-16やEN71-3:2013ではそれぞれ0.08 mol/L、0.07 mol/Lと同程度である。また、環境省告示第19号では溶出条件は室温(25)であるが、本研究及びASTM F3188-16では37 としており、後者の方がより実際ヒトの胃内の状況を模しているものと考えられる。これ以外の溶出条件の違いは重量体積比であり、本研究及び環境省告示第19号が3%であるのに対し、ASTM F3188-16やEN71-3:2013では2%である。引き続き、これらの溶出条件で検討を行い、適切な溶出条件を決定する。

曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに施工されているゴムチップを採取し全量分析した。検出された金属類の種類は17種で、Znの濃度が最も高く、Al及びFeも次いで高濃度であった。三併行の分析で、Pbは中央値が28.1 µg/g、最大値が30.2 µg/gであった。既報の実際のフィールドを対象とした人工芝ゴムチップの調査

において、同一フィールド内の複数の地点で調査がされているため、本予備調査でも同様に行った。各地点で三併行もしくは四併行試料の全てで検出された12金属類について地点間比較を行った結果、ほとんどの金属類で地点間差は無かった。この傾向は、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無かったことが報告されている。

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、金属類の溶出に関わる標準試験法を調査し、先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された一部の試料を対象に、環境省告示第19号を改変した方法で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。曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに使用されているゴムチップを採取し全量分析した。グラウンド内の採取地点間での検出濃度の差はほとんどの金属類で無かった。

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

表1 溶出試験の条件比較

項目	環境省告示第19号	ASTM F3188-16	EN71-3:2013
対象試料	土壤	人工芝充填物	玩具
対象元素	Cd, Hg, Se, Pb, As, F, B	Sb, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se	B, Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Hg
試料量	6g	採取した100gから0.1gを分取	0.01~0.1g
溶出溶媒	1 mol/L塩酸	0.08 mol/L塩酸	0.07 mol/L塩酸
溶出溶媒量	重量体積比3% (試料6g : 1 mol/L塩酸200 mL) 33.333倍量	50倍量 (試料0.1g : 0.08 mol/L塩酸5 mL)	50倍量 (試料0.1g : 0.07 mol/L塩酸5 mL)
溶出温度	室温 (25)	37 ± 2	特記なし
溶出条件	振とう回数200回/min、振とう幅4~5cm、容器：ポリエチレンもしくは測定対象物質が吸着・溶出しにくいもので溶媒の1.5倍以上の容積をもつもの	特記なし	容器：溶媒の1.5~5倍の容積をもつもの
溶出時間	2時間振とう、10~30分静置の後、必要に応じて上澄み液を孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過し検液とする。	先に1分間振とうし、混合物のpHを測定する。pHが1.5より大きい場合は、2 mol/L (7.3%) の塩酸をpHが1.0~1.5になるまで振とうしながら滴下する。その後、遮光して1時間振とうし、37 ± 2 で1時間放置する。孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、必要であれば、5000~500rpmで10分以内で遠心分離する。	先に1分間振とうし、混合物のpHを測定する。pHが1.5より大きい場合は、2 mol/Lの塩酸をpHが1.0~1.5になるまで振とうしながら滴下する。その後、遮光して1時間振とうし、37 ± 2 で1時間放置する。孔径0.45μmのメンブランフィルターでろ過する。
備考	特定有害物質が含まれる汚染土壌を直接採取することによる健康リスクの評価を目的としている	人工芝充填物中の抽出可能な有害金属に関するASTM規格 世界最大規模の標準化団体であるASTM International (米国試験材料協会：旧称 American Society for Testing and Materials) が策定・発行する規格	「EN71 (Safety of toys/玩具の安全性)」のPart 3は「特定元素の移行 (Migration of Certain Elements)」であり、玩具中の重金属類が、接触や誤飲により健康に影響を与えるレベルで含まれているか否かを調べる溶出試験 玩具の安全性に関する欧州規格

表2 予備的な溶出試験の結果（濃度：μg/g）

試料名	Cr	As	Se	Cd	Pb
A	0.0781	<0.05	<0.25	<0.01	0.156
B	0.0559	<0.05	<0.25	<0.01	0.172
C	<0.025	<0.05	<0.25	<0.01	0.252
D	0.0805	<0.05	<0.25	<0.01	0.184
E	<0.025	<0.05	<0.25	<0.01	0.0204
土壌含有量基準	250	150	150	150	150

表3 予備的なフィールド調査試料の全量分析の結果（平均濃度：μg/g）

試料名	Li	Mg	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co
施工前	0.784*	441*	1282	1.62	2.72	6.36	599	256
ゴール前	0.750*	219	2062	4.19	4.22	7.10	352	132
中央	0.859*	242	1658	1.86	2.88	7.01	340	87
右	0.878*	224	1676	2.76	2.78	10.2	563	157
左	0.525*	345	827	1.45	1.81	6.32	254	131
施工後(混合)	1.36*	179	1705	2.75	3.30	7.91	363	182

*三併行で分析して二試料以下で検出されたもの、または、全てで未検出であったもの。

試料名	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Ba	Pb
施工前	56.53	20584	1.58	4.86	0.745*	2.16	3.37*	31.7
ゴール前	24.76	17904	1.80*	5.16	0.807*	2.21	4.90*	28.1
中央	21.79	18092	1.66	4.93	0.700*	2.27	ND*	25.9
右	21.10	21716	2.09*	5.85	0.560*	2.53	1.68*	29.1
左	14.71	18535	2.08	4.57	ND*	1.92	1.65*	25.7
施工後(混合)	23.66	20166	2.29*	4.87	0.880*	3.32	ND*	30.2

*三併行で分析して二試料以下で検出されたもの、または、全てで未検出であったもの。

表4 予備的なフィールド調査試料のHgの全量分析の結果（濃度：μg/g）

試料名	最大値	中央値	最小値
施工前	0.0129	0.0111	0.0100
ゴール前	0.0175	0.0150	0.0121
中央	0.0231	0.0134	0.0128
右	0.0173	0.0142	0.0137
左	0.0168	0.0152	0.0131
施工後(混合)	0.0186	0.0176	0.0147

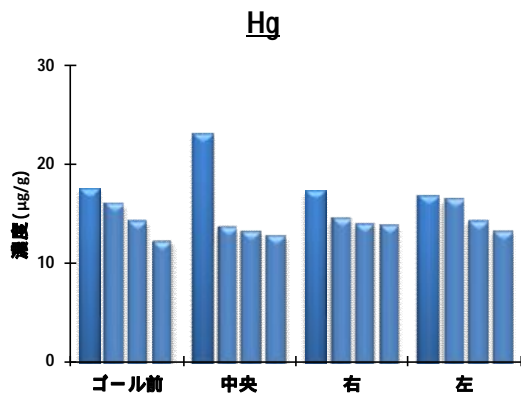
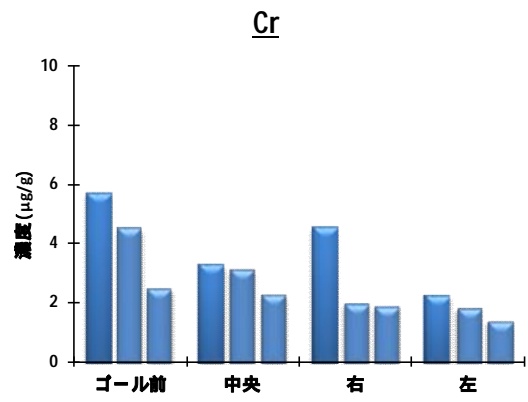
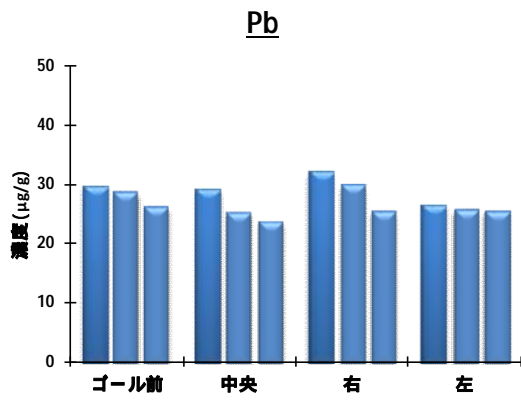


図1 人工芝ゴムチップ中の有害金属類8種の検出濃度の採取地点間比較
(As、Se、Cd、Sb及びBaは未検出)