

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）
総合研究報告書

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 生活衛生化学部長

研究要旨

ゴムチップを使用した人工芝グラウンド上で競技する人の健康リスクを評価することを目的に、我が国で使われている人工芝用ゴムチップに含まれる化学物質の曝露評価に資する測定方法について検討し、それら化学物質のグラウンド大気中濃度の測定、ゴムチップの溶出試験を行った。また、各年代のサッカー競技者を想定した曝露シナリオの設定を行い、これらより化学物質の曝露量を推定し、その許容値との比較を行った。

揮発性有機化合物（VOCs）は 53 化合物について、大気中の測定方法（サンプリング法及び分析法）を構築し、廃タイヤ由来ゴムチップを充填した屋外人工芝グラウンド 3 か所及び屋内 1 か所の大気中濃度を調べた。ベンゼンはいずれの地点においても我が国における大気環境基準値以下であった。屋外及び屋内グラウンドいずれもフィールド内と対照地点との間でほとんどの VOCs 濃度に大きな差は認められなかった。グラウンドから採取したゴムチップから放散されるメチルイソブチルケトンの量は、先行研究で入手したグラウンド充填前のゴムチップからより低かった。

金属類は 28 元素を対象に、前述の 4 か所の人工芝グラウンドから採取したゴムチップを分析した結果、20 元素がいずれかの試料で検出された。グラウンドの各地点から採取したゴムチップ、及びそれらを混合したものそれぞれで濃度に差がなかった。また、各金属類の濃度はグラウンド間でほとんど差を認めず、先行研究の中央値とほぼ同程度であった。人工胃液、人工腸液、人工唾液及び人工汗を用いた溶出試験を行った。グラウンドのゴムチップからは 15 元素が、先行研究の充填前のゴムチップからは 16 元素が溶出した。金属類の多くは人工胃液への溶出が多く、含有量に対して 10% を超える溶出率を示す金属類もあったが、それらの溶出量は参考値として比較した土壤汚染対策法の土壤含有量基準や欧州の玩具の安全性規格の移行限度値を大きく下回った。

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）についてグラウンドから採取したゴムチップ中の濃度を測定した。試料からはゴム添加剤等 19 化合物、PAHs 及びその類縁化合物 31 化合物が検出され、ほとんどのゴム添加剤等の濃度は、屋内グラウンドから採取した試料の方が屋外の試料よりも高かった。グラウンドから採取した試料、並びに先行研究で収集したグラウンドに充填前の 8 試料について 4 種類の人工体液を用いた溶出試験を実施した。ほとんどの化合物の溶出率はおおむね低く、多くは定量下限値以下であった。

リスク評価の対象とした物質の許容値は、米国有害物質疾病登録局、米国産業衛生専門家会議、米国環境保護庁、日本産業衛生学会の公表情報を中心に調査し、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。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曝露シナリオや曝露量の推定法の具体的方法について参考にした。各年代のサッカー競技者の体重、皮膚面積、呼吸量、活動日数及び時間、ゴムチップの皮膚付着量及び経口摂取量、ゴムチップ由来 PM₁₀ 濃度のデータ、さらにゴムチップの溶出試験や大気中 VOCs 濃度の測定結果をもとに日本人サッカー競技者を想定した曝露シナリオを設定し、各物質の曝露量を求めた。経口、経皮、吸入経路ごとに平均一日摂取量あるいは曝露濃度を求め、許容値で除してハザード比を求めた。なお、許容値を得ることができなかった対象物質は、評価対象外とした。今回、人工芝グラウンドのゴムチップに関連する測定値、及び先行研究で用いたゴムチップ製品の測定値を用いた解析では、許容値を得られたほぼ全ての物質は、いずれの曝露シナリオにおいてもハザード比は 1 未満であった。また、一部の曝露シナリオでハザード比が 1 を超えた物質についても、より現実的なシナリオによる評価あるいは毒性機序等に基づく検討の結果、これらの化学物質が日本人サッカー競技者に対し健康影響を及ぼす可能性は低いと判断した。

以上、評価対象とした化学物質のうち、許容値を得ることができた人工芝ゴムチップ由来化学物質については、日本人サッカー競技者に対し、発がん性や刺激性を含む健康リスクに関する懸念は十分低いことが確認できた。米国では同様の健康リスクに関する調査研究が終了しておらず、新たな知見が公表された場合には、我が国においても必要に応じて再検討することが望ましい。

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
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
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
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 理化学部主任研究員

A. 研究目的

廃タイヤを破碎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やトラック、公園等の遊歩道舗装に利用されている。米国ではかねてよりゴムチップを使用する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いとの報道がされ、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の報道がされていた。2016 年 2 月に米国環境保護庁(USEPA)等は消費者製品安全委員会(CPSC)等と連携し、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。USEPA はその中で、フィールド調査を実施した後、当初 2017 年末までに健康リスクに関するまとめの報告をする予定としていたが延長が続いている(2019 年 3 月現在)。欧州化学品庁(ECHA)及びオランダ国立公衆衛生研究所(RIVM)は文献レビュー及び実態調査からゴム関連の幾つかの物質を抽出して評価した。その結果、現状では人工芝用ゴムチッ

プを使用したグラウンド上で競技することによる健康リスクは小さいと報告している。

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。我々は先に、人工芝施工業者から入手した国内で使用されるゴムチップに含有される化学物質の種類と濃度等を分析し、ECHA や RIVM の報告書やその他既存文献に比べて数多くの物質を定量した。また、ゴムチップに関連した物質の発がん性を主とした毒性の懸念性を分類し、優先的に健康リスクの評価をすべき物質を示した。しかしながら、それら化学物質の存在に健康リスクがあるかどうかを評価するには、各物質の曝露量を推定するとともに、有害性のほか、許容濃度や参照用量及び実質安全量等（以下、許容値）などの情報が必要となる。そこで本研究は、ゴムチップ中の揮発性物質（VOCs）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）の健康リスクを評価することを目的として、これらの曝露量を求め、それらの有害性及び許容値に関する情報と比較することにした。

ゴムチップ由来化学物質の曝露量評価に資するデータの収集を目的として、VOCs については大気中の測定方法（サンプリング法及び分析条件）を構築し、屋内外計 4 か所の人工芝グラウンドにおいて測定した。1 か所のグラウンドでは冬季と夏季それぞれに実施した。金属類、PAHs 及び類縁化合物類、並びにゴム添加剤等の 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を実施した。ゴムチップ中の含有量を分析するとともに、人工体液（胃液、腸液、唾液及び汗）への溶出量を測定した。日本人サッカー競技者を対象とした曝露シナリオを設定して、測定データに基づき各物質の曝露量を推定し、それらの許容値と比較することによって、ゴムチップ由来対象化学物質の健康リスクを評価した。

B. 研究方法

1. VOCs の分析

1-1. 試験物質

測定対象とする VOCs は、先行研究のゴムチップ分析結果（検出率として 10%以上）、USEPA、RIVM、ECHA の調査結果、国際がん研究機関（IARC）による発がん性評価をもとに 53 化合物を選定した。VOCs は物性により、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*-ブチルアミン）、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（ジブチルヒドロキシトルエン）の 6 グループに分類した。

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。捕集した石英繊維ろ紙をアニリン分析用、*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（DNPH）カートリッジを用いて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。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、溶出後、GC/MS を用いて分析を行った。

1-3. 人工芝グラウンドにおける大気サンプリング調査

米国コネチカット州の報告を参考に、まず 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）で大気を採取し、それぞれの VOCs 濃度を比較した。一年目の結果を基に、二年目の各グラウンドにおけるサンプリングは、ゴール前高さ 15 cm、ゴール前高さ 91 cm、センターサークル高さ 91 cm、フィールド外（バックグラウンド）高さ 91 cm の 4 地点とし、人工芝グラウンド（屋外 3 か

所 (A~C) 及び屋内 1 か所 (D)) で実施した。

1-4. グラウンドに充填されているゴムチップからの VOCs 放散試験

上記 4 か所のグラウンド ~ の地点から採取したゴムチップについて、放散する VOCs をヘッドスペース/ MMSE (Monolithic Material Sorptive Extraction) 法を用いて測定した。試料量 5 g を 60 で 24 時間加温し、MonoTrap® DSC18 に VOCs を捕集し、メタノールで超音波照射して抽出した。抽出液は GC-MS に供し、SIM 測定を行った。定量下限値は 0.04 µg/g で、これを下回った化合物は不検出とした。

2. 金属類の分析

2-1. ゴムチップ中の金属類濃度の測定

4 か所の人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料について、USEPA 及び ECHA 等の調査対象項目等を参考に選定した、金属類 28 種の含有量を定量した。27 元素は、硝酸及びフッ化水素酸を用いてマイクロ波分解した後 ICP-MS で測定した。Hg は加熱気化水銀分析装置にて測定した。

2-2. 溶出試験

溶出試験の予備検討としてまず、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、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 試料について、平成 15 年環境省告示第 19 号を一部改変して行った。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 等ゴムチップの溶出試験に関係する規格を調査した。

人工体液を用いた溶出試験として、人工胃液及び人工腸液は、それぞれ日本薬局方の崩壊試験・溶出試験第 1 液及び崩壊試験第 2 液を、人工唾液は BS 6684:1987 のものを、人工汗は JIS L0848:2004 汗に対する染色堅ろう度試験方法 (酸性人工汗) のものを用いた。試料 1 g を 100 mL のテフロン製瓶に分取し、これに上記人工体

液 50 mL を加え、遮光下 37、30 rpm (rotating) で 1 時間振とう、続いて 1 時間静置し、その上清をろ過したものを溶出液とした。溶出液に硝酸を加えて試験溶液として ICP-MS で分析した。グラウンドから採取したゴムチップ試料に加えて、先行研究で収集したグラウンド充填前のゴムチップ試料 a~e、さらに工業用ゴム由来の試料 f (Ni で最大値) の 6 試料についても同様に溶出試験を行った。なお Hg はゴムチップ中の含有量を考慮し、溶出試験での定量はしなかった。

3. SVOCs の分析

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 及び類縁化合物 32 化合物の計 74 化合物とした。4 か所の人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料、先行研究で収集したグラウンド充填前のゴムチップの中から、ゴムの由来や含有物質の発がん性や含有量を考慮して 8 試料を選択し、SVOCs 含有量の測定及び溶出試験を行った。

3-1. ゴムチップ中の SVOCs の測定

ゴム添加剤等は、試料 0.5 g にアセトン・ジクロロメタン (1:1) 20 mL を加えて 2 時間超音波処理した。必要に応じて遠心分離し、濃縮後、アセトンで 10 mL に定容した。これをアセトンで希釈し、内部標準物質を添加して GC-MS で分析した。また、定容後の溶液をメタノールで希釈し、内部標準物質を加えたものを LC-MS/MS 分析した。

PAHs 及び類縁化合物は、ドイツの機器安全法に基づく製品安全認証 (GS マーク) における分析法を一部変更して行った。試料 0.5 g にトルエン 5 mL 及び内部標準物質を加え、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。

3-2. ゴムチップからの SVOCs の溶出試験

金属類と同様に、4 種類の人工体液 (胃液、腸液、唾液、汗) を用いて溶出試験を実施し、対象ゴムチップ試料に含有されない 4 種類の添加剤を除く 70 化合物の分析を行った。試料 1.0 g をねじ口三角フラスコに入れ、各人工体液 50 mL を加え、暗所で 1 時間、37、30 rpm で処理し、ガ

ラス繊維ろ紙でろ過したものを溶出液とした。

ゴム添加剤等については、ろ液 20 mL を分取し、ジクロロメタン 10 mL を加え 15 分振とうした。その後、5 分間、3000 rpm で遠心分離後、ジクロロメタン相を分取した。ジクロロメタン抽出を 2 回実施後、5 mol/L の水酸化ナトリウム溶液を人工胃液の時は 1 mL、それ以外では 0.5 mL 添加し攪拌した。ジクロロメタン抽出をさらに 2 回実施し、分取した液を無水硫酸ナトリウムで脱水し 5 mL 程度まで濃縮後(35 以下) アセトンを 20 mL 加え、さらに 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 1 mL を分取し内部標準物質及び PEG を 0.1% 含む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にて 10 倍希釈し、その 1 mL に水 1 mL 及び内部標準物質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。

PAHs 及び類縁化合物は、ろ液にヘキサン 5 mL を加えて振とう後、遠心した。この操作をもう一度行い、ヘキサン相を合わせ、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 10 µg 添加した。この溶液を濃縮、トルエンで 5 mL に定容し、内部標準物質を加え GC-MS で分析した。

4. ゴムチップ関連物質のリスク評価

4-1. 許容値の調査

ゴムチップ及びグラウンドで測定対象とした物質の経口及び吸入経路での各々の許容値について、米国有害物質疾病登録局 (ATSDR)、米国産業衛生専門家会議 (ACGIH)、USEPA、日本産業衛生学会の公表情報を中心に行い、情報収集した。

4-2. 海外のリスク評価機関における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

RIVM 報告書 (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 (2016) を調査し、人工芝グラウンドで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情報収集した。

4-3. ゴムチップ中 PAHs 濃度に基づく暫定リスク評価

ノルウェーの報告書に基づき、先行研究で「発がん性の懸念あり」と判断された 37 物質に含まれ、ゴムチップに検出された 16 種の PAHs を対象に経皮曝露を想定した曝露量の推定及び発がんリスク評価を暫定的に実施した。発がんリスクについては、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、 10^{-5} リスクとの比較を行った。

4-4. 日本人向け曝露シナリオの設定

日本人のサッカー競技者に 6 段階の年齢群、6~9 歳、9~12 歳、12~15 歳、15~18 歳、18~22 歳および 22~35 歳を設定した。次に、各年齢群における体重、年間活動日数、一日当たりの活動時間、年間の総活動時間、呼吸量 (平均呼吸量及び活動時の呼吸量)、ゴムチップ由来の PM₁₀ 濃度、人工芝との接触皮膚面積、活動時の皮膚へのゴム粒子付着量、ゴム粒子の直接経口摂取量について、公表されている情報を調査・収集した。得られた情報に基づき、各年齢群の曝露シナリオを設定した。この曝露シナリオは、各経路から曝露された対象物質が 100% 吸収されると仮定する等、条件を過剰に見積もり、安全側のリスク評価が可能となるよう設定した。

4-5. 曝露量計算及びハザード比の算出

曝露量は、経口、経皮、吸入の経路別に平均一日摂取 (曝露) 量を以下式より計算した。測定値が定量下限値未満で特定の数値が得られなかった場合は、各試験における定量下限値を用いて計算した。これら各計算による最大溶出濃度またはグラウンド上の空気中最大濃度以外の項目は、前述の年齢群毎の日本人サッカー競技者における曝露シナリオ設定で得た数値を用いた。

- ・平均一日経口摂取量 (µg/kg bw/day) = 活動時のゴム粒子の直接経口摂取量 (g/day) × ゴム粒子からの最大溶出量 (µg/g) / 体重 (kg bw) × 年間活動日数 (day) / 年間の日数 (day)
- ・平均一日経皮摂取量 (µg/kg bw/day) = 活動時の皮膚へのゴム粒子付着量 (g/day) × ゴム粒子からの最大溶出量 (汗) (µg/g) / 体重 (kg bw) × 年間活動日数 (day) / 年間の日数 (day)

・平均一日曝露濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$) = グラウンド上の空气中最大濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$) × 運動時呼吸量(m^3/hr) × 年間の総活動時間(hr) / 平均呼吸量(m^3/hr) / 年間の総時間(hr)

4-5-1 . VOCs

VOCs は、吸入経路による曝露シナリオに基づき曝露量を計算した。各物質の測定値(空气中濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$: 20 の場合)のうち、最大値を用いて計算した。許容値が得られた物質については、その中で最も低い値で平均一日曝露濃度を除してハザード比を求めた。その際、労働者曝露のために設定された許容値の場合、週 7 日 24 時間曝露と仮定した場合の一日当たりの値に換算し、労働者曝露から一般人への曝露の間の不確実性を考慮した係数 10 で除した値を、許容値として扱った。許容値が得られなかった物質については、平均一日曝露濃度を求めた。

4-5-2 . 金属及び SVOCs

経口、経皮、吸入すべての経路の曝露シナリオに基づき曝露量計算(平均一日曝露濃度あるいは平均一日摂取量の算出)を行った。許容値が得られた物質については、その中で最も低い値で平均一日曝露濃度あるいは平均一日摂取量を除してハザード比を求めた。許容値は収集した中で最も低い値を採用した。経皮経路の許容値はほとんどないため、経口経路の許容値を適用した。許容値が得られなかった物質については、平均一日曝露濃度あるいは平均一日摂取量を求めた。

4-5-3 . 特定の物質

4-5-3-1 . 白血病あるいはリンパ腫を誘発することが知られる物質

RIVM の報告書で言及された、スチレン、ベンゼン、2-メルカプトベンゾチアゾール、及び 1,3-ブタジエンを解析対象とした。過剰発がん率が 10^{-5} の実質安全量 (Virtually Safe Dose, VSD) と吸入曝露量とのハザード比を求め、発がん性に関するリスク評価を行った。過剰発がん率が 10^{-5} の VSD は、USEPA の Integrated Risk Information System (IRIS) 及び米国ミシガン州の MDEQ が公表している CHEMICAL UPDATE WORKSHEET を調査した。一方 VSD の情報が

得られなかった場合は、ユニットリスク (UR, ある有害物質の単位曝露量 (吸入曝露では $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) にヒトが生涯にわたって曝露されたときに被ると思われる特定の健康被害の起こる確率) を調査し、 10^{-5} を UR で除すことにより VSD とした。本来、発がんリスクを評価する場合は、生涯平均一日曝露濃度 (一生涯 70 年とする) を求めてハザード比を導出するが、サッカーは一生涯しないこと、生涯平均一日曝露濃度は平均一日曝露濃度よりも小さくなることから、本研究では、ハザード比の導出には平均一日曝露濃度を用いた。

4-5-3-2 . 水銀

先行研究で EPDM 製ゴムチップに検出された Hg の最高濃度 ($0.064 \mu\text{g}/\text{g}$) を用いて、経口、経皮、吸入経路の曝露量計算を行った。経口及び経皮経路については、今回ゴムチップから全量溶出したと仮定して曝露量を算出し、ハザード比を求めた。

4-5-3-3 . 刺激性物質

ECHA 報告書において、室内競技場での刺激性が懸念されたメチルイソブチルケトン、ホルムアルデヒド、アセトンの 3 物質、及びベンゾチアゾールと 2-メルカプトベンゾチアゾールを対象に、刺激性に関するリスク評価を試みた。対象 5 物質のグラウンド大気中最大濃度値を、米国エネルギー省 (DOE) の OFFICE of ENVIRONMENT, HEALTH, SAFETY & SECURITY が公表する化学的防護基準値 (Protective Action Criteria, PAC) の PAC-1 値で除し、ハザード比を求めた。

以上の各物質に関する検討において、ハザード比が 1 を超えた物質については、より現実的なシナリオによる評価あるいは毒性機序等に基づいた詳細評価を行うこととした。

(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

1. VOCs の分析結果

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構築した。メタノール等はバグ法、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。

1-2. 人工芝グラウンドの大気中 VOCs 濃度

測定対象とした VOCs 53 化合物のうち、グラウンド大気中に検出された VOCs は 36 化合物であり、残り 17 化合物 (1,3-ブタジエン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、シス-1,2-ジクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン(1S)-(-)-ピネン、(R)-(+)-リモネン、*n*-トリデカン、ピフェニル、*n*-ペンタデカン、アニリン、2-メルカプトベンゾチアゾール) は検出下限値以下であった。ベンゼンは、いずれの地点においても環境基準値以下であった。

サンプリング地点の比較として、フィールド内 3 地点の大気中 VOCs 濃度を対照地点と比較したところ、グラウンドごとに若干の違いが認められるが、一定した傾向はなかった。屋内と屋外グラウンドを比較したところ、屋内グラウンドの方が顕著に高い濃度を示した。濃度が高かった化合物は、ベンゼン、メチルイソブチルケトン、デカナール、ベンゾチアゾール、ホルムアルデヒドであった。屋内グラウンドのみで検出された化合物は (1S)-(-)-ピネン、*n*-ウンデカン、ナフタレン、*n*-テトラデカン、*n*-ヘキサデカン、*t*-ブチルアミン、ジブチルヒドロキシルトルエンであった。

屋外グラウンド A においては一年目の結果との比較をして、夏冬の季節影響を調べた。対象 VOCs

の検出数は概ね同等であった。夏季の方が高い濃度を示した化合物は、アセトン、メチルエチルケトン、*n*-ブタノール、1,4-ジクロロベンゼン、デカナール、ホルムアルデヒドであり、冬季の方が高い濃度を示した化合物はヘキサシレン、*m*-、*p*-キシレン、*n*-デカン、1,2,4-トリメチルベンゼンであった。

1-3. グラウンドより採取したゴムチップから放散される VOCs 量

先行研究で収集したグラウンドに充填前のゴムチップ試料から放散されるベンゾチアゾールの中央値は 2.4 $\mu\text{g}/\text{g}$ であったのに対し、人工芝グラウンドから採取したゴムチップから放散されるベンゾチアゾールの中央値は 0.14 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。また、メチルイソブチルケトンも充填前試料から 1.6 $\mu\text{g}/\text{g}$ に対し、0.29 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。その他の VOCs は全て検出下限値 (0.04 $\mu\text{g}/\text{g}$) 以下であった。

2. 金属類の分析結果

測定対象とした 28 元素のうち、20 元素 (Zn、Al、Fe、Mg、Cu、Co、Mn、Ba、Pb、Sr、Ni、Cr、Sn、Rb、V、Li、Ga、Cd、Sb 及び Hg) がいずれかのゴムチップ試料で検出された。Mn、Fe、Co、Cu、Zn 及び Rb の濃度が屋外 C で高かったが、それ以外は 4 か所の試料で大きな差はなかった。本研究試料で得られた各元素の中央値の多くは、先行研究で収集したグラウンドに未使用のゴムチップ試料での中央値と同等であり、最大値と最小値の幅は先行研究の範囲内であった。

先行研究において有害金属類の濃度が高かった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、平成 15 年環境省告示第 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 ~ 0.25 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。

ほとんどの金属類は人工胃液による溶出液で最も濃度が高く、人工腸液、人工唾液及び人工汗は同程度であった。15 元素 (Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Ba 及び Pb) がグラウンドから採取したゴムチップの溶出液のいずれか 1 つ以上で検出された。ゴムチッ

ブ中の金属類の溶出率は、Mn 以外、含有量の 10% 未満と少なかった。先行研究で入手したゴムチップ試料についても同様に溶出試験を行った結果、Sn が追加された以外同じ元素が検出された。人工芝グラウンドから採取したゴムチップに比べて溶出率が 10% を超える元素は多く、Mg、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr 及び Rb が超えていたが、人工胃液を用いたときのみであった。

3. SVOCs の分析結果

3-1. ゴムチップ中の SVOCs 含有量

人工芝グラウンド内の複数地点で採取したゴムチップ中の SVOCs 濃度を比較すると、ほとんどの化合物は地点間で有意差は認められなかった。さらに、各地点のゴムチップを混合した試料と個々の地点の試料を比較したときも同様の結果であった。

4 か所のグラウンドから採取したゴムチップには、調査対象としたゴム添加剤等 42 化合物中、19 化合物が検出された。これらの化合物濃度のほとんどは、屋内グラウンド試料の方が、他の地点で採取した試料よりも高かった。PAHs 及び類縁化合物類では、調査対象とした 32 化合物中、31 化合物が検出された。ジベンゾフラン、フェナントレン及び 4 種類のメチルフェナントレン等の濃度は、屋内グラウンドから採取したゴムチップ試料の方が、他の地点に比べて高い傾向を示した。一方、ベンゾ[a]アントラセン、トリフェニレン及びクリセン等ではその傾向は認められなかった。

3-2. ゴムチップからの SVOCs の溶出

人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料の溶出試験で、ゴム添加剤等は 9 化合物が定量下限 (LOQ) 以上で検出された。ベンゾチアゾロン、ベンゾチアゾール、1,3-ジフェニルグアニジン及びジシクロヘキシルアミンは、4 か所のグラウンドのうち屋内グラウンドの試料で溶出量が最も多かった。各化合物の溶出率は、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾロン、*N*-シクロヘキシル-1,3-ベンゾチアゾール-2-アミン、フタルイミド及び 9,10-ジヒドロ-9,9-ジメチルアクリジンでは概ね十~二十数%程度、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,3-ジフェニルグアニジン及び *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で

は 0.079~4.6%と相対的に低かった。

先行研究で収集した試料では 27 化合物が検出された。2-メルカプトベンゾチアゾール及びアセトフェノン等の溶出率は 10% 以下であったのに対し、ベンゾチアゾロン、ベンゾチアゾール及びフタルイミド等では、数十~90%と高い溶出率を示した。各人工体液間で比較すると、人工胃液が他に比べて検出頻度が高く、特に芳香族アミン系老化防止剤の *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等で、他の人工体液に比べて溶出量が多い傾向を示した。一方、フタルイミドなどの溶出量は人工体液による違いは認められなかった。

PAHs 及び関連化合物については、グラウンドから採取した試料 C 及び D の人工胃液による溶出液に、フェナントレン等いくつかの PAHs が検出されたのみであった。先行研究で収集した 8 試料については、全ての化合物で溶出量は LOQ 以下であった。

今回得られた最大溶出率と先行研究の充填前試料の最大含有量から、各人工体液への推定最大溶出濃度を算出した。その結果、フルオレンでは溶出試験の LOQ が溶出試験に用いた試料中の含有量を超えていたため、100%溶出と仮定し、後述のリスク評価に用いた。

4. ゴムチップ関連物質のリスク評価

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 31 物質について得ることができた。ベンゾ[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。

4-2 . 曝露量推定法に関する調査

4-2-1 . 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。

- ・ ゴムチップ中 PAHs 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。

4-2-2 . 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。

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。

4-4 . 許容値の調査

VOCs は、測定対象とした 53 化合物すべてについて調査し、このうち分離測定できない *m*-キシレンと *p*-キシレン、及び 3-エチルトルエンと 4-エチルトルエンについてはそれぞれをまとめて 1 化合物として扱った。金属類は、測定対象とした 28 元素のうち、人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料から検出できた 20 元素に As、Se を加えた 22 元素の許容値を調査した。PAHs を含む SVOCs は、測定対象とした 74 化合物すべてについて調査した。許容値が得られた物質は、VOCs については 51 化合物中 34 化合物、PAHs は 32 化合物中 20 化合物、SVOCs は 42 化合物中 8 化合物、金属類は 22 元素中 17 元素であった。各物質における経口及び吸入経路の許容値のうち最小

の値を、後述するハザード比の導出に用いた。

4-5．日本人向け曝露シナリオの設定

4-5-1．体重

平成 29 年国民健康・栄養調査（厚生労働省、2018）結果の各年齢の男女の平均体重の 25 パーセンタイルの平均値とした。

4-5-2．年間活動日数と 1 日当たりの活動時間

(1) 小学生（低学年）

小学校低学年を対象としたサッカースクール等のホームページを調査し、最も長い総活動時間を示すスクールの練習条件を採用した。その結果、練習頻度を週 3 回、1 日当たりの活動時間を 2.83 時間（8.5 時間/3 日/週）、年間の活動（練習・試合）時間については 442 時間とした。

(2) 小学生（高学年）

年間の活動（練習・試合）日数は、1 週間当たり 4 回の活動を設定し、208 日（=52 週/年×4 日/週）と仮定した。1 日当たりの最大活動時間を 4 時間とした。

(3) 中学生

年間の活動日数は、日曜日、夏休み 3 日及び年末年始休暇 4 日を除く 306 日と仮定した。日本スポーツ振興センターの報告（2010）を参考に、1 日当たりの時間加重平均値（3.33 時間）を活動日の平均活動時間とした。

(4) 高校生

年間活動日数は 306 日と仮定した。4.17 時間を活動日の平均活動時間とした。

(5) 大学生

年間活動日数は他年代学生と同じ。アスリートプランニング（2015）アンケート回答から、1 日当たりの最大活動時間を 4 時間とした。

(6) 大人

年間活動日数は 306 日と仮定した。プロサッカー選手の練習時間をもとに、1 日当たりの最大活動時間を 2.5 時間とした。

各年齢群の年間の総活動時間は、年間活動日数と 1 日当たりの活動時間の積として計算した。

4-5-3．呼吸量

(1) 平均呼吸量

各年齢群の平均呼吸量（ $m^3/時$ ）は、体重 70 kg の人の一日呼吸量を $20 m^3$ とし、次式のように各

年齢群の体重で補正して求めた。

$$\text{平均呼吸量} = 20 \times (\text{体重}/70)^{3/4} / 24$$

(2) 活動時の呼吸量

米国 EPA 2011 年のデータを基に、上記の式により各年齢群別に体重補正し、平均呼吸量及び年間の活動時の呼吸量を求めた。

4-5-4．ゴム由来の PM₁₀ 濃度

人工芝グラウンドで競技者が吸入し得るゴム由来の PM₁₀ 濃度は $12 \mu g/m^3$ とした。この濃度は、ノルウェー屋内競技場で測定された最高濃度にゴム由来が 30% 占めることから来る。

4-5-5．人工芝との接触皮膚面積

(1) 体表面積と部位別体表面積

各年齢の男女の身長と体重の 95 パーセンタイル値から、以下の式で推定した。

$$S = 88.83 \times W^{0.444} \times H^{0.663}$$

ここで、S：体表面積（ cm^2 ）、W：体重（kg）、H：身長（cm）である。さらに 16 部位の体表面積を計算した。

(2) 接触体表面積

腿部（大腿部 + 下腿部）の 1/4 と手部及び腕（上腕部 + 前腕部）のそれぞれの 1/2 が人工芝と接触するとした。

(3) 活動時のゴム粒子付着量

年齢別に接触体表面積（ cm^2 ）にゴムチップの皮膚付着量（ $1 mg/cm^2$ ）を乗じて計算した。

4-5-6．ゴムチップの直接摂取量

米国での年齢群別土壌とダストの合計摂取量の 95 パーセンタイル値とした。

4-6．曝露量の計算とハザード比の算出

4-6-1．VOCs

各人工芝グラウンドにおける最大空気中濃度から平均一日曝露濃度を算出し、それを許容値で除してハザード比を求めた。許容値の情報が得られたほとんどの物質で、いずれの年代の曝露シナリオでも、ハザード比は 1 未満となり、これらの VOCs の吸入曝露による健康リスクは懸念されるレベルにはないことを確認した。トリクロロエチレンについては、他のグラウンドに比して高濃度で検出された 1 か所のグラウンドを除き、いずれの年齢層の吸入曝露シナリオにおいても、ハザード比は 1 未満であった。一方、許容値が得られな

かった物質については、平均一日曝露濃度を求めるに留めた。

4-6-2 . 金属及び SVOCs

曝露シナリオ毎に、ゴムチップ中の最大濃度、ゴムチップからの最大溶出濃度、空气中濃度（吸入曝露のみ）等から平均一日経口 / 経皮摂取量または平均一日曝露濃度（吸入曝露）を求め、許容値と比較してハザード比を求めた。許容値が得られた金属及び SVOCs のほとんどは、いずれの曝露シナリオにおいても平均一日曝露濃度が許容値より十分低く、健康リスクは懸念されるレベルにはないことが確認できた。SVOCs であるエチレンチオウレア及び金属の Cr については、先行研究で収集した充填前のゴムチップ製品の結果を用いた一部のシナリオにおいてハザード比が 1 を超えていた。

エチレンチオウレアについては、経口曝露（小学校低学年及び高学年のみ）及び経皮曝露（全年齢層）のハザード比が 1 以上であった。エチレンチオウレアの経皮曝露量は、汗に溶出した物質を吸収率 100% で皮膚から吸収すると仮定した。そこで、米国 EPA の Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment), Final (2004) で推奨されている数式を改変した式を用いて、経皮吸収量の推定を行った。この式では水溶液（汗）中のエチレンチオウレア濃度を設定する必要があることから、以下のように求めた。ETU は皮膚に付着するゴムチップ量 2 g とその推定最大溶出濃度 10 µg/g の積の 20 µg とした。小学低学年～中学生のサッカー活動中の全身発汗量を 1200 mL、高校生、大学生、大人のサッカー活動中の発汗量を 2000 mL と仮定した。これをゴムチップと接触する可能性がある皮膚（手と腕の 1/2 + 腿部の 1/4）の割合で補正し、さらに、汗の水分は常に蒸発しているため、皮膚上に常に存在する汗の量を割振り量の 1/10 とした。以上から計算した汗中濃度を用いて、ETU の経皮曝露量を再計算した。その結果、エチレンチオウレアのハザード比は全年齢層においていずれも 1 未満となった。

経口曝露では、エチレンチオウレアに関する許容値としては米国 EPA が Integrated Risk Information System により設定した The oral Reference Dose (RfD: 参照用量 = 一生涯人が毎日曝露を受けても有害影響のリスクがないと推測される摂取量) を用いてハザード比を求めた。この場合、小学生低・高学年を想定したシナリオにおいて、ハザード比が各々 1.5、1.3 となった。一方、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議 (JMPR) では一日摂取許容量を 0.004 mg/kg/day と設定している。この値でハザード比を求めると、ゴムチップ製品に由来するエチレンチオウレアの小学校低学年及び高学年への経口曝露によるハザード比は、各々 0.029、0.025 となった。

Cr については、緑色 EPDM 製ゴムチップを用いた曝露量計算において、吸入曝露（全年齢層）のハザード比が 1 以上であった。Cr については六価クロムの許容値を用いたが、ゴムチップの緑色が金属又は酸化クロムの顔料によるものと考え、それらの許容値を用いて再解析した。労働者を対象とした日本産業衛生学会が設定する金属及び三価クロムの許容値 0.5 mg/m³ を一日当たりの値に換算し、一般人との間の不確実性を考慮した係数 10 で除した値 (11.9 µg/m³) を求め、ハザード比を導出した。その結果、ハザード比は小学校低学年 0.0086、小学校高学年 0.016、中学生 0.015、高校生 0.017、大学生及び大人 0.015 となった。なお、今回人工芝グラウンドから採取したゴムチップの Cr については、いずれの曝露シナリオでも六価クロムの許容値に対するハザード比は 1 未満であった。

4-6-3 . 特定の物質

4-6-3-1 . 白血病あるいはリンパ腫を誘発することが知られる物質

スチレン、ベンゼン、1,3-ブタジエンの UR あるいは VSD 値を用い、各年齢層におけるハザード比を求めたところ、いずれのシナリオにおいても 1 未満であった。2-メルカプトベンゾチアゾールについては、UR あるいは VSD に関する情報を得ることができず、ハザード比を求めることはできなかった。

4-6-3-2 . 水銀

先行研究において測定されたゴムチップ中の最大濃度を用いて曝露量を計算した。いずれの曝露シナリオ、投与経路においても、ハザード比は1より十分低かった。

4-6-3-3 . 刺激性物質

対象とした5物質について、グラウンド空気中濃度の最大値及びPAC-1値から求めたハザード比は十分に低い値であった。ホルムアルデヒドについては、国内室内濃度指針値100 µg/m³ (25の場合)とのハザード比は0.071であった。

D . 考察

ゴムチップ関連物質の曝露量を把握するため、VOCsについては人工芝グラウンドの大気分析を、SVOCsや金属類については経口及び経皮曝露を想定したゴムチップの溶出試験を行った。

1 . VOCs の曝露評価

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。測定対象には、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を含み、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。

IARCのモノグラフにおいて人に対して発がん性を示す物質に分類されるベンゼンは、いずれの人工芝グラウンドにおいてもWHO欧州地域事務局のガイドライン値(1.7 µg/m³: ユニットリスクの10⁻⁵レベル換算値)及び我が国における大気環境基準値(0.003 mg/m³: 1年平均値)以下であった。また、人に対して発がん性を示す可能性のある物質(グループ2A)に分類される1,3-ブタジエンは、いずれのグラウンドにおいても検出限界(0.3 µg/m³)以下であった。ホルムアルデヒドはWHO欧州において100 µg/m³ (30分平均値)のガイドライン値が示されているが、十分に下回っていた。トリクロロエチレン及びジクロロメタンも環境基準値(トリクロロエチレン0.13 mg/m³:

1年平均値, ジクロロメタン0.15 mg/m³: 1年平均値)よりも顕著に低い濃度であった。屋外人工芝グラウンドと屋内人工芝グラウンドで大気中VOCs濃度と比較したところ、屋内のメチルイソブチルケトン、ベンゾチアゾール等の濃度が高かった。また、屋内のみで検出された化合物も散見された。屋内人工芝グラウンドにおいてはゴムチップに限らず種々の製品に由来するVOCsが空气中に滞留する可能性があり、恒常的に十分な換気を促す必要があると考えられる。

同一グラウンドにおける季節間差について検討したところ、アセトン、*n*-ブタノール、1,4-ジクロロベンゼン等が夏季に高い値を示した。一般的に、外気温が高い夏季の方がVOCsの放散量が相対的に高くなると考えられるが、グラウンド近郊の数多の外的要因(工場や事業所の存在、それらにおける化石燃料の燃焼、自動車の排ガス、風向等の気象条件)があり、ゴムチップに由来を限定するVOCs量の変化を確認することは困難であった。

各グラウンドで採取したゴムチップから放散されるVOCs量を、先行研究のグラウンド充填前ゴムチップからの量と比較したところ、メチルイソブチルケトンは18.6%に、ベンゾチアゾールは5.7%に減少し、グラウンドに使用後経時的に減衰することが示唆された。

2 . 金属類の曝露評価

金属類に関して、グラウンドから採取したゴムチップ中に20元素が検出されたが、その濃度は先行研究のグラウンド充填前ゴムチップと差は認められなかった。グラウンドに施工後の自然環境下のゴムチップの劣化等による金属類の溶出性に対する影響は少ないことが推察された。RIVMやECHAの報告書では金属類について、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。溶出試験は、平成15年環境省告示19号、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)等の規格基準を参考に、既法と同等もしくは生体内に取り込まれた状況を再現した条件を採用した。多くの金属類において人工胃液の溶出割合が高く、少数で

はあるが 10%を超える元素も確認できた。予備試験を行った、グラウンド充填前のゴムチップにおいて、各人工体液への移行量を含有量基準値や欧州の玩具安全性規格 (EN71-3:2013) の移行限度値を参考値として比較したが、それらを大きく下回った。RIVM の報告では人工汗及び人工胃腸液中への最大溶出量を見積もり、人工汗で Pb が 0.07 µg/g、Co が 0.48 µg/g 及び Cd が 0.02 µg/g、人工胃腸液では Pb が 9 µg/g、Co が 2 µg/g 及び Cd は未検出としている。本研究の各人工体液における溶出量はそれらを下回り、ゴムチップの経口摂取または皮膚接触による曝露量は概して少ないと考えられた。

3. SVOCs の曝露評価

人工芝グラウンド上の異なる地点からゴムチップ試料を採取し、そこに含有されている SVOCs を分析したところ、ほとんどの化合物で混合試料と各地点間で有意差は認められなかった。このため、各地点で採取したゴムチップを等量混合したものを、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と考えられた。ゴムチップ中の SVOCs の含有量をグラウンドから採取した試料と先行研究の充填前試料とで比較したところ、ほとんどの化合物はグラウンドから採取したゴムチップの方が少なかった。また全体として、屋外の方が屋内グラウンドのゴムチップよりも含有量が少ない傾向が認められた。PAHs 及び類縁化合物についても同様の傾向が認められた。グラウンドへの施行前後でゴムチップ中のゴム添加剤等や PAHs 等の濃度が大幅に低下することは、廃タイヤ由来のゴムパッドで同様の現象が報告されており、使用されているゴムチップの違いもあるが、紫外線等による分解や揮散、雨水への流亡等の影響が原因と考えられた。

ゴムチップ中に含有が認められた化合物であっても、溶出試験で LOQ 以下となるものが多かった。LOQ 以上で検出された化合物は、グラウンドから採取した試料よりも先行研究のグラウンド充填前試料からの溶出率が高くなる傾向を示した。ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾロン、フタルイミド及びリン酸トリエチルは溶出率が高いのに対して、含有量の多いフタル酸ジ(2-エチル

ヘキシル)、フタル酸ジイソノニル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等の可塑剤類はほとんど LOQ 以下だった。これは、各化合物の物性(オクタノール・水分係数など)が影響していると考えられた。*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等の芳香族アミン系老化防止剤の人工胃液への溶出傾向が高い要因としては、これらの化合物が塩基性であり、pH が低い人工胃液に溶出しやすかったと考えられた。フタル酸エステル類や PAHs の人工体液への溶出量は含有量と正の相関を示す事が報告されているが、含有量と溶出量が相関しない試料が存在した。その試料は表面が緑色の着色コーティングが施されており、これにより含有されているゴム添加剤等の溶出が抑えられていると考えられた。

試料中に含有されるものの溶出液には検出されない化合物については、LOQ 値を溶出値と仮定して溶出率を算出した。曝露量のワーストケースとして、最大溶出率の値を用いた推定最大溶出量を算出し、以下のリスク評価に用いた。

4. ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価

許容値については、当初先行研究により発がん性の懸念あるとされた 37 物質を対象としたが、測定対象とした物質全てを調査し、最終的には 79 物質について得ることができた。

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。本研究では、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、日本独自の曝露シナリオを確立し、それに基づいて曝露量を推定した。

暫定的に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

エーの評価書での推定曝露量 (0.87 ng/kg BW/day) を下回った。US EPA が公表した経口曝露によるベンゾ[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を全ての PAHs に適用し、計算した。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も 10^{-5} 発がんリスクより十分低い結果であった。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。

本研究でのフィールド調査から得たデータを用い、日本人サッカー競技者を想定した本研究独自の曝露シナリオを設定し、各経路からの曝露量推定及びリスク評価を行った。許容値に関する情報がなかった対象物質については、ハザード比を求めることができないため、リスク評価の対象外とした。許容値の情報が得られたほとんどの物質について、今回調査した人工芝グラウンドのゴムチップからの健康リスクは懸念されるレベルにはないことを確認できた。また、先行研究で入手した、グラウンド充填前のゴムチップ試料に検出し、かつ許容値を得ることができた多くの物質は、いずれの曝露シナリオにおいても、健康リスクは懸念されるレベルにはないことを確認できた。

一方、ハザード比が 1 を超えた物質については、詳細に評価した。トリクロロエチレンについては、1 か所のグラウンドを除き、いずれの年齢層の吸入曝露シナリオにおいても、ハザード比は 1 未満であった。一方、他のグラウンドに比して高濃度で検出された 1 か所のグラウンドについては、小学校高学年～大学生を想定した吸入曝露シナリオにおいて、ハザード比が 1 をわずかに超えたが (USEPA が IRIS により設定した RfC を元に許容値を 0.002 mg/m^3 と設定し、小学校高学年～大学生それぞれの曝露濃度 ($\mu\text{g/m}^3$) を 2.5、2.3、

2.5、2.4 と推計した場合) このグラウンドについては、バックグラウンドとして測定したグラウンド外の大気中トリクロロエチレン濃度と、グラウンド内で測定した大気中トリクロロエチレン濃度が同程度であることが確認されている。よって、グラウンド内で検出されたトリクロロエチレンが人工芝に充填されたゴムチップに由来している可能性は極めて低いと考えられた。

なお、トリクロロエチレンについては、ヒト及び動物の腎臓等に発がん性を有することが示唆されており、USEPA IRIS が報告したユニットリスク (4.1×10^{-6} per $\mu\text{g/m}^3$) から過剰発がん率 10^{-5} の実質安全量 (VSD) を求めると $2.4 \mu\text{g/m}^3$ となる。この VSD をもとに、一生涯の発がんリスクを評価するための総ハザード比 (USEPA の呼吸量に基づいて得た各年齢層の生涯一日曝露濃度に基づくハザード比の合計) を求めた結果、0.31 と 1 未満であった。以上より、トリクロロエチレンによる発がん影響が、実際にサッカー競技者に発生する可能性は低いと考えられた。

エチレンチオウレアは 100% 皮膚に吸収されると仮定した当初の曝露量計算法ではハザード比が 1 を超えるが、皮膚からの吸収率を勘案したより現実的な計算法によりハザード比は 1 未満となり、健康リスクは懸念されるレベルにはないことを確認できた。経口曝露では、小学生低・高学年を想定したシナリオにおいて、ハザード比が 1 を超えた。エチレンチオウレアの許容値は、USEPA がラットの甲状腺・濾胞上皮細胞の過形成の発生頻度増加を根拠とした最小毒性量から得た RfD を用いたが、一方、IARC は、エチレンチオウレアの発がん性分類をグループ 3 (ヒトに対する発がん性については分類できない物質) としている。その根拠はマウス及びラットでみられる甲状腺腫瘍は甲状腺ホルモンの不均衡が起因する非遺伝毒性的機序によるものであり、ヒトが当該物質に曝露されるレベルは甲状腺ホルモンの恒常性に影響を及ぼす濃度ではないため、ヒトでは甲状腺腫瘍の発生は考えられないとしている。また、IARC は、疫学研究及び動物を用いた毒性試験の結果から、甲状腺ホルモンの不均衡による腫瘍発生に対する感受性は、げっ歯類 (ハムスターを

除く)の方がヒトより高いとしている。EPA は、ヒトでの一生涯の曝露量が RfD を超えた場合、必ずしも健康影響が生じるわけではないとしている。本解析における経口曝露シナリオは、唾液、胃液及び腸液に溶出した当該物質が 100%吸収されることを想定しており、実際よりも過剰に曝露量を見積もられる。エチレンチオウレアは、先行研究で収集したグラウンド充填前の 46 種のゴムチップ製品のうち、3 種のみから検出され、当該 3 製品はいずれも工業用ゴム由来であった。米国では廃タイヤ由来ゴムチップの安全性が懸念され、調査対象とされている。また、本年度国内 4 か所のグラウンドから採取したゴムチップにはエチレンチオウレアは検出されていない。なお、JMPR はエチレンチオウレアの一日摂取許容量を設定しており、リスク評価に際して、この値を用いて計算した場合、ゴムチップ製品に由来するエチレンチオウレアの小学校低学年及び高学年への経口曝露によるハザード比は、各々 0.029、0.025 となり、各々大きく 1 を下回ることも確認した。以上を踏まえて検討した結果、エチレンチオウレアの甲状腺への影響が、実際に小学生サッカー競技者に発生する可能性は低いと考えられた。

Cr については、先行研究で収集した充填前ゴムチップ製品 1 種の測定値を用いた曝露量推定において、全年齢群を想定した吸入曝露シナリオによるハザード比が 1 を超えていたが、当該製品は緑色顔料として Cr(酸化クロムとして)が含まれているためと考えられ、一般的に金属クロム及び三価クロムは六価クロムより毒性が低い。本解析において Cr のハザード比の導出は安全側に立ち六価クロムの許容値から求めたが、上記より金属及び三価クロムの許容値に基づく再検討を実施した。日本産業衛生学会が設定した値から許容値を求めハザード比を導出した結果、いずれの年齢群でも 1 を大きく下回り、当該製品に由来する金属及び三価クロムの吸入曝露による健康リスクは懸念されるレベルにはないことを確認できた。なお、今回人工芝グラウンドから採取したゴムチップの Cr の六価クロムの許容値に基づくハザード比はいずれの曝露シナリオでも 1 未満であった。

この結果は、国内の人工芝グラウンドを使用するサッカー競技者に対する Cr による健康リスクの懸念は、十分低いことを示している。

以上、ハザード比が 1 を超えたトリクロロエチレン、エチレンチオウレア及び Cr については、より現実的なシナリオによる評価あるいは毒性機序等に基づく検討の結果、これらが日本人サッカー競技者に対し健康影響を及ぼす可能性は低いと判断した。

スチレン、ベンゼン、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,3-ブタジエンは白血病及びリンパ腫を誘発することが知られている。2-メルカプトベンゾチアゾール以外の 3 物質は、本研究で設定した曝露シナリオの条件下であれば、日本人サッカー競技者が人工芝ゴムチップ由来の各物質により白血病あるいはリンパ腫が発生する可能性は低いことが確認できた。RIVM の報告書でも、同様の結果が報告されている。2-メルカプトベンゾチアゾールについては許容値を得ることができなかったが、人工芝グラウンドの空気中には定量下限値未満であり、競技者が曝露される量は十分に少ないことから、本物質に起因する腫瘍発生の可能性は低いと考えられた。

なお、今回、許容値を得ることができなかった対象物質については、ハザード比を求めることができないため、リスク評価を行うことが困難であった。これらの物質については、今後国内外において設定される許容値等を待ってリスク評価を実施することが望ましい。

E. 結論

ゴムチップを使用した人工芝グラウンド上で競技する人の健康リスクを評価することを目的に、我が国のゴムチップから検出された化学物質について曝露量を推定し、許容値との比較を行った。ゴムチップ関連物質の曝露量の把握に当たって、VOCs の吸入曝露量については実際の人工芝グラウンドでのフィールド上の大気分析、金属類及びSVOCs についてはゴムチップの経口及び経皮曝露を想定した各種人工体液を用いた溶出試験を実施し、さらに各年代の日本人サッカー競技者を想定した曝露シナリオの設定を行った。

屋外人工芝グラウンド3か所及び屋内1か所の大気を採取した。屋外グラウンドでは、フィールド内とフィールド外の対照地点との間で VOCs 53 化合物の濃度に大きな差は認められなかった。ベンゼンはグラウンドのいずれの地点においても各種環境基準値以下であった。1,3-ブタジエンは検出下限値以下、ホルムアルデヒドは WHO 欧州のガイドライン値を十分に下回っていた。屋外及び屋内グラウンドいずれもフィールド内と対照地点との間でほとんどの VOCs 濃度に大きな差は認められなかった。

グラウンドから採取したゴムチップを分析した結果、対象とした金属類 28 種のうち 20 元素がいずれかの試料で検出された。各金属類の濃度は先行研究の中央値とほぼ同程度であった。グラウンドから採取したゴムチップ及び先行研究の充填前のゴムチップの一部について、人工胃液、人工腸液、人工唾液及び人工汗を用いた溶出試験を行った。多くの金属類は人工胃液への溶出が多く、含有量に対する溶出率が 10% を超えるものもあったが、それらの溶出量は国内外の限度値を大きく下回った。

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 及び類縁化合物類 32 化合物の計 74 種類の SVOCs についてグラウンドゴムチップ中の濃度を測定した。グラウンド採取試料からはゴム添加剤等 19 化合物、PAHs 及びその類縁化合物 31 化合物が検出され、ゴム添加剤等のほとんどの濃度は、屋内試料の方が屋外試料よりも高かった。人工体液を用いた溶出試験を実施したところ、ほとんどの化合物の溶出率はおおむね低く、多くは定量下限値以下であった。また、ゴムチップの表面コーティングの有無により溶出率に差が生じることがわかった。

先行している諸外国報告書の調査や暫定評価の結果を参考に、年齢群毎に体重、皮膚面積、活動日数及び時間、呼吸量、ゴムチップ由来の PM₁₀ 濃度、ゴムチップの皮膚付着量及び経口摂取量を定めることにより日本人サッカー競技者を想定した曝露シナリオを設定し、溶出試験や大気中濃度の測定結果を用いて、経口、経皮、吸入経路ご

とに平均一日摂取量あるいは曝露濃度を求め、許容値で除してハザード比を求めた。許容値を得ることができなかった対象物質のリスク評価は困難であった。許容値を得ることができた対象物質の多くはハザード比が 1 未満であり、いずれの経路からの曝露であっても、健康リスクは懸念されるレベルにはないことが確認できた。一方、1か所のグラウンド大気中、先行研究で入手したグラウンド充填前のゴムチップ中化学物質について一部のシナリオにおいてハザード比が 1 を超えたが、より現実的なシナリオによる評価あるいは毒性機序等に基づく検討の結果、これらの化学物質が日本人サッカー競技者に対し健康影響を及ぼす可能性は低いと判断した。

以上、評価対象とした化学物質のうち、許容値を得ることができた人工芝ゴムチップ由来化学物質については、日本人サッカー競技者に対し、発がん性や刺激性を含む健康リスクに関する懸念は十分低いことが確認できた。米国では同様の健康リスクに関する調査研究が終了しておらず、新たな知見が公表された場合には、我が国においても必要に応じて再検討することが望ましい。

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

- 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)
- 3) 五十嵐良明, 河上強志, 西以和貴, 久保田領志, 小濱とも子, 酒井信夫, 田原麻衣子, 重田善之, 森田健: 人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及び諸外国における研究状況. 第 27 回環

境化学討論会（2018.5）

- 4) 久保田領志，小濱とも子，五十嵐良明：人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析 金属類
．第27回環境化学討論会（2018.5）
- 5) 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の成分分析 多環芳香族炭化水素類 ．第27回環境化学討論会（2018.5）
- 6) 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の成分分析 ゴム添加剤類 ．第27回環境化学討論会（2018.5）
- 7) 田原麻衣子，酒井信夫，五十嵐良明：人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析 揮発性有機化合物 第27回環境化学討論会(2018.5)
- 8) 久保田領志，小濱とも子，五十嵐良明：人工芝グラウンド用ゴムチップ中の金属類の分析 .第55回全国衛生化学技術協議会年会（2018.11）

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