

厚生労働科学研究費補助金（厚生労働行政推進調査事業費）

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

ゴムチップ関連準揮発性有機化合物の曝露評価

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	西 以和貴	神奈川県衛生研究所	理化学部	技師

本分担研究では、先行研究でゴムチップからの検出が確認されているゴム添加剤等 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) について、予備調査により人工芝グラウンドの異なる 4 地点から得られた試料及びそれらの混合試料を分析した。また、溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の分析法を検討した。人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料からは、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。それらの化合物についてグラウンド内の 4 地点間の濃度を比較すると、ほとんどの化合物は差が認められなかったこと、混合試料と 4 地点との比較でもほとんどの化合物で差が認められないことから、今後、人工芝グラウンドを調査する際には、4 地点から試料を採取し等量混合した試料を、代表試料として扱うことができるものと考えられた。溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の分析法を検討し、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。

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 (USEPA) 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⁾。また、欧州化学品庁 (ECHA) やオランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) においても、ゴムチップの安全性に関す

る調査が実施された^{2,3)}。

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る。そのため、平成 28 年度に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に、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」を実施した⁴⁾。この先行研究では、ゴムチップに含有される物質の種類や濃度等の実態を明

らかにし、人工芝グラウンド及びゴムチップ関連物質の発がん性を主としたハザードの懸念性を分類した。本研究では人工芝グラウンドのゴムチップ曝露に起因する健康影響評価をするため、先行研究の成果をもとに人工芝用ゴムチップに含まれる物質について、曝露量を推定し有害性/許容値情報と比較して、健康リスク評価を実施することを目的としている。

本分担研究では、ゴム添加剤等、多環芳香族炭化水素類(PAHs)及び関連化合物類等の準揮発性有機化合物(SVOCs)について、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を実施し、それぞれの経路からの曝露量を評価することを目的としている。本年度は、溶出試験の実施に向けて、溶出試験を想定した溶液からの対象 SVOCs の分析方法の検討を実施した。また、揮発性有機化合物(VOCs)の分担研究で実施した、人工芝グラウンドの予備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 について含有量分析を実施した。なお、本分担研究で対象とした SVOCs は、先行研究でゴムチップからの検出が確認されたゴム添加剤等 42 化合物、並びに PAHs 及びその類縁化合物 32 化合物とした。

B. 研究方法

B1. 試料

分担研究者の人工芝グラウンドにおける VOCs の予備調査時に、人工芝グラウンド上から実際に使用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(左、中央、右、ゴール前)から、掃除機を用いて採取した。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。

B2. 試薬類

B2.1. ゴム添加剤等

分析対象とした化合物の名称、略称、CAS 番号及び試薬入手先について表 1 に示した。GC-MS の内部標準物質として用いた、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール- d_{24} は C/D/N Isotopes INC. 製、アントラセン- d_{10} 及びクリセン- d_{12} は関東化学株式会社製の環境分析用を購入した。LC-MS/MS の内部標準には和光純薬工業社製のレセルピンを用いた。芳香族アミン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⁵⁾。そのため、酸化防止剤としてピロガロール(和光純薬工業社製)を 1000 $\mu\text{g/mL}$ 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、アセトン及び酢酸エチルは関東化学社製の残留農薬分析用を、メタノールは Merck Sigma-Aldrich 製の HPLC 用をそれぞれ用いた。ギ酸は和光純薬工業社製の LC-MS 用を用いた。試験には Merck Millipore 製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した水を使用した。

塩化ナトリウムは Merck Sigma-Aldrich 製、リン酸二水素カリウム及び無水リン酸水素二ナトリウムは関東化学社製の特級試薬を用いた。塩酸及び 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液は和光純薬工業社製の有害金属測定用及び容量分析用をそれぞれ用いた。溶出試験を模した溶液からの対象化合物の回収試験には、日本薬局方⁶⁾における溶出試験液である第一液及び第二液を用いた。第一液は、塩化ナトリウム 2.0 g に濃塩酸 7 mL を加え、水で 1 L に定溶したものをを使用した(pH=1.2)。第二液は、リン酸二水素カリウム 3.40 g と無水リン酸水素二ナトリウム 3.55 g を水に溶かして 1 L に定溶した後に、水と等量混合したものをを使用した(pH=6.8)。

B2.2. PAHs 及びその類縁化合物

分析対象とした化合物の名称、略称、CAS 番号及び試薬入手先について表 2 に示した。内部標準物質として用いた、ナフタレン-d₈ は C/D/N Isotopes INC. 製、クリセン-d₁₂ 及びペリレン-d₁₂ は関東化学株式会社製の環境分析用を、アセナフテン-d₁₀ は和光純薬工業社製の環境分析用を用いた。定量分析時には AccuStandard 社から購入した混合標準溶液である、多環芳香族炭化水素標準品（ケベック州環境省、多環芳香族炭化水素混合物）（500 µg/mL ジクロロメタン:ベンゼン溶液）を用いた。この混合標準液に含まれる化合物は表 2 に示したとおりであり、当該製品に含まれない化合物は前述の標準物質を個別にトルエンに溶解したものをを用いた。

トルエン、ヘキサン及び無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業製の残留農薬分析用、ジエチレングリコールは特級を用いた。

溶出試験を模した溶液からの対象化合物の回収試験には、ゴム添加剤等と同じく日本薬局方における溶出試験液である第一液及び第二液を用いたが、作製には全て和光純薬工業社製の試薬を用いた。

B2.3. 統計解析

人工芝グラウンド上から採取したゴムチップ試料（Left、Center、Right、Goal）及びそれらを混合した試料（Mix）について、そこに含まれている化合物濃度の試料間での差異を統計解析した。始めに、一元配置分散分析にて等分散性を確認した後、人工芝グラウンド内の 4 地点から採取した試料について Tukey 法の多重比較検定を、混合試料と 4 地点から得られた試料との差異の有無を Dunnet 法にて検定した。

B3. ゴムチップ中含有量分析方法

B3.1. ゴム添加剤等

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 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 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を 2 µg/mL 含むアセトン溶液を 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。全ての分析は各試料について 3 併行で行った。

B3.2. PAHs 及び類縁化合物

試料の抽出方法は、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⁷⁾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 加えた。セプタム付クリップキャップで蓋をし、超音波洗浄機（シャープマニファクチャリングシステム社製 UT-105HS）で 60、60 分間抽出を行った。超音波洗浄機から取り出した後、放冷し、0.20 µm のシリンジフィルター（GL クロマトディスク: ジーエルサイエンス社製）でろ過した後、

GC-MS 分析にて分析した。全ての分析は各試料について 3 併行で行った。

B4. 溶出試験を想定した回収率試験

B4.1. ゴム添加剤等

溶出試験の溶出液を想定した溶液に標準物質を添加し、各化合物の抽出条件を検討した。抽出法として、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検討した。全ての分析は各試料について 3 併行で行った。

液々抽出では、3 種類の有機溶媒(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。はじめに、溶出試験の溶出液を想定した第一液 20 mL に、0.05 µg/mL となるように各化合物を添加した。次に、抽出溶媒を 10 mL 加え、15 分振とうした後、15 分間遠心分離し溶媒相を分取した。この操作を三回行い、得られた溶媒相を一つに混ぜ合わせた。その試料溶液を 35 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、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 2 µg/mL 含むアセトン溶液を 50 µL 添加し混ぜ合わせた後、GC-MS にて分析した。また、定容後の溶液を、0.2 mL 分取し窒素気流下で乾固した後、メタノール 1 mL に溶解させた。次に、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、LC-MS/MS にて分析した。また、抽出時の pH の影響評価のため、第一液に各化合物を添加後に水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和後、ジクロロメタン抽出した。

固相抽出については、Sep-Pak® Plus PS-2 Cartridges (PS-2)、Sep-Pak® Plus C18 Cartridges (C18) 及び Oasis® HLB Plus Extraction Cartridges (HLB) の 3 種類の固相カラム (Waters 製) を用いた。あらかじめ 5 mL の

アセトン及び水でコンディショニングした固相カラムに、対象化合物を 0.1 µg/mL 含む第二液を 10 mL 負荷した。負荷後、固相カラムを 3000 rpm で 15 分間遠心脱水した。遠心後、アセトン 5 mL 及びジクロロメタン 5 mL で固相から各化合物を溶出した。溶出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、35 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 5 mL に定容した。その溶液を、液々抽出と同様に GC-MS 及び LC-MS/MS にて測定した。C18 固相カラムについては、対象化合物を 0.05 µg/mL 及び 0.025 µg/mL 含む第二液についても検討した。

B4.2. PAHs 及び関連化合物

溶出試験の溶出液を想定した第一液及び第二液各 10 mL に、0.005 µg/mL となるように対象化合物を添加した。ヘキサン 5 mL を加え、15 分間振とうした後、15 分間遠心分離し溶媒相を分取した。この操作をもう一度行い、得られた溶媒相を一つに混ぜ合わせた。合わせた溶媒相を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 1 mL 以下に窒素気流下で濃縮した後、トルエンで 5 mL に定容した。次に、内部標準物質を 10 µg/mL 含むトルエン溶液を 250 µL 加えよく混ぜた後、GC-MS にて測定した。全ての分析は各試料について 4 併行で行った。

B5. 分析機器条件

B5.1. ゴム添加剤等

GC-MS 分析条件

装置 : FocusGC/DSQ

(Thermo Fisher Scientific 製)

カラム : DB-35MS (30 m × 0.25 mmID、膜厚 0.25 µm、Agilent Technologies 製)

注入方式：スプリットレス 1 μ L
注入口温度：250
トランスファーライン温度：280
イオン源温度：280
カラム温度：60 (2 分) \rightarrow (15 /分) \rightarrow 280
 \rightarrow (2 /分) \rightarrow 310 (15 /分)
キャリアガス：ヘリウム
(カラム流量 1.0 mL/分 定流量モード)
イオン化法：電子イオン化法 (70 eV)
測定モード：選択イオンモニタリング (SIM)

分析対象とした化合物の保持時間、定性及び定量イオンを表 3 に示した。

LC-MS/MS 分析条件

装置：LC800 (ジールサイエンス社製)
4000QTRAP (AB Sciex 製)
カラム：Raptor™ Biphenyl (長さ 50 mm、内径 2.1 mm、粒子径 2.7 μ m、Restek 製)
カラムオープン温度：40
オートサンプラートレイ温度：5
注入量：10 μ L
移動相：A 液 0.1%ギ酸水溶液
B 液 0.1%ギ酸メタノール溶液
流速：400 μ L/分
グラジエント：B 液 10%で 0.5 分間保持後、1.5 分かけて 95%とした後、8 分間保持
測定モード：ポジティブイオンモード

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 4 に示した。

B5.2. PAHs 及び類縁化合物類

GC-MS 分析条件

装置：Agilent Technologies 7980B GC System,
5977B MSD

カラム：Restek Rxi®-PAH(40 m \times 0.18 mmID、膜厚 0.07 μ m、Restek 製)
注入方式：パルスドスプリットレス
(80 psi, 0.7 分間保持) 1 μ L
注入口温度：300
トランスファーライン温度：350
イオン源温度：300
カラム温度：100 (1 分) \rightarrow (30 /分) \rightarrow 210
 \rightarrow (2 /分) \rightarrow 270 \rightarrow (15 /分) \rightarrow 350 (5 分)
キャリアガス：ヘリウム
(カラム流量 1.2 mL/分 定流量モード)
イオン化法：電子イオン化法 (70 eV)
測定モード：選択イオンモニタリング (SIM)

分析対象とした化合物の保持時間、定性及び定量イオンを表 5 に示した。

C. 結果及び考察

C1. 分析機器条件等

ゴム添加剤等について、先行研究におけるノンターゲット分析では GC-MS にて測定した。その際に検出された化合物のうち、エチレンチオウレア (ETU)、リン酸トリエチル (TEP) 及びジシクロヘキシルアミン (DCyHA) について、極性が高い等の理由から GC-MS 分析よりも LC-MS/MS 分析の方が適していると考えられた。そこで、LC-MS/MS 条件を検討したところ、先行研究よりも低濃度まで測定が可能となった (表 4)⁴⁾。また、ゴム添加剤等について GC-MS のオープン昇温プログラムを検討したところ、先行研究で GC-MS を測定に使用したターゲット及びノンターゲット化合物 (前述の 3 化合物を除く) 計 32 化合物を同時分析可能であった。

C2. 人工芝グラウンド調査

人工芝グラウンド上の異なる 4 地点から得られ

た試料及びそれらの混合試料について、ゴム添加剤等並びに PAHs 及び関連化合物の分析結果を、図 1 及び図 2 にそれぞれ示した。対象としたゴム添加剤等 42 化合物のうち、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン(6PPD)等を除く、16 化合物が検出された。また、PAHs 及びその類縁化合物は対象とした 32 化合物のうち、ジベンゾ[a,h]アントラセンを除く、31 化合物が検出された。

人工芝グラウンド内の 4 地点間の濃度を比較すると、いくつかの化合物で有意差が認められているものの、ほとんどの化合物は差が認められなかった。また、混合試料と 4 地点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。このため、今後、人工芝グラウンドを調査する際には、今回の調査と同様に 4 地点から試料を採取し等量混合した試料を、調査対象とした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。

C3. 溶出液中の各化合物分析法

溶出試験の実施に際して、はじめに水溶液である溶出液中から測定対象化合物を抽出し、測定する方法を構築する必要がある。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 Protocol⁹⁾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。本分担研究で対象としている化合物は、極性の高いものから低いもの、pH により水への溶解性が変化するものなど、溶出液の液性(pH)及び抽出方法(溶媒等)の影響を非常に受けやすいことが予想される。そこで、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、試験法を検討した。

ゴム添加剤については、はじめに有機溶媒による液々抽出法を検討した。対象化合物を添加した

第一液に、ジクロロメタン、ヘキサン及び酢酸エチルの各溶媒を抽出溶媒として用いた結果を表 8 に示した。その結果、ジクロロメタンで最も多くの化合物が回収可能であった。回収できなかった、1,3-ジフェニルグアニジン(DPG)や DCyHA 及び 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)等のアミン系化合物は、第一液が酸性であるため有機溶媒相よりも水相に親和性が高く、そのため回収できなかったと考えられた。そこで、第一液に各化合物を添加後、水酸化ナトリウム水溶液で中和した溶液をジクロロメタン抽出した。その結果、前述のアミン系化合物の回収率が上昇した(表 6)。一方で、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)等で、中和前に比べて回収率が大幅に低下した。このように、液々抽出で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を検討することとした。なお、N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド(TBSS)及び CBS については、液々抽出法においてどの条件でも回収できなかったが、これらの化合物は酸性条件で分解しやすいことが知られており^{10,11)}、その影響と考えられた。

固相抽出については 3 種類(PS-2、C18 及び HLB)の固相カラムについて、各化合物を添加した第二液を用いて検討した。その結果、C18 固相カラムで最も良好な回収率が得られた。また、液々抽出の検討時に中和することで回収率の低下していた MBT 及び BZL 等について、液性が同程度の第二液から十分に回収することができた。さらに、酸性条件下で分解したと考えられた TBSS 及び CBS 等について、第二液では C18 固相カラムを用いることで回収可能であった。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(表6及び図3)。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たが、先行研究において検出率が6.5%と低いことや、工業用ゴムからのみ検出されていたことから、溶出試験の優先度は低いと考えられたため、更なる分析条件の検討は行わなかった。以上のことから、溶出試験溶液中のゴム添加剤等の分析には、C18固相カラムを用いることとした。

溶出試験として、試料1.0g及び第二液50mLを用いたと仮定し、溶液中の各化合物濃度が0.05µg/mL及び0.025µg/mLにおける回収率を求めた(表7及び図4)。その結果、0.05µg/mLではETUを除く全ての化合物が回収可能であり、その回収率及び変動係数も概ね良好であった。一方、0.025µg/mLでは、ETU、PI、フタル酸ジイソノニル(DINP)及びジイソノニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート(DINCH)が定量下限値以上で検出されなかったが、その他の化合物については回収率及び変動係数も概ね良好であった。次に、0.025µg/mL溶液(PI、DINP、DONCHは0.05µg/mL)を分析し得られた値の標準偏差の3.3倍を検出下限値(LOD)、10倍を定量下限値とし⁸⁾、試料1gあたりの溶出量に換算した値を表7に示した。その結果、LOD及びLOQは0.032~0.81µg/g及び0.096~2.4µg/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0.005µg/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、第一液及び第二液共に、各化合物について良好な回収率及び変動係数が得られた(表8)。そのため、溶出試験溶液中の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こととした。ゴム添加剤等と同様に、回収率試験で得られた値の標準偏差の3.3倍及び10倍をLOD及びLOQとして計算した。その結果、LOD

及びLOQは0.0085~0.14µg/g及び0.026~0.42µg/gであった。

D. まとめ

ゴム添加剤等42化合物、PAHs及び類縁化合物類32化合物の計74種類のSVOCsについて、人工芝グラウンドの異なる4地点から得られた試料及びそれらの混合試料を分析した。また、溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の分析法を検討した。ゴムチップ試料からは、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。それらの化合物についてグラウンド内の4地点間の濃度を比較すると、ほとんどの化合物は差が認められなかったこと、混合試料と4地点との比較でもほとんどの化合物で差が認められないことから、今後、人工芝グラウンドを調査する際には、4地点から試料を採取し等量混合した試料を、代表試料として扱うことができるものと考えられた。溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の分析法を検討し、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。

E. 研究発表

E1. 論文発表

なし

E.2 学会発表

- 1) 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, 奈良, 2017年11月
- 2) 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, 奈良, 2017年11月

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) 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
- 3) 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-w6FQg5uMv1zyu3R w7Zleoj_0eg98SfQvI,&dl
- 4) 五十嵐良明: 厚生労働科学研究費補助金(厚生労働科学特別研究事業)平成28年度 総括・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」(研究代表者: 五十嵐良明)
- 5) 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.
- 6) 厚生労働省: 一般試験法, 第十七改正日本薬局方, <http://jpd.b.nihs.go.jp/jp17/jp17-2.pdf>
- 7) Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS), Prüfung und Bewertung von P-olyzyklischen Aromatischen Kohle-nwasserstoffen (PAK) bei der Zuer-kennung des GS-Zeichens, http://www.baua.de/de/Produktsicherheit/Marktueberwachung/pdf/AfPS-GS-2014-01-PAK.pdf?__blob=publicationFile&v=4
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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”, https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/tcrs_research_protocol_final_08-05-2016.pdf
- 11) 化学物質評価研究機構: CERi 有害性評価書

「N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェ
ンアミド」,

[http://www.cerij.or.jp/evaluation_
document/yugai/95_31_8.pdf](http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/95_31_8.pdf)

12) 化学物質評価研究機構: 化学物質安全性 (ハ
ザード) 評価シート (要約版),

[http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/h
azard/S2001_72.pdf](http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/hazard/S2001_72.pdf)

表1.対象化合物(ゴム添加剤類等)一覧

用途	化合物名	略称	CASRN ^a	試験入手先 ^b
加硫促進剤及びその分解物	2-メルカプトベンゾチアゾール	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4	TCl
	2-(モルホリンジチオ)ベンゾチアゾール	2-(Morpholinodithio)benzothiazole	95-32-9	TCl
	N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェニルアミド	N-tert-butylbenzothiazole-2-sulfenamide	95-31-8	Wako
	N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェニルアミド	N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	95-33-0	TCl
	N,N-ジシクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェニルアミド	N,N-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	4979-32-2	Wako
	ベンゾチアゾール	Benzothiazole	95-16-9	TCl
	2-ベンゾチアゾロン	2-Benzothiazolone	934-34-9	TCl
	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	2-(Methylthio)benzothiazole	615-22-5	TCl
	1,3-ジフェニルグアニジン	1,3-Diphenylguanidine	102-06-7	TCl
	ジ- <i>o</i> -トリルグアニジン	Di- <i>o</i> -tolylguanidine	97-39-2	TCl
	ジシクロヘキシルアミン	Dicyclohexylamine	101-83-7	TCl
	2-フェニルベンゾチアゾール	2-Phenylbenzothiazole	883-93-2	TCl
	N-シクロヘキシル-1,3-ベンゾチアゾール-2-アミン	N-cyclohexyl-1,3-benzothiazol-2-amine	28291-75-0	Scbt
	エチレンジアミン	Ethylenethiourea	96-45-7	TCl
	1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	147-47-7	Scbt
	6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン	6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	91-53-2	AK
	N-イソプロピル-N'-フェニル-N'-フェニル-N'-フェニルジアミン	N-isopropyl-N'-phenyl-N'-phenyl-N'-phenylenediamine	101-72-4	TCl
	チオジフェニルアミン	Thiodiphenylamine	92-84-2	TCl
	N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-N'-フェニル-N'-フェニルジアミン	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-N'-phenyl-N'-phenylenediamine	793-24-8	TCl
	N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-N'-フェニル-N'-フェニルジアミン	N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-N'-phenyl-N'-phenylenediamine	15233-47-3	TCl
N,N'-ジフェニル-N'-フェニル-N'-フェニルジアミン	N,N'-Diphenyl-N'-phenyl-N'-phenylenediamine	74-31-7	TCl	
4,4'-ジオクチルフェニレンジアミン	4,4'-Dioctylphenylamine	101-67-7	AK	
4,4'-ビス(α,α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	4,4'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)diphenylamine	10081-67-1	TCl	
ジフェニルアミン	Diphenylamine	122-39-4	TCl	
2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)	2,2'-Methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol)	119-47-1	TCl	
2,6'-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル	2,6'-Di-tert-butyl-4-methylphenol	128-37-0	TCl	
2-メルカプトベンゾimidazole	2-Mercaptobenzimidazole	583-39-1	TCl	
架橋剤分解物	アセトフェノン	Acetophenone	98-86-2	TCl
	4-tert-オクタチルフェニル	4-tert-Octylphenol	140-66-9	TCl
スコーチ防止剤	フタルイミド	Phthalimide	85-41-6	TCl
	リン酸トリエチル	Triethyl phosphate	78-40-4	TCl
可塑剤等	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	Kanto
	イソフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl) isophthalate	137-89-3	TCl
	テレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl) terephthalate	6422-86-2	SA
	フタル酸ジイソニル	Diisononyl phthalate	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	Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate	166412-78-8	NHHS
	アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl)adipate	103-23-1	Kanto
	アゼライン酸(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl)azelate	103-24-2	TCl
	セバシン酸(2-エチルヘキシル)	Di(2-ethylhexyl) sebacate	122-62-3	TCl
	セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	52829-07-9	TCl
	ポリウレタン由来	4,4'-メチレンジアニリン	MDA	101-77-9
その他	9,10-ジヒドロ-9,9-ジメチルアクリジン	DhDMA	6267-02-3	TCl

^a Chemical abstract service registry number

^b TCl: Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Wako: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Scbt: Santa Cruz Biotechnology, Inc., AK: AK Scientific Inc., Kanto: Kanto Chemical Co., Inc., SA: Sigma-Aldrich Co. LLC., NHHS: This chemical was distributed from Dr. Y. Haisima (National Institute of Health Sciences)

表2.対象化合物(PAHs類及び類縁化合物)一覧

化合物名	CASRN ^a	試薬入手先 ^b	混合標準溶液 ^c
ナフタレン	Naphthalene	91-20-3	Accu Standard
2-メチルナフタレン	2-Methylnaphthalene	91-57-6	Accu Standard
1-メチルナフタレン	1-Methylnaphthalene	90-12-0	Wako
ビフェニル	Biphenyl	92-52-4	Kanto
2,6-ジメチルナフタレン	2,6-Dimethylnaphthalene	581-42-0	TCI
アセナフチレン	Acenaphthylene	208-96-8	Accu Standard
アセナフテン	Acenaphthene	83-32-9	Accu Standard
ジベンゾフラン	Dibenzofuran	132-64-9	Accu Standard
フルオレン	Fluorene	86-73-7	Accu Standard
ジベンゾチオフェン	Dibenzothiophene	132-65-0	TCI
フェナントレン	Phenanthrene	85-01-8	Accu Standard
アントラセン	Anthracene	120-12-7	Accu Standard
3-メチルフェナントレン	3-Methylphenanthrene	832-71-3	TCI
2-メチルフェナントレン	2-Methylphenanthrene	2531-84-2	Accu Standard
9-メチルフェナントレン	9-Methylphenanthrene	883-20-5	CHIRON
1-メチルフェナントレン	1-Methylphenanthrene	832-69-9	Accu Standard
フルオランテン	Fluoranthene	206-44-0	Accu Standard
ピレン	Pyrene	129-00-0	Accu Standard
ベンゾ[c]フルオレン	Benzo[c]fluorene	205-12-9	Dr. Ehrenstorfer
ベンゾ[a]アントラセン	Benz[a]anthracene	56-55-3	Accu Standard
シクロペンタ[cd]ピレン	Cyclopenta[cd]pyrene	27208-37-3	Accu Standard
トリフェニレン	Triphenylene	217-59-4	TCI
クリセン	Chrysene	218-01-9	Accu Standard
ベンゾ[b]フルオランテン	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	Accu Standard
ベンゾ[k]フルオランテン	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	Accu Standard
ベンゾ[j]フルオランテン	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	Accu Standard
ベンゾ[e]ピレン	Benzo[e]pyrene	192-97-2	Accu Standard
ベンゾ[a]ピレン	Benzo[a]pyrene	50-32-8	Accu Standard
インデノ[1,2,3-cd]ピレン	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5	Accu Standard
ジベンゾ[a,h]アントラセン	Dibenz[a,h]anthracene	53-70-3	Accu Standard
ベンゾ[ghi]ペリレン	Benzo[ghi]perylene	191-24-2	Accu Standard
コロネン	Coronene	191-07-1	TCI

^a Chemical abstract service registry number

^b Accu Standard: Accu Standard Inc., Wako: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Kanto: Kanto Chemical Co., Inc., TCI: Tokyo Chemical Industry CO., LTD., CHIRON: CHIRON AS, Dr. Ehrenstorfer: Dr. Ehrenstorfer GmbH

^c AccuStandard社製多環芳香族炭化水素標準品(ケベック州環境省・多環芳香族炭化水素混合物)(500 µg/mL ジクロロメタン:ベンゼン溶液)

表3.対象化合物(ゴム添加剤類等)のGC-MS分析条件等

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) (µg/g) ^a	定量下限値 (LOQ) (µg/g) ^a
AP	7.49	105	77	1.4	4.2
BTZ	9.51	135	108	0.60	1.8
BHT	11.11	205	220	0.053	0.16
TMQ	11.20	158	173	0.096	0.29
PI	12.13	147	76	0.79	2.4
4-t-OP	12.18	135	107	0.10	0.31
DPA	13.07	169	168	0.075	0.23
2-MTBT	13.1	181	148	0.062	0.19
ETMQ	13.59	202	174	0.11	0.33
DHDM	15.47	194	195	0.18	0.54
TBBS	15.69	182	223	0.064	0.19
Ph-BT	15.86	211	108	0.26	0.80
IPPD	16.67	211	226	0.047	0.14
TDPA	16.80	199	167	0.12	0.37
DEHA	17.05	129	147	0.42	1.3
CyHA-BT	17.40	150	232	0.45	1.4
MDA	17.46	198	197	0.41	1.2
6PPD	18.12	211	268	0.069	0.21
o-MBp14	18.25	177	161	0.11	0.34
DEHP	18.60	149	167	1.2	3.6
CBS	19.00	98	167	0.11	0.32
DEHAZ	19.34	171	112	0.11	0.34
DEHP	19.63	112	261	0.25	0.77
DEHTP	20.04	112	167	0.32	0.96
DINCH	18.40-22.00	155	127	1.4	4.3
DINP	19.00-24.00	293	149	1.5	4.7
DEHSB	20.32	185	112	0.48	1.5
8PPD	20.46	211	296	0.11	0.33
DPPD	23.22	260	183	0.12	0.36
ODPA	23.80	322	250	0.052	0.16
DCBS	25.14	180	98	0.18	0.53
Tinuvin770	25.50	124	342	4.5	14
BHT-d ₂₄	10.94	225			
Anthracene-d ₁₀	14.59	188			
Chrysene-d ₁₂	20.46	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⁸⁾、含有量分析を行うとして実試料換算した値

表4.対象化合物(ゴム添加剤類等)のLC-MS/MS分析条件等

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
ETU	0.52	103	44	61	39	6	6	0.98	3.0
MBI	2.23	151	86	81	29	4	4	0.19	0.56
DPG	2.24	212	118	71	35	6	12	0.099	0.30
DOTG	2.41	240	93	76	31	4	12	0.029	0.087
DCyHA	2.42	182	223	71	29	14	12	0.81	2.5
TEP	2.56	183	100	41	31	18	4	0.98	3.0
BZL	2.59	152	83	86	29	14	4	0.37	1.1
MBT	2.71	168	155	81	13	10	4	0.059	0.18
MDS	3.2	285	109	56	35	8	12	0.032	0.10
DCD	3.55	406	118	136	19	12	6	0.067	0.20
Reserpine	2.84	609	196	126	61	12	4		
			119	49	8	8	4		
			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、ただしETUについては10 ng/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⁶⁾、含有量分析を行うとして実試料換算した値

表5.対象化合物 (PAHs類及び類縁化合物)のGC-MS分析条件等

化合物名	保持時間 (分)	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)		定量下限値 (LOQ) (µg/g) ^a
Naphthalene	3.94	128	127	126	0.03
2-Methylnaphthalene	4.38	142	141	143	0.02
1-Methylnaphthalene	4.49	142	141	143	0.02
Biphenyl	4.76	153	154	152	0.02
2,6-Dimethylnaphthalene	4.82	156	155	141	0.02
Acenaphthylene	5.27	152	151	150	0.02
Acenaphthene	5.38	153	154	152	0.02
Dibenzofuran	5.51	168	139	84	0.02
Fluorene	5.92	166	165	163	0.02
Dibenzothiophene	7.26	184	139	185	0.02
Phenanthrene	7.51	178	176	179	0.02
Anthracene	7.59	178	176	179	0.02
3-Methylphenanthrene	8.41	192	191	189	0.03
2-Methylphenanthrene	8.54	192	191	189	0.02
9-Methylphenanthrene	8.85	192	191	189	0.02
1-Methylphenanthrene	8.90	192	191	189	0.02
Fluoranthene	11.09	202	200	203	0.02
Pyrene	12.31	202	200	201	0.02
Benzo[c]fluorene	14.30	216	215	213	0.02
Benzo[a]anthracene	20.12	228	226	229	0.03
Cyclopenta[cd]pyrene	20.44	226	224	227	0.05
Triphenylene	20.61	228	226	229	0.02
Chrysene	20.70	228	226	229	0.02
Benzo[b]fluoranthene	29.83	252	250	253	0.02
Benzo[k]fluoranthene	30.06	252	250	253	0.03
Benzo[j]fluoranthene	30.20	252	250	253	0.02
Benzo[e]pyrene	32.89	252	250	253	0.03
Benzo[a]pyrene	33.38	252	250	253	0.02
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	38.97	276	274	138	0.02
Dibenz[a,h]anthracene	39.04	278	279	139	0.02
Benzo[ghi]perylene	39.75	276	274	277	0.02
Coronene	43.12	300	150	301	0.03
Naphthalene-d ₈	3.92	136	135	134	
Acenaphthene-d ₁₀	5.35	162	164	160	
Chrysene-d ₁₂	20.44	240	236	241	
Perylene-d ₁₂	34.19	264	260	265	

^aAgilent Technologies Mass HunterのReplicate Injection MDL-LOQ-LOD calculationにより算出し、含有量分析を行うとして実試料換算した値

表6. ゴム添加剤等の抽出法の検討

化合物名	液々抽出						固相抽出						
	第一液			第二液			第一液(添加後中和)			第二液			
	ジクロロメタン	酢酸エチル	ヘキサン	ジクロロメタン	PS2	HLB	ジクロロメタン	PS2	HLB	ジクロロメタン	PS2	HLB	
回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)		
MBT	77	10	—	—	—	—	—	42	15	73	1.4	24	2.8
MDS	12	25	—	4.6	12	2.0	20	89	2.6	87	4.1	72	6.1
TBBS	—	—	—	—	—	—	—	76	0.73	93	3.8	71	4.8
CBS	—	—	—	—	—	—	—	76	2.5	77	3.1	70	4.6
D.CBS	—	—	—	28	10	4.0	16	55	2.5	57	6.0	57	2.7
BTZ	117	5.9	229	131	5.1	99	8.0	107	2.5	96	2.3	107	1.5
BZL	79	9.1	73	6.4	26	4.6	87	74	5.4	83	7.7	75	6.2
2-MBT	95	3.5	98	3.0	6.8	98	6	88	5.1	85	4.6	86	1.3
DPG	—	—	—	—	—	48	50	3.9	12	95	3.5	61	7.6
DOTG	6.6	13	—	—	—	47	48	—	—	66	5.9	8.8	9.6
D.CyHA	—	—	—	63	11	63	11	89	3.8	43	4.5	1.8	2.8
Ph-BT	93	3.9	94	2.8	0.84	96	4.3	87	2.8	98	3.3	90	4.0
CyHA-BT	83	12	50	22	1.6	99	4.2	99	2.0	107	0.4	103	3.7
ETU	5.0	6.0	—	—	—	57	37	—	—	1.2	43	—	—
TMQ	84	8.8	52	6.9	5.9	94	9.3	88	2.6	80	1.5	85	1.4
ETMQ	64	24	13	16	2.6	92	5.4	93	3.3	94	2.8	94	3.5
IPP	—	—	—	—	—	73	2.9	101	2.3	112	1.8	99	4.4
TDPA	92	2.8	43	19	2.4	95	4.1	95	1.8	104	1.8	97	5.1
6PPD	—	—	—	—	—	77	4.2	89	0.94	94	1.1	88	4.0
8PPD	54	54	—	26	9.8	90	3.0	73	2.6	76	4.2	73	2.4
DPPD	80	8.3	27	35	3.5	80	3.3	86	1.5	92	0.79	90	5.2
ODPA	93	5.5	89	1.5	1.8	98	3.5	70	3.0	70	6.5	70	6.5
DCD	90	7.5	82	1.6	4.5	101	4.7	62	1.9	62	2.0	65	3.4
DPA	93	2.8	94	2.0	2.6	99	2.7	90	3.1	86	3.9	89	3.9
o-MBp14	88	2.5	—	41	5.4	55	32	71	2.8	71	2.9	70	1.8
BHT	80	3.5	85	3.3	7.7	80	8.8	78	0.4	70	0.68	75	1.7
MBI	24	24	—	—	—	—	—	6.1	13	78	6.1	23	4.5
AP	91	4.9	103	4.8	7.7	96	8	89	1.8	77	0.8	84	2.1
4-t-OP	96	2.1	97	1.9	5.5	47	56	95	0.73	91	2.1	93	4.1
PI	91	2.7	—	—	—	—	—	109	3.0	93	6.1	101	3.2
TEP	55	20	15	34	5.3	20	—	36	1.4	32	2.2	34	1.7
DEHP	98	6.6	99	2.5	104	5.9	97	4.6	1.4	85	1.3	81	8.7
DEHIP	92	3.8	93	2.2	96	1.1	92	3.8	6.1	61	5.8	61	0.89
DEHTP	92	4.4	92	2.3	95	0.82	91	2.8	4.0	64	6.5	65	4.2
DIMP	89	4.2	88	6.0	91	1.2	94	3.1	6.0	60	9.8	67	3.5
DINCH	93	5.5	97	6.4	93	3.6	96	4.4	12	75	8.5	76	4.2
DEHA	94	4.8	96	1.7	94	1.8	90	3.7	3.9	72	5.8	66	1.1
DEHAZ	93	3.4	94	2.1	95	0.58	95	3.6	2.9	68	5.5	68	1.3
DEHSB	94	3.3	94	2.3	96	0.85	98	3.6	3.1	67	5.7	67	1.3
Tinuvin77	—	—	—	—	—	53	8.1	65	5.0	70	18	70	15
MDA	—	—	—	—	—	94	3.2	71	4.1	88	2.2	72	4.6
DHDMA	90	4.0	83	3.8	91	1.7	95	3.5	0.70	90	2.3	94	4.7

^a 各化合物濃度が0.1 µg/mLとなるように調製した溶液を使用 (n=3)

^b —: 定量下限値以下及び未計算

表7. C18固相抽出カラムを用いたゴム添加剤等の回収率、検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

化合物名	濃度 ^{1a}		濃度 ^{2b}		LOD及びLOQ ^c	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	LOD(µg/g)	LOQ(µg/g)
MBT	65	15	72	4.9	0.41	1.3
MDS	74	4.4	68	8.5	0.13	0.40
TBBS	119	3.7	101	8.2	0.18	0.55
CBBS	109	4.3	119	7.5	0.19	0.59
DCBS	89	1.8	86	6.0	0.064	0.19
BTZ	104	1.1	101	3.1	0.048	0.15
BZL	84	11	84	4.6	0.39	1.2
2-MTBT	105	2.3	106	0.42	0.10	0.31
DPG	87	8.3	90	4.2	0.30	0.91
DOTG	61	6.2	68	8.4	0.16	0.47
DCyHA	30	2.2	35	11	0.14	0.44
Ph-BT	102	2.2	103	2.3	0.093	0.28
CyHA-BT	136	1.3	111	1.5	0.073	0.22
ETU	^d					
TMQ	83	2.5	86	2.2	0.084	0.26
ETMQ	85	3.4	92	1.5	0.12	0.36
IPPD	119	3.9	101	8.1	0.19	0.58
TDPA	102	2.1	108	1.9	0.089	0.27
6PPD	100	1.3	103	2.7	0.054	0.16
8PPD	84	2.3	94	3.3	0.080	0.24
DPPD	113	1.8	115	2.6	0.086	0.26
ODPA	67	4.4	70	3.6	0.12	0.37
DCD	65	8.2	69	9.0	0.22	0.66
DPA	91	3.2	96	0.76	0.12	0.36
o-MBp14	100	2.9	97	4.8	0.12	0.36
BHT	80	2.5	79	2.0	0.032	0.096
MBI	73	3.0	85	1.7	0.18	0.53
AP	93	4.1	95	2.1	0.16	0.48
4-t-OP	104	2.5	106	2.6	0.11	0.32
PI			103	1.5	0.12	0.38
TEP	40	11	45	7.2	0.18	0.55
DEHP	95	17	66	6.7	0.68	2.0
DEHIP	85	6.4	90	3.3	0.22	0.68
DEHTP	82	8.0	84	2.9	0.27	0.82
DINP			70	14	0.81	2.4
DINCH			62	12	0.61	1.8
DEHA	69	2.5	75	8.0	0.071	0.22
DEHAZ	93	9.6	96	1.5	0.37	1.1
DEHSB	84	5.3	85	2.3	0.18	0.56
Tinuvin77	63	13	91	18	0.34	1.0
MDA	88	6.9	82	5.3	0.25	0.76
DHDMA	82	2.3	86	1.0	0.077	0.23

^a 各化合物濃度が0.025 µg/mLとなるように調製した第二液を使用 (n=3)

^b 各化合物濃度が0.05 µg/mLとなるように調製した第二液を使用 (n=3)

^c 各化合物濃度が0.025 µg/mLとなるように調製した第二液の3回繰り返して得られた測定値の標準偏差の3.3倍をLOD、10倍をLOQとし⁹⁾、1.0 g試料を50 mLの溶出液で試験した際の試料1 gあたりの溶出量に換算した値(ただし、PI、DINP及びDINCHについては、0.05 µg/mL)

^d —: 定量下限値以下及び未計算

表8. 液々抽出によるPAHs及び類縁化合物の回収率、検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

化合物名	回収率 ^a				LOD及びLOQ ^b			
	第一液		第二液		第一液		第二液	
	回収率(%)	CV(%)	回収率(%)	CV(%)	LOD(µg/g)	LOQ(µg/g)	LOD(µg/g)	LOQ(µg/g)
Naphthalene	95	2.5	96	2.3	0.023	0.069	0.021	0.063
2-Methylnaphthalene	95	5.9	100	3.1	0.053	0.16	0.029	0.089
1-Methylnaphthalene	93	5.1	97	1.4	0.045	0.14	0.013	0.040
Biphenyl	95	4.9	100	1.2	0.044	0.13	0.012	0.036
2,6-Dimethylnaphthalene	92	3.6	96	2.0	0.032	0.10	0.019	0.056
Acenaphthylene	105	4.7	110	2.6	0.047	0.14	0.027	0.083
Acenaphthene	111	5.4	117	2.9	0.057	0.17	0.032	0.098
Dibenzofuran	98	4.5	107	2.5	0.042	0.13	0.025	0.076
Fluorene	100	8.6	107	2.7	0.082	0.25	0.028	0.085
Dibenzothiophene	104	4.7	102	3.9	0.047	0.14	0.038	0.12
Phenanthrene	101	4.9	98	5.2	0.047	0.14	0.048	0.15
Anthracene	96	6.2	91	6.9	0.057	0.17	0.059	0.18
3-Methylphenanthrene	111	13	103	8.5	0.14	0.42	0.084	0.25
2-Methylphenanthrene	103	9.6	91	4.3	0.094	0.28	0.037	0.11
9-Methylphenanthrene	97	7.9	92	4.2	0.073	0.22	0.037	0.11
1-Methylphenanthrene	100	9.2	95	6.3	0.088	0.27	0.057	0.17
Fluoranthene	93	5.7	85	7.2	0.051	0.15	0.058	0.18
Pyrene	86	13	87	8.5	0.11	0.33	0.071	0.21
Benzo[c]fluorene	100	12	95	9.4	0.11	0.34	0.085	0.26
Benzo[a]anthracene	89	11	90	6.8	0.092	0.28	0.059	0.18
Cyclopenta[cd]pyrene	93	12	92	7.1	0.10	0.31	0.062	0.19
Triphenylene	83	4.2	88	3.5	0.033	0.10	0.029	0.087
Chrysene	88	4.8	91	3.9	0.040	0.12	0.034	0.103
Benzo[b]fluoranthene	84	10	85	6.4	0.082	0.25	0.052	0.158
Benzo[k]fluoranthene	80	11	81	3.5	0.087	0.26	0.027	0.081
Benzo[j]fluoranthene	84	8.1	89	3.6	0.064	0.20	0.030	0.092
Benzo[e]pyrene	82	9.3	85	2.9	0.073	0.22	0.023	0.070
Benzo[a]pyrene	81	6.3	85	1.0	0.049	0.15	0.0085	0.026
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	102	12	109	9.1	0.11	0.35	0.095	0.29
Dibenz[a,h]anthracene	99	11	113	8.0	0.10	0.30	0.086	0.26
Benzo[ghi]perylene	92	11	110	7.7	0.10	0.30	0.080	0.24
Coronene	97	11	82	11.5	0.098	0.30	0.090	0.27

^a 各化合物濃度が0.005 µg/mLとなるように調製した溶液を使用 (n=4)

^b 各化合物濃度が0.005 µg/mLとなるように調製した溶液の4回繰り返して得られた測定値の標準偏差の3.3倍をLOD、10倍をLOQとし⁸⁾、1.0 g試料を50 mLの溶出液で試験した際の試料1 gあたりの溶出量に換算した値

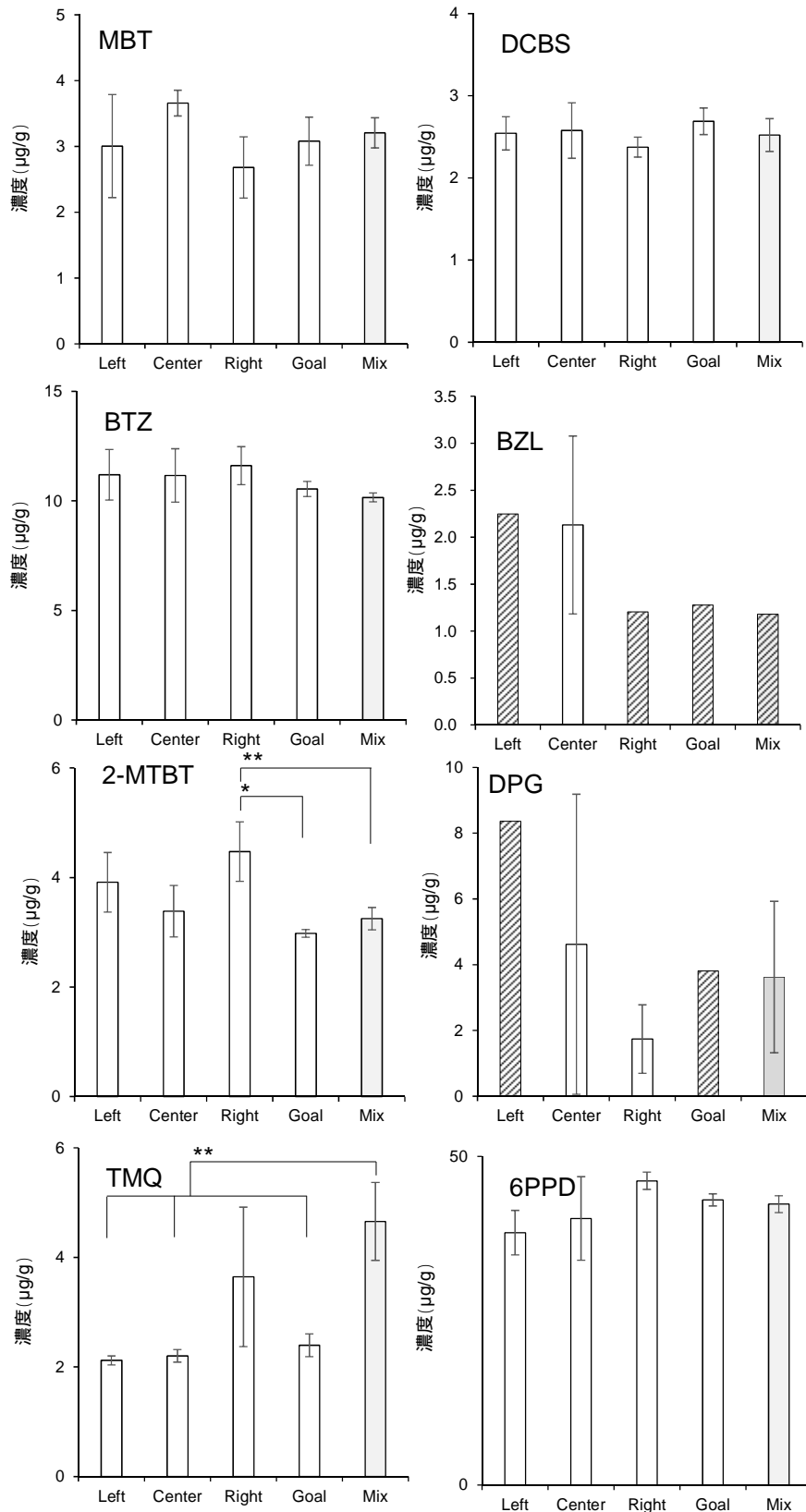


図 1. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の
 ゴム添加剤等の濃度 (斜線は n=1 または 2)
 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: **p<0.01、*p<0.05)

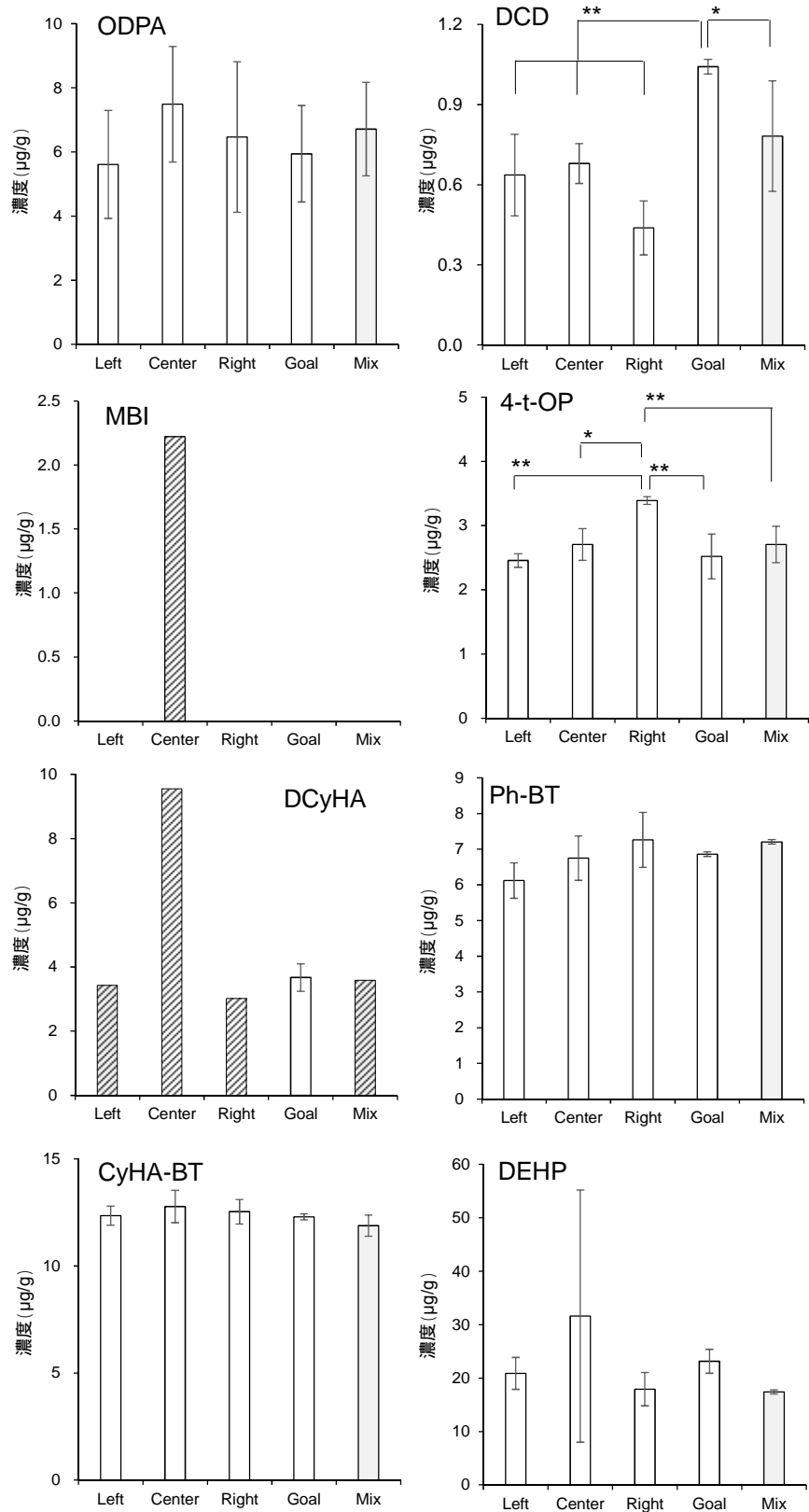


図1. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の
 ゴム添加剤等の濃度 (続き) (斜線は n=1 または 2)
 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: **p<0.01、*p<0.05)

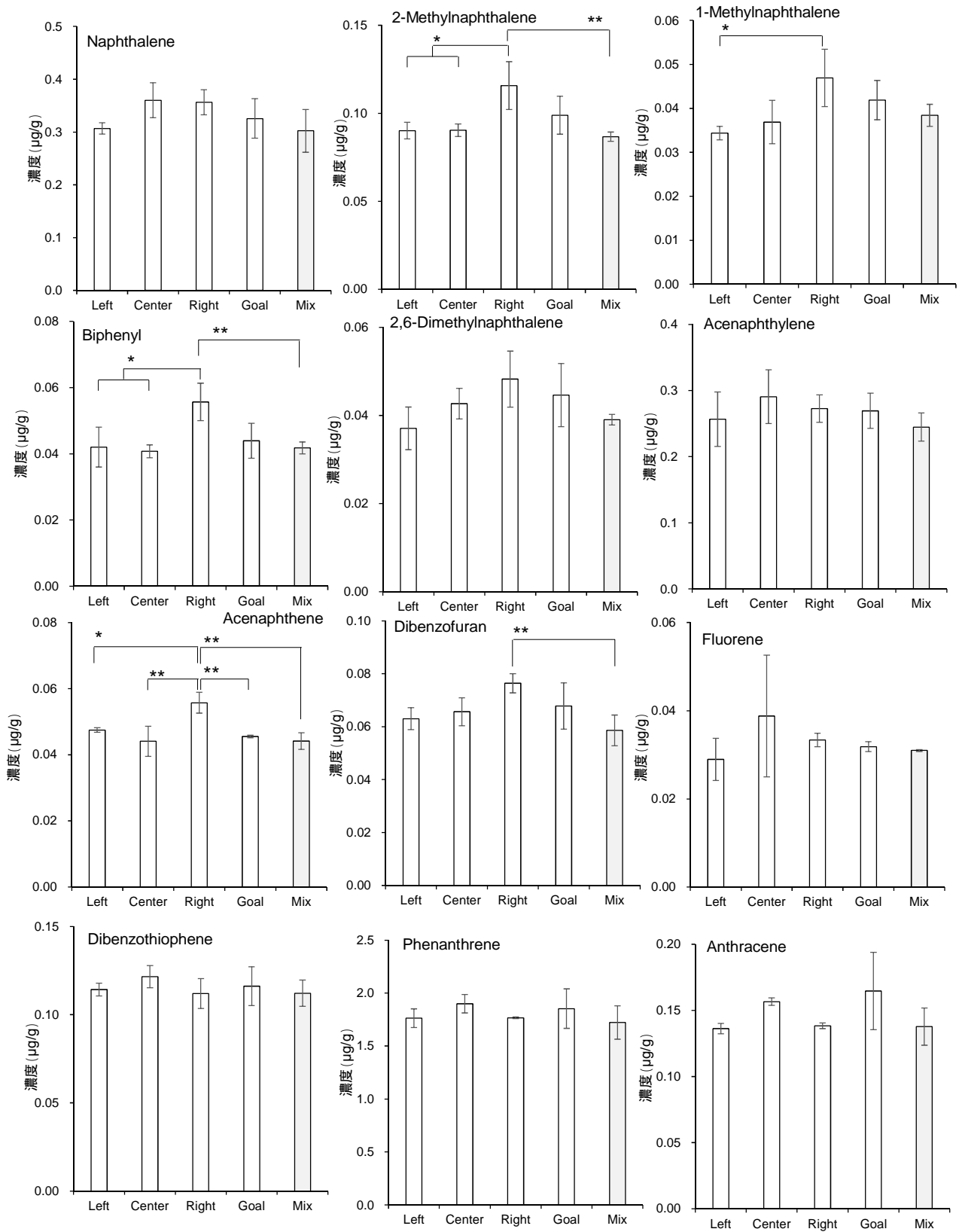


図 2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度

(人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: ** $p < 0.01$ 、* $p < 0.05$)

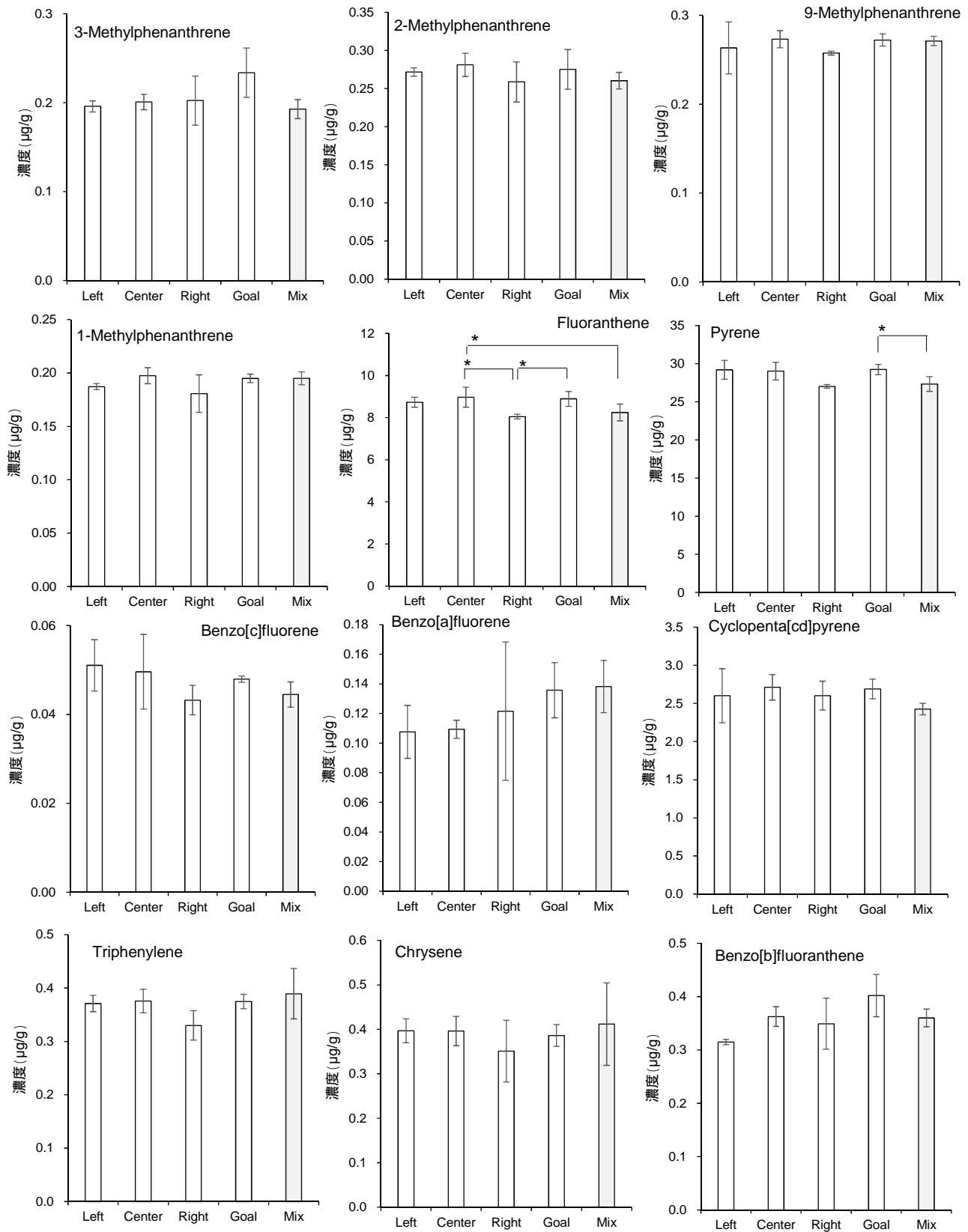


図 2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度 (続き)

(人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: ** $p < 0.01$ 、* $p < 0.05$)

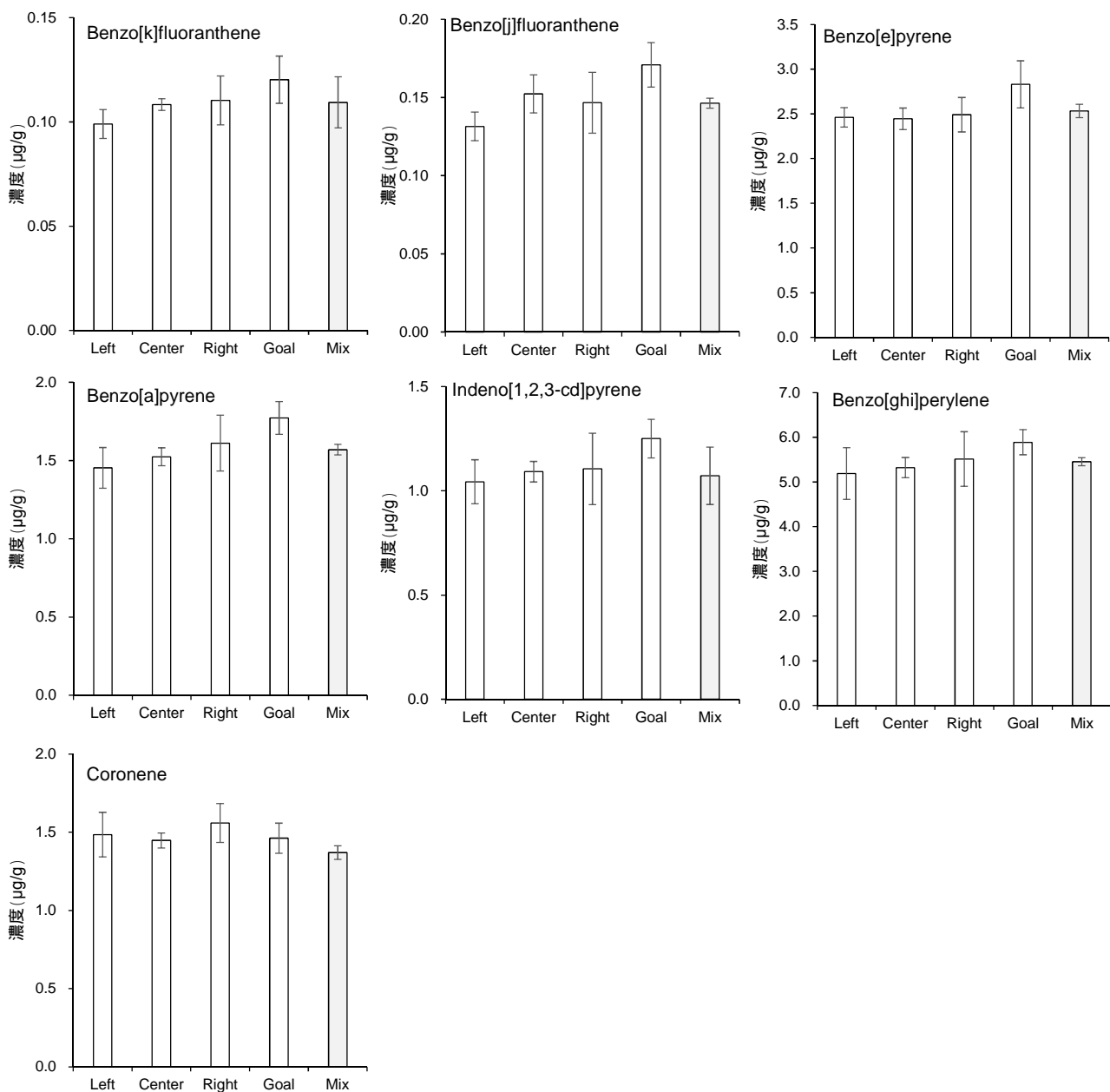


図 2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度 (続き)

(人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法 : **p<0.01、*p<0.05)

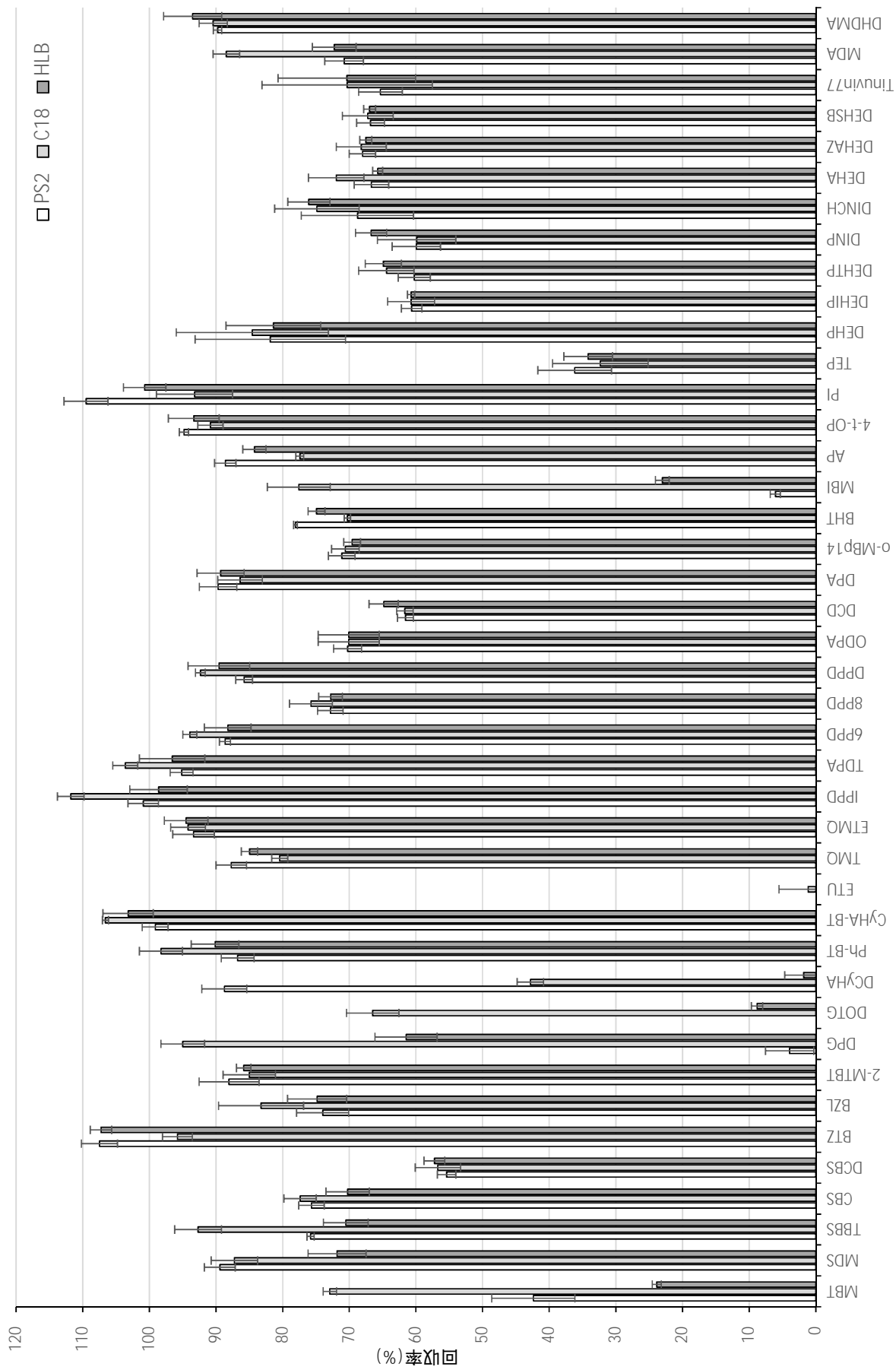


図3. 各固相抽出カラムを用いたゴム添加剤等の回収率(第二液使用:0.1 µg/mL)

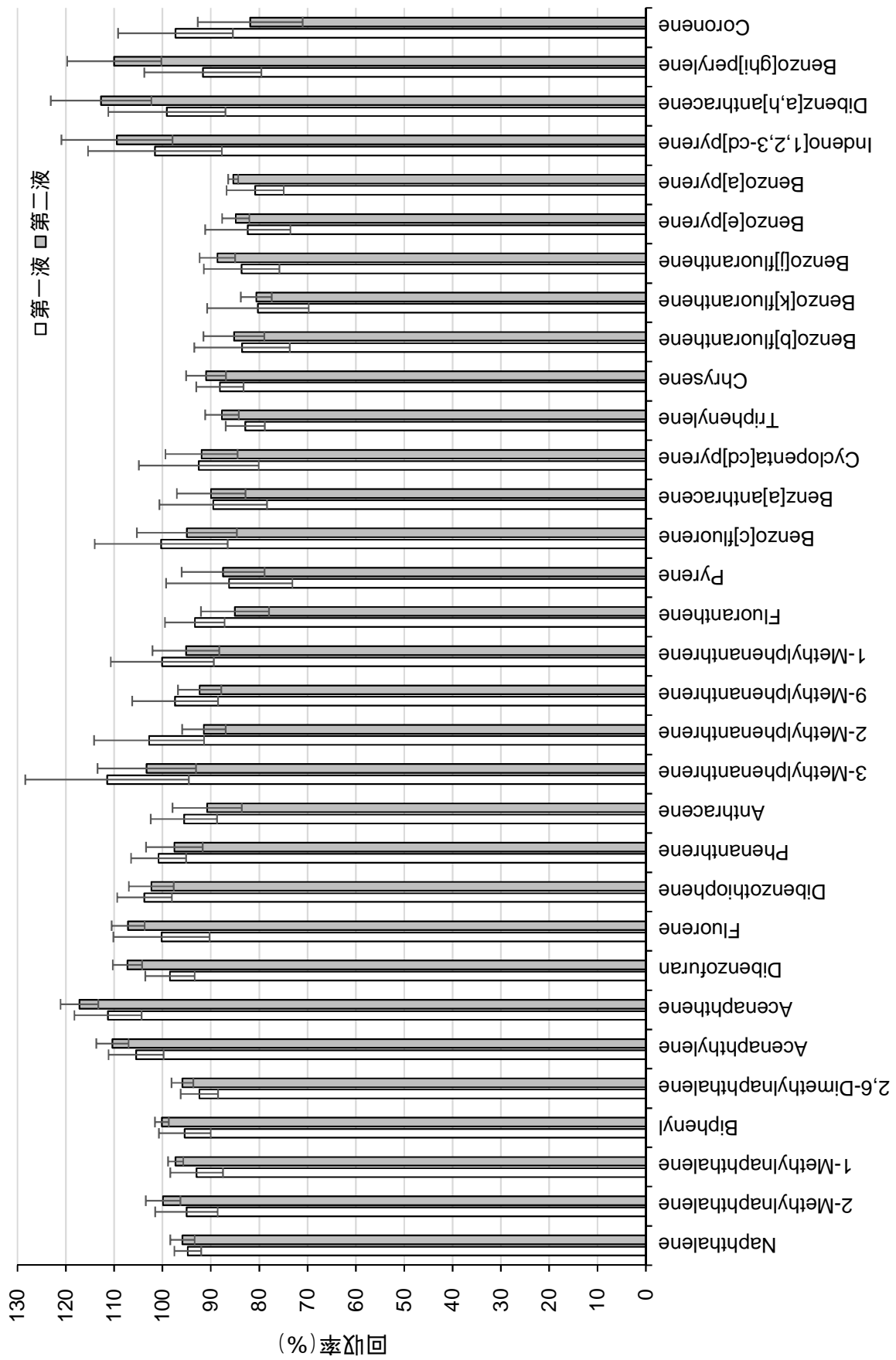


図5. 第一液及び第二液におけるPAHs及び類縁化合物の回収率(0.005 µg/mL)