

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

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 主任研究員

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、グラウンド採取試料中の含有量を求めるとともに、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評価に資するデータの収集を行った。4 箇所のグラウンドから採取した試料中の SVOCs 含有量を測定し、ゴム添加剤等 19 化合物並びに PAHs 及び類縁化合物 31 化合物を検出した。それらの含有量は、先行研究で収集した施行前のゴムチップ中と比べて低いこと、屋内グラウンドの方が屋外よりも SVOCs 含有量は多くなることが認められた。グラウンド採取試料並びに先行研究で収集した 8 試料を対象に、それらに含有されていない 4 種類のゴム添加剤等を除く 70 化合物について、4 種類の人工体液（胃液、腸液、唾液、汗）を用いた溶出試験を実施した。その結果、化合物によって溶出傾向や溶出率に差異が認められたり、コーティングの有無によって溶出率に差が生じたりすることが認められた。全体を通じて、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（LOQ）以下であった。そのため、各化合物の最大溶出率の算出にあたり、LOQ 以下の試料は LOQ 値を溶出量と仮定して溶出率を求めた。ワーストケースを想定して、算出した最大溶出率と先行研究で認められた最大含有量から、各人工体液における推定最大溶出量を算出し、曝露評価に資するデータとして報告した。

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、揮発性有機化合物 (VOCs) のサンプリングを実施する人工芝グラウンド上のゴムチップを採取し、そこに含まれているゴム添加剤等、並びに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、含有量を調査した。そして、対象 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による曝露量評価に資す

るデータの収集を目的に、それぞれの経路を想定した 4 種類の人工体液 (胃液、腸液、唾液及び汗) を用いた溶出試験を実施した。

なお、本分担研究で検討対象とした 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 (表 1) 並びに PAHs 及びその類縁化合物 32 化合物 (表 2) とした。

B. 研究方法

B1. 試料

分担研究者が VOCs サンプリングを実施した 4 箇所の人工芝グラウンド (A~D) で、実際に使用されているゴムチップを採取した。このうち、初年度に人工芝グラウンド A において予備調査を実施した。予備調査では、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。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 SVOCs の含有量を分析した。

次年度は、4 箇所の人工芝グラウンド上の 4 地点から同様に試料を採取し処理した後に、均一に混合して褐色ガラス瓶に保管した。これらの試料について、SVOCs の含有量分析及び溶出試験を実施した。さらに、先行研究⁴⁾で化学分析に供したゴムチップの中から、廃タイヤ及び工業用ゴムに由来し、先行研究での発がん性評価や含有量を考慮して表 3 に示した 8 試料を選択し、それらについても溶出試験を実施した。

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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。

ジクロロメタン及びアセトン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、無水硫酸ナトリウムは Merck Sigma-Aldrich 製を用いた。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。

ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）による分析に使用した内部標準物質溶液の作製には、和光純薬工業社製のポリエチレングリコール 300 を 0.1% 含有するアセトンを用いた。

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、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-

d_8 は C/D/N Isotopes INC.製、クリセン- d_{12} 及びペリレン- d_{12} は関東化学社製の環境分析用を、アセナフテン- d_{10} 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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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社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。

B2.3. 溶出試験溶液

塩化ナトリウムは和光純薬工業社製の残留農薬・PCB 分析用、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、並びに塩化カリウム、塩化アンモニウム、尿素、L-ヒスチジン塩酸塩一水和物及び無水リン酸二水素ナトリウムは関東化学社製並びに和光純薬工業社製の特級試薬をそれぞれ用いた。無水硫酸ナトリウムは Merck Sigma-Aldrich 製を、L(+)-乳酸は Acros Organics 製をそれぞれ用いた。塩酸及び 5 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、5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を水で希釈し、0.1 mol/L 水溶液を調製した。

人工胃液及び腸液には、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 に塩酸 7 mL を加え、水で 1 L に定容したものを使用した (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 に定容した後に、水と等量混合したものを使用した (pH=6.8)。人工唾液にはフタル酸エステル類の溶出試験で用いられている BS 6684^{7,8)}に従い、塩化ナトリウム 4.5 g、塩化カリウム 0.3 g、硫酸ナトリウム 0.3 g、塩化アンモニウム 0.4 g、尿素 0.2 g 及び L(+)-乳酸 0.2 g を水に溶解し、5 mol/L の水酸化ナトリウムで pH を 6.5~7.0 に調製後、水で 1 L に定容したものを使用した。人工汗は、JIS L0848⁹⁾で規定されている酸性汗の調製に従い、L-ヒスチジン塩酸塩一水和物 0.5 g、塩化ナトリウム 5 g 及びリン酸二水素ナトリウム 1.91 g を水に溶解させ、0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 15 mL を加えたのち、水で 1 L に定容したものを使用した (pH=5.5)。

B3. ゴムチップ中含有量分析

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 及び PEG を 0.1% 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、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¹⁰⁾ 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。セプタム付クリンブキャップで蓋をし、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 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

EPA Research Protocol¹¹⁾ に準じ、試料 1.0 g をねじ口三角フラスコに入れ、50 mL の溶出試験溶液を加えた。その後、暗所で

1 時間、37 °C、30 rpm で SVOCs を溶出させた。その後、ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/F: 粒子保持能 0.7 μm) でろ過した。

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。この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。そして、さらにジクロロメタン抽出を 2 回、同様に実施した。分取した溶媒相を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、35 °C 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 5 mL 程度まで濃縮した後、アセトンを 20 mL 加えて、さらに 2 mL 程度まで濃縮した。その後、アセトンで 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 及び PEG を 0.1% 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、メタノールを用いて 10 倍希釈した後、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、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。なお、対象とした化合物のうち、溶出試験に用いた試料中から検出されていない DEHIP、DEHTP、DEHAZ 及び BTPS の 4 種類については、溶出試験の対象とはしなかった。

PAHs 及び類縁化合物については、ろ液

10 mL に、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 3 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 μL

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) (15 °C/分) 280 (2 °C/分) 310 (15 °C/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 4 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 μm、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 μL

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 μL/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

測定対象化合物の定量イオンやその他の
MS 条件等については表 5 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 × 0.18
mmID、膜厚 0.07 μm、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 μL

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) (30 /分)

210 (2 /分) 270 (15 /分)

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(70eV)

測定モード：選択イオンモニタリング
(SIM)

測定対象化合物の保持時間、定性及び定
量イオンを表 6 に示した。

B6. 統計解析

予備調査にて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
性を確認した後に、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。

C. 結果

C1. 人工芝グラウンド上から採取したゴ ムチップ中の各化合物濃度

予備調査において、人工芝グラウンド
上の異なる 4 地点から採取した試料及び
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、
6PPD 等を除く、16 化合物が検出された。
また、PAHs 及び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。

次年度に調査対象とした 4 箇所のグラウンド上から採取したゴムチップ中のゴム添加剤等については、調査対象とした 42 化合物中、19 化合物が 1 試料以上から検出された (図 3)。そのうち、12 化合物は全てのグラウンド試料から検出された。これらの化合物濃度のほとんどは、グラウンド D で採取したゴムチップ試料において、他の地点で採取したゴムチップ試料よりも高かった。また、TBSS、DPA 及び DHDMA についてはグラウンド D のみ検出された。一方で、DCD についてはグラウンド A 及び B では検出されたが、グラウンド D では不検出であった。

PAHs 及び類縁化合物類については、対象とした 32 化合物中、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 (図 4)。そのうち、1-メチルナフタレン、ビフェニル及びアセナフテンの 3 化合物を除く 28 化合物は全ての試料から検出された。各グラウンド間では、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でグラウンド D から採取したゴムチップ試料が、他のグラウンドに比べてそれらの濃度が高い傾向を示した。一方で、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グラウンド B から採取した試料中で最も濃度が高い傾向を示した。

C2. 溶出液中の各化合物分析法

C2.1 ゴム添加剤等

芳香族アミン系老化防止剤等では人工胃液の様な酸性条件では有機溶媒相への

回収が難しいことから、ジクロロメタンで 2 回抽出後、水酸化ナトリウムで液性をアルカリに調製し、さらに 2 回ジクロロメタンで抽出した。

各化合物の回収率を求めた結果を表 7 に示した。MBT 及び MBI は回収率が 70% 以下であったが、その変動係数は概ね 10% 以下であった。ETU については、回収率は 20% 以下と低いものの、どの人工体液でも変動係数は 3.7 ~ 12% と、再現性には問題なかった。スルフェンアミド系の TBSS や CBS 等は酸性条件下で分解することから¹²⁾、人工胃液からは回収できないかもしくは低い回収率を示した。一方、6PPD 等の芳香族アミン系化合物について、人工胃液においても良好な回収率が得られた。全体としては、ほとんどの化合物において、どの人工体液についても概ね良好な回収率及び変動係数が得られる試験法が開発できた。なお、本研究における溶出試験での定量下限値 (LOQ) は、定量に用いた検量線の最下限値をゴムチップ試料 1 g あたりの溶出量に換算した値とした (表 7)。

C2.2 PAHs 及び類縁化合物

各化合物 0.05 µg を人工体液 10 mL に添加し、その回収率を求めた結果を表 8 に示した。全ての化合物が測定可能であり、その回収率は 71 ~ 117%、変動係数は 0.59 ~ 13% と良好であった。LOQ については、ゴム添加剤と同様にして算出した (表 8)。

C3. 溶出試験結果

C3.1 ゴム添加剤等

人工芝グラウンド採取試料及び先行研

究で収集し化学分析を行ったゴムチップ 8 試料について、4 種類の人工体液を用いて溶出試験を行った。これらの試験は各試料 3 併行で行った。そのうち、グラウンド採取試料について、各試料 3 併行での試験にて溶出量の最も多かったものを表 9 に示した。また、3 併行で測定した各試料中の対象化合物の含有量の最も高い値と、表 9 に示した値から各化合物の溶出率を計算し、表 10 に示した。なお、ゴムチップ中に含有が認められ、LOQ 以下の化合物については、LOQ の値を溶出量と仮定して溶出率を計算した。同様に、先行研究で収集した試料についても、溶出量を表 11 に溶出率を表 12 にそれぞれ示した。

人工芝グラウンドから採取した試料の溶出試験では、ゴムチップ中に含有が認められた 19 化合物のうち、9 化合物が LOQ 以上で検出された（表 9）。各グラウンド間で比較すると、BTZ、BZL、DPG 及び DCyHA はどの溶出液でもグラウンド D 試料で最も溶出量が多かった。また、PI、6PPD 及び DHDMA はグラウンド D 試料からのみ検出された。次に、各人工体液で比較すると、TMQ 及び CyHA-BT は人工胃液からのみ検出された。検出された化合物の溶出率は、BTZ、BZL、CyHA-BT、PI 及び DHDMA では概ね十から二十数%程度の溶出率を示し、MBT、DPG 及び 6PPD では 0.079~4.6%と相対的に低い値を示した。

先行研究で収集した 8 試料について、各化合物の含有量を図 5 に、溶出試験結果を表 11 にそれぞれ示した。溶出試験では、対象とした 38 化合物中 27 化合物が

LOQ 以上で検出された（表 11）。MBT、ETU 及び AP 等の溶出率は 10%以下であったのに対し、BTZ、BZL 及び PI 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 6PPD、8PPD 及び IPPD 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、PI などの化合物では、その溶出量は人工体液による違いは認められなかった。また、工業用ゴム由来の D2 及び D7 を比較すると、6PPD、MBT、TMQ 等で D2 の方が含有量が多いが、溶出率は D7 の方が多くなる傾向を示した。

先行研究で収集した試料中の各化合物濃度は、必ずしも先行研究で最高濃度を示した試料ではない。そこで、今回得られた最大溶出率と先行研究で認められている最大含有量から、各人工体液への推定最大溶出濃度を算出した（表 13）。このうち、表中に赤字で示したのはゴムチップ中に含有され溶出試験では LOQ 以下であった化合物であり、LOQ を溶出量と仮定し推定最大溶出量を算出した。

C3.2 PAHs 及び類縁化合物

グラウンド採取試料では、人工胃液による溶出試験の試料 C 及び D 幾つかの PAHs が検出されたが、それ以外は全ての PAHs は LOQ 以下であった。検出されたのは、試料 C ではフェナントレンが 0.026 µg/g のみ、試料 D ではジベンゾフラン、フルオレン、フェナントレン、2-メチルフェナントレン及びピレンで、0.027~0.093 µg/g であった。ゴム添加剤等と同様に最大溶出率を計算すると、ジベンゾフラン、

フルオレン、フェナントレン、2-メチルフェナントレン及びピレンで、それぞれ 29、9.0、2.1、5.3 及び 0.42%と算出された。

先行研究で収集した 8 試料について、各化合物の含有量を図 6 に示した。PAHs 及びその類縁化合物については、先行研究で収集した試料について、すべての化合物で溶出量は LOQ 以下であった。そこで、LOQ を溶出量と仮定して、ゴム添加剤等と同様に最大溶出率を求め、先行研究での最大含有量から、推定最大溶出量を算出した(表 14)。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、計算上では 100%を超える値になったことから、フルオレンについては 100% 溶出と仮定した。

D. 考察

予備調査において人工芝グラウンド上の異なる 4 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、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。

測定対象化合物について、4 箇所のグラウンド調査から採取されたゴムチップを分析し先行研究⁴⁾と比較すると、ほとんどの化合物でグラウンドから採取したゴムチップの方が含有量は少なかった。また、グラウンド間を比較すると、全体として屋外競技場であるグラウンド A~C の方が、屋内競技場であるグラウンド D より

も、ゴム添加剤等の含有量が低い傾向を示した。また、PAHs 及び類縁化合物についても同様の傾向が認められた。このようにグラウンドへの施行前と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いる¹³⁾。その理由としては、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。

溶出試験では、含有が認められた化合物について、溶出液では LOQ 以下となる化合物が多数存在した。LOQ 以上で検出された化合物については、全体としてグラウンド試料よりも先行研究で収集したゴムチップ試料の方が、溶出率は高くなる傾向を示した。化合物間では、BTZ、BZL、PI 及び TEP で溶出率が高いのに対して、含有量が多かった DEHP、DINP 及び DINCH 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・水分配係数など)が影響しているものと示唆された。6PPD 等の芳香族アミン系老化防止剤については、人工胃液において他の人工体液に比べて高い溶出傾向を示したが、これらの化合物は塩基性であり、人工胃液の pH が低いため溶出しやすかったと考えられた。ゴムチップからのフタル酸エステル類や PAHs の人工体液への溶出について、含有量と溶出量が正の相関を示す事が報告³⁾されており、本研究でも含有量が影響していると考えられた。一方、先行研究試料において、同じ工業用ゴム由来にもかかわらず含有量と溶出量との関係が逆転している試料

(D2 と D7) が存在した。この 2 種類の試料の違いは、D2 には緑色に着色する為にポリウレタンコーティングが施されている点が挙げられる。そのため、ゴムチップをコーティングすることで、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。

RIVM では人工汗を用いた溶出試験で、PAHs は溶出率が 0.02% であったと報告している³⁾。さらに、RIVM では本研究と異なり、経口曝露は口腔から胃、腸までを含めた消化管全体を模した試験を実施しており、その結果、フタル酸エステル類の溶出率は 20%、PAHs の溶出率は 9% であったと報告している。一方、ECHA では PAHs の人工汗への溶出率を 0.007 ~ 0.02% と報告している²⁾。また、Pronk らは人工汗及び人工胃液を用いた溶出試験において、ナフタレンで 6.38 ~ 50.9%、ベンゾ(a)ピレン及びベンゾ(ghi)ペリレンは人工胃液からのみ 2.95% 及び 1.22% の溶出率を報告している¹⁴⁾。本研究では、PAHs 及び類縁化合物の溶出試験では、ジベンゾフランやピレン等の幾つかの化合物がグラウンド採取試料の人工胃液に対して、0.42 ~ 29% の溶出率を示している。一方、フタル酸エステル類は、グラウンド及び先行研究で収集した試料のどちらにおいても、人工体液にはほとんど溶出しなかった。フタル酸エステル類については、RIVM の消化管全体を模した溶出試験で 20% の溶出率が報告されている³⁾。一方、フタル酸エステル類を 50% 程度含む塩化ビニル(PVC)を用いた人工唾液への溶出試験では、溶出率は概ね 0.1% 以下である事が報告¹⁵⁾されており、RIVM でも人工汗を

用いた試験では LOQ 以下とされている。

本研究では、健康リスク評価に資する曝露情報の収集を目的として、溶出試験を実施した。グラウンドに使用されたゴムチップ及び先行研究で収集したゴムチップを用いて、ゴム添加剤等並びに PAHs 及びその類縁化合物の溶出試験を実施したところ、多くの化合物で試料中に含有しているが溶出液では LOQ 以下となった。そこで、そのような場合には LOQ の値を溶出値と仮定して溶出率を算出した。そして、ワーストケースを想定し、得られた溶出率の最も大きい値を用いて、先行研究で最大含有量を示した試料からの溶出量を、各人工体液における推定最大溶出量として算出し(表 13 及び 14)、分担研究者が実施する健康リスク評価に必要な曝露量データを収集できた。

E. まとめ

本分担研究では 74 種類の SVOCs について、グラウンド採取試料中の含有量を求めた。そして、4 種類の人工体液(胃液、腸液、唾液、汗)を用いた溶出試験を実施し、曝露量評価に資するデータの収集を行った。グラウンドから採取した試料中からは、ゴム添加剤等は 19 化合物、PAHs 及びその類縁化合物は 31 化合物が検出された。そして、先行研究のゴムチップに比べて、その濃度は低いことや、屋内グラウンドの方が屋外よりも SVOCs 含有量が多くなる傾向を明らかにした。そして、グラウンド採取試料並びに先行研究で収集した 8 試料を対象に、それらに含有されていない 4 種類のゴム添加剤等を除く 70 化合物について溶出試験を実施した。その

結果、化合物によって溶出率に差異があること、特に芳香族アミン系老化防止剤は、人工胃液で溶出量が多くなる傾向が認められた。さらに、コーティングの有無によりその溶出率に差が生じる事が明らかとなった。全体を通じて、BTZ、BZL、PI 等、幾つかの化合物を除き、人工体液中への溶出率は低く、多くの化合物はLOQ 以下であった。そのため、各化合物の最大溶出率を算出するにあたり、LOQ 以下の試料ではLOQ 値を溶出量と仮定して溶出率を求めた。ワーストケースを想定して、算出した最大溶出率と先行研究で認められた最大含有量から、各人工体液中における推定最大溶出量を算出し、曝露評価に資するデータとして報告した。

F. 研究発表

F.1. 論文発表

なし

F.2. 学会発表

- 1) 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 (2018.6)
- 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の成分分析 -ゴム添加剤類-, 第 27 回環境化学討論会 (2018.6)
- 3) 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 (2018.6)

G. 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

H. 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-w6FQg5uMv1zyu3Rw7Zleoj_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所: 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://jpdb.nihs.go.jp/jp17/jp17-2.pdf>
- 7) British Standard Specification for safety harnesses including detachable walking reins) for restraining children when in perambulators (baby carriages), pushchairs and high chair and when walking, BS6684:1987.
- 8) Niino T., Ishibashi T., Itho T., Sakai S., Ishiwata H., Yamada T., Onodera S.: Monoester formation by hydrolysis of dialkyl phthalate migrating from polyvinyl chloride products in human saliva, *J. Health Sci.*, 47, 318-322, 2001.
- 9) JIS L 0848:2004: 汗に対する染色堅ろう度試験方法
- 10) Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS), Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der Zuerkennung des GS-Zeichens,
http://www.baua.de/de/Produktsicherheit/Marktueberwachung/pdf/AfPS-GS-2014-01-PAK.pdf?__blob=publicationFile&v=4
- 11) 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/201608/documents/tcrs_research_protocol_final_08-05-2016.pdf
- 12) 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
- 13) 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.
- 14) Pronk M.E.J., Woutersen M., Herremans J.M.M.: Synthetic turf pitches with rubber granule infill: are there health risks for people playing sports on such pitches?, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 2018, 1-18, 19 December 2018
- 15) Niino T., Asakura T., Ishibashi T., Itho T., Sakai S., Ishiwata H., Yamada T., Onodera S.: A simple and reproducible testing method for dialkyl phthalate migration from polyvinyl chloride products into saliva simulant, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 44, 13-18, 2003.

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	MBT	149-30-4	TCI	
	2-(モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール	MDS	95-32-9	TCI	
	N-tert-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	TBBS	95-31-8	Wako	
	N-シクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	CBS	95-33-0	TCI	
	N,N'-ジシクロヘキシルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド	DCBS	4979-32-2	Wako	
	ベンゾチアゾール	BTZ	95-16-9	TCI	
	2-ベンゾチアゾロン	BZL	934-34-9	TCI	
	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	2-MBT	615-22-5	TCI	
	1,3-ジフェニルguanidine	DPG	102-06-7	TCI	
	Di-o-tolylguanidine	DOTG	97-39-2	TCI	
	Dicyclohexylamine	DCyHA	101-83-7	TCI	
	2-Phenylbenzothiazole	Ph-BT	883-93-2	TCI	
	N-cyclohexyl-1,3-benzothiazol-2-amine	CyHA-BT	28291-75-0	Scbt	
	Ethylenethiourea	ETU	96-45-7	TCI	
	老化防止剤及びその分解物	1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	TMQ	147-47-7	Scbt
		6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline	E-TMQ	91-53-2	AK
		N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine	IPPD	101-72-4	TCI
		Thiodiphenylamine	TDPA	92-84-2	TCI
		N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	6PPD	793-24-8	TCI
		N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	8PPD	15233-47-3	TCI
		N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	DPDP	74-31-7	TCI
		4,4'-Diocetylphenylamine	ODPA	101-67-7	AK
		4,4'-Bis(α,α-dimethylbenzyl)diphenylamine	DCD	10081-67-1	TCI
Diphenylamine		DPA	122-39-4	TCI	
2,2-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butylphenol)		o-MBp14	119-47-1	TCI	
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol		BHT	128-37-0	TCI	
2-Mercaptobenzimidazole		MBI	583-39-1	TCI	
Acetophenone		AP	98-86-2	TCI	
4-tert-Octylphenol		4-t-Op	140-66-9	TCI	
スコーチ防止剤		Phthalimide	PI	85-41-6	TCI
		Triethyl phosphate	TEP	78-40-4	TCI
		Di(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	Kanto
		Di(2-ethylhexyl) isophthalate	DEHIP	137-89-3	TCI
		Di(2-ethylhexyl) terephthalate	DEHTP	6422-86-2	SA
		Diisononyl phthalate	DINP	28553-12-0	Wako
		Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate	DINCH	166412-78-8	NIHS
		Di(2-ethylhexyl)adipate	DEHA	103-23-1	Kanto
	Di(2-ethylhexyl)azelaate	DEHAZ	103-24-2	TCI	
	Di(2-ethylhexyl)sebacate	DEHSB	122-62-3	TCI	
	Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate	BTPS	52829-07-9	TCI	
	4,4'-Methylenedianiline	MDA	101-77-9	Wako	
	9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridine	DHDMA	6267-02-3	TCI	
	可塑剤等	アセトフェノン			
		4-tert-オクチルフェノール			
フタルイミド					
リン酸トリエチル					
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)					
イソフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)					
テレフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)					
フタル酸ジイソノニル					
ジイソニルシクロヘキサン-1,2-ジカルボキシレート					
アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)					
アゼライン酸ジ(2-エチルヘキシル)					
セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)					
セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)					
ポリウレタン由来					
その他					

^a Chemical abstract service registry number

^b TCI: 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., NIHS: 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	Benzo[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	Dibenzo[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. 溶出試験に使用した先行研究で収集した試料

試料	由来	材質	コーティング	色
A2	廃タイヤ	NR, Synthetic rubber	無し	黒
D2	工業用ゴム	NR, SBR, NBR, EPDM	あり(ウレタン)	緑
D7	工業用ゴム	NR, SBR, NBR, EPDM	無し	黒
D12	廃タイヤ	SBR	あり(ウレタン)	ベージュ
D13	廃タイヤ	SBR	あり(ウレタン)	茶
E2	廃タイヤ	SBR	無し	黒
G1	廃タイヤ	NR, SBR	無し	黒
I4	工業用ゴム	NR, SBR, EPDM	無し	黒

NR: 天然ゴム、SBR: スチレンブタジエンゴム、NBR: ニトリルゴム

EPDM: エチレンプロピレンジエンゴム

表4.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
DHDMA	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
DEHIP	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
BTPS	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σ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5.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]	Q ₃ ^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																																																																																																																																		
			86		29	4	4			MBI	2.23	151	118	81	35	6	12	0.19	0.56	93	31	4	12	DPG	2.24	212	195	71	35	12	8	0.099	0.30	119	29	6	8	DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087	223	29	14	12	DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5	83	29	14	4	TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0	99	27	6	4	BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448
MBI	2.23	151	118	81	35	6	12	0.19	0.56																																																																																																																																		
			93		31	4	12			DPG	2.24	212	195	71	35	12	8	0.099	0.30	119	29	6	8	DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087	223	29	14	12	DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5	83	29	14	4	TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0	99	27	6	4	BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15										
DPG	2.24	212	195	71	35	12	8	0.099	0.30																																																																																																																																		
			119		29	6	8			DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087	223	29	14	12	DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5	83	29	14	4	TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0	99	27	6	4	BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																								
DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087																																																																																																																																		
			223		29	14	12			DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5	83	29	14	4	TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0	99	27	6	4	BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																						
DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5																																																																																																																																		
			83		29	14	4			TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0	99	27	6	4	BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																				
TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0																																																																																																																																		
			99		27	6	4			BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1	119	33	6	4	MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																																		
BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1																																																																																																																																		
			119		33	6	4			MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18	109	37	20	12	MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																																																
MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18																																																																																																																																		
			109		37	20	12			MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10	200	19	12	6	DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																																																														
MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10																																																																																																																																		
			200		19	12	6			DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20	119	49	8	4	Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																																																																												
DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20																																																																																																																																		
			119		49	8	4			Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15																																																																																																																										
Reserpine	2.84	609	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σの3.3倍をLOD、10倍をLOQとし⁹⁾、含有量分析を行うとして実試料換算した値

表6. 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) ($\mu\text{g/g}$) ^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7. ゴム添加剤等の溶出試験における定量下限値(LOQ)及び回収率

化合物	LOQ ^b (µg/g)	人工胃液			人工腸液			人工唾液			人工汗		
		回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)
MBT	0.025	59	7.9	54	9.0	62	6.5	64	4.8				
MDS	0.013	13	30	73	1.7	91	6.1	71	1.1				
TBBS	0.13	- ^c	-	80	3.4	96	4.0	74	1.1				
CBS	0.13	-	-	78	4.3	100	3.0	80	3.4				
DCBS	0.13	-	-	70	3.2	95	2.3	73	2.9				
BTZ	0.13	94	6.8	89	2.7	82	1.5	92	2.1				
BZL	0.05	55	2.8	74	1.4	75	4.6	59	5.1				
2-MTBT	0.13	85	7.5	98	1.3	98	4.0	98	4.4				
DPG	0.013	71	14	69	7.8	72	6.3	61	14				
DOTG	0.013	68	11	62	11	83	8.2	54	12				
DCyHA	0.013	112	11	92	3.6	86	5.6	70	12				
Ph-BT	0.13	91	7.0	94	1.3	92	4.2	92	3.6				
CyHA-BT	0.13	97	7.3	94	2.6	96	8.3	100	3.2				
ETU	0.13	13	12	19	11	19	2.4	19	1.3				
TMQ	0.13	87	7.7	90	1.0	88	3.7	93	3.9				
ETMQ	0.13	81	9.1	96	1.2	97	2.9	87	4.4				
IPPD	0.13	66	8.2	84	4.4	89	8.6	84	6.7				
TDPA	0.13	83	8.5	88	2.3	95	7.3	98	1.9				
6PPD	0.13	71	7.4	85	4.2	95	4.2	85	3.2				
8PPD	0.13	76	6.7	88	3.0	97	3.7	94	0.72				
DPPD	0.13	81	7.7	88	3.7	98	5.9	97	1.8				
ODPA	0.13	81	7.6	87	3.9	98	4.4	96	1.1				
DCD	0.013	83	8.7	91	1.1	91	8.9	88	3.1				
DPA	0.13	79	8.0	95	1.5	101	4.6	99	2.9				
o-MBp14	0.13	89	6.5	94	1.5	90	6.4	90	2.6				
BHT	0.13	78	8.4	83	1.5	74	4.2	75	5.8				
MBI	0.13	30	7.9	27	12	40	4.9	48	2.0				
AP	0.13	89	7.6	85	2.0	83	2.4	95	2.6				
4-t-OP	0.13	91	5.9	92	1.1	90	2.4	90	4.4				
PI	0.13	63	5.3	74	5.6	95	4.5	77	2.9				
TEP	0.050	90	10	90	8.3	77	4.6	86	3.8				
DEHP	0.13	81	4.5	85	7.8	92	3.2	96	5.8				
DINP	1.0	84	4.5	89	2.6	92	7.1	96	1.2				
DINCH	1.0	79	9.1	91	5.7	93	4.0	96	3.6				
DEHA	0.13	87	6.2	86	4.0	91	5.2	96	3.3				
DEHSB	0.13	86	6.4	89	5.3	91	2.1	97	3.6				
MDA	0.13	184	19	186	7.0	104	4.1	97	2.4				
DHDMA	0.13	82	8.8	86	3.6	93	3.0	93	3.4				

^a 各化合物を20 mLの人工体液中に1 µg添加して求めた値(n=3)

^b LOQ: 検量線の定量下限値として、ゴムチップ1gあたりの溶出量として換算した値

^c LOQ以下

表8.PAHs及び類縁化合物等の溶出試験における定量下限値(LOQ)及び回収率

化合物	LOQ ^b (µg/g)	人工胃液		人工腸液		人工唾液		人工汗	
		回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)	回収率(%)	変動係数(%)		
Naphthalene	0.025	95	2.5	96	2.3	75	5.5	81	2.4
2-Methylnaphthalene	0.025	95	5.9	100	3.1	74	6.0	78	4.4
1-Methylnaphthalene	0.025	93	5.1	97	1.4	77	5.6	81	4.0
Biphenyl	0.025	95	4.9	100	1.2	81	4.7	82	3.7
2,6-Dimethylnaphthalene	0.025	92	3.6	96	2.0	76	5.1	71	5.5
Acenaphthylene	0.025	105	4.7	110	2.6	82	4.5	80	3.5
Acenaphthene	0.025	111	5.4	117	2.9	88	4.8	88	2.3
Dibenzofuran	0.025	98	4.5	107	2.5	91	4.2	90	2.3
Fluorene	0.025	100	8.6	107	2.7	95	2.7	92	2.3
Dibenzothiophene	0.025	104	4.7	102	3.9	103	2.6	98	0.88
Phenanthrene	0.025	101	4.9	98	5.2	104	1.6	100	1.4
Anthracene	0.025	96	6.2	91	6.9	106	2.8	101	2.2
3-Methylphenanthrene	0.025	111	13	103	8.5	109	2.1	103	2.3
2-Methylphenanthrene	0.025	103	9.6	91	4.3	109	2.1	104	2.8
9-Methylphenanthrene	0.025	97	7.9	92	4.2	107	2.0	104	1.3
1-Methylphenanthrene	0.025	100	9.2	95	6.3	108	2.0	104	1.2
Fluoranthene	0.025	93	5.7	85	7.2	109	1.9	106	1.6
Pyrene	0.025	86	13	87	8.5	110	2.2	107	2.0
Benzo[c]fluorene	0.025	100	12	95	9.4	109	3.8	106	1.9
Benzo[a]anthracene	0.025	89	11	90	6.8	105	1.3	103	1.9
Cyclopenta[cd]pyrene	0.025	93	12	92	7.1	105	1.8	96	2.2
Triphenylene	0.025	83	4.2	88	3.5	104	3.3	104	1.6
Chrysene	0.025	88	4.8	91	3.9	106	6.7	101	1.9
Benzo[b]fluoranthene	0.025	84	10	85	6.4	108	3.8	103	2.7
Benzo[k]fluoranthene	0.025	80	11	81	3.5	110	4.3	104	2.8
Benzo[j]fluoranthene	0.025	84	8.1	89	3.6	106	3.2	101	1.4
Benzo[e]pyrene	0.025	82	9.3	85	2.9	105	4.0	102	0.89
Benzo[a]pyrene	0.025	81	6.3	85	1.0	106	2.7	103	1.6
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.025	102	12	109	9.1	106	4.0	101	1.4
Dibenz[a,h]anthracene	0.025	99	11	113	8.0	104	4.8	99	0.73
Benzo[ghi]perylene	0.025	92	11	110	7.7	103	3.8	99	0.59
Coronene	0.025	97	11	82	11	94	6.5	90	2.9

^a 各化合物を10 mLの人工体液中に0.05 µg添加して求めた値 (n=3)

^b LOQ: 検量線の最下限値を定量下限値として、ゴムチップ1 gあたりの溶出量として換算した値

表9. 各グラウンドから採取したゴムチップからのゴム添加剤類の最大溶出量(μg/g)^a

	人工胃液				人工唾液				人工汗							
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D				
MBT	0.034	<LOQ ^b	0.029	<LOQ	0.074	<LOQ	<LOQ	0.14	<LOQ	0.027	<LOQ	0.17	0.067	<LOQ	<LOQ	0.11
TBBS	- ^b	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	-	-	-	-	-	-	<LOQ
DCBS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BTZ	1.2	0.22	1.0	4.6	0.94	0.17	0.77	3.3	0.75	0.20	0.77	2.8	0.90	0.21	0.76	3.2
BZL	0.34	0.22	0.47	7.6	0.53	<LOQ	0.33	9.3	0.29	0.20	0.56	8.3	0.26	0.23	0.56	6.0
2-MTBT	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DPG	0.076	0.062	-	0.90	0.091	0.014	-	1.2	0.091	0.043	-	0.94	0.052	0.033	-	0.60
DCyHA	0.059	<LOQ	0.34	5.2	0.17	<LOQ	0.24	5.9	0.16	0.074	0.43	5.6	0.18	0.071	0.30	3.4
PhBT	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CyHA-BT	0.86	-	0.34	1.3	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ
TMQ	0.19	<LOQ	<LOQ	0.46	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6PPD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.15	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.29
ODPA	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ	<LOQ
DGD	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-	<LOQ	<LOQ	-	-
DPA	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ
4-t-OP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PI	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.3
DEHP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
DHDMa	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ	-	-	-	<LOQ

^a 3)併行での試験で最も値が大きかったもの

^b 含有量分析においてLOQ(表4及び5)以下

^c 含有量が認められ溶出試験ではLOQ(表7)以下

表10. 各グラウンドから採取したゴムチップからのゴム添加剤類の最大溶出率(%)^a

	人工胃液				人工唾液				人工汗							
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D				
MBT	2.0	4.2 ^c	2.1	0.37	4.4	4.2	1.8	2.1	1.5	4.6	1.8	2.5	4.0	4.2	1.8	1.6
TBBS	- ^b	-	-	7.2	-	-	-	7.2	-	-	-	7.2	-	-	-	7.2
DCBS	10	6.9	11	9.2	10	6.9	11	9.2	10	6.9	11	9.2	10	6.9	11	9.2
BTZ	10	4.5	13	16	8	3.5	9.6	11	6.4	4.1	9.6	9.4	7.6	4.4	9.4	11
BZL	18	16	19	15	28	3.7	14	19	15	15	23	17	14	17	23	12
2-MTBT	4.4	8.5	4.8	5.2	4.4	8.5	4.8	5.2	4.4	8.5	4.8	5.2	4.4	8.5	4.8	5.2
DPG	1.0	1.4	-	2.0	1.2	0.32	-	2.6	1.2	0.95	-	2.1	0.72	0.72	-	1.3
DCyHA	1.2	0.47	3.6	11	3.3	0.47	2.5	12	3.1	2.7	4.5	12	3.7	2.6	3.2	7.2
PhBT	2.6	8.5	2.6	1.8	2.6	8.5	2.6	1.8	2.6	8.5	2.6	1.8	2.6	8.5	2.6	1.8
CyHA-BT	21	-	14	20	3.2	-	5.4	2.0	3.2	-	5.4	2.0	3.2	-	5.4	2.0
TMQ	4.0	2.9	9.4	3.9	2.7	2.9	9.4	1.1	2.7	2.9	9.4	1.1	2.7	2.9	9.4	1.1
6PPD	0.38	3.5	0.86	0.079	0.38	3.5	0.86	0.068	0.38	3.5	0.86	0.068	0.38	3.5	0.86	0.15
ODPA	7.4	-	14	3.6	7.4	-	14	3.6	7.4	-	14	3.6	7.4	-	14	3.6
DGD	0.17	2.6	-	-	0.17	2.6	-	-	0.17	2.6	-	-	0.17	2.6	-	-
DPA	-	-	-	10	-	-	-	10	-	-	-	10	-	-	-	10
4-t-OP	8.8	17	17	0.93	8.8	17	17	0.93	8.8	17	17	0.93	8.8	17	17	0.93
PI	1.1	2.7	1.6	13	1.1	2.7	1.6	13	1.1	2.7	1.6	12	1.1	2.7	1.6	11
DEHP	1.1	0.43	2.1	0.17	1.1	0.43	2.1	0.17	1.1	0.43	2.1	0.17	1.1	0.43	2.1	0.17
DHDMa	-	-	-	19	-	-	-	19	-	-	-	19	-	-	-	19

^a 3)併行での試験で最も値が大きかったもの

^b 含有量分析においてLOQ(表4及び5)以下

^c 赤字は含有量が認められ溶出試験ではLOQ(表7)以下

表11. 先行研究で収集した88試料からの工ム添加剤類の最大溶出量 (μg/g)

試料	人工甘味料								人工香料								人工色素																	
	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4										
M&T	0.11	4.0	13	0.23	0.37	0.41	0.27	0.92	0.080	2.2	3.5	0.26	0.30	0.21	0.28	0.43	0.092	2.7	1.9	0.20	0.20	0.13	0.18	0.76	0.076	2.5	6.0	0.19	0.17	0.18	0.33	3.3	0.16	0.10
M&S	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
T&S	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DCBS	50	16	21	30	66	44	62	38	38	38	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
BZ	4.6	3.5	2.3	1.5	1.3	7.7	8.3	5.6	6.0	2.9	1.0	1.4	1.4	5.8	7.5	4.6	3.0	2.5	0.46	1.3	1.3	1.3	6.1	6.7	5.2	5.7	3.8	0.77	2.1	1.4	1.1	9.0	8.0	
EZL	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
2-MIBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	0.051	6.1	2.2	0.29	0.11	2.6	0.20	0.067	0.072	5.0	1.4	0.37	0.31	0.28	0.56	0.77	<100	0.56	0.29	0.10	0.16	0.085	1.3	0.65	0.65	0.13	6.1	0.46	0.13	7.0	0.068	0.053	0.088	0.088
DOTG	0.81	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	
DCMHA	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
CMA&BT	1.7	0.95	2.9	0.78	0.82	1.2	1.4	2.3	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
EJU	2.5	9.2	16	1.9	3.9	7.1	3.2	2.2	0.19	1.1	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
TWO	7.6	5.7	7.8	1.4	2.0	2.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7	2.0	5.7
EMG	0.84	9.0	10.7	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
TFA	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
BPPO	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DFTD	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
OPPA	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DCD	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DM&G14	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
M&T	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
4-OP	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DMP	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DMPH	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DEH&B	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
M&A	0.24	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
DH&M&A	0.33	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
PhBT	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100

* 3併行での試験で最も値の大きいものを示す
 * 含有量分析においてLOQ(検出限界)以下
 * 含有量が認められず試験ではLOQ(検出限界)以下

表12. 先行研究で収集した88試料からの工ム添加剤類の最大溶出率 (%)

試料	人工甘味料								人工香料								人工色素														
	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4	A2	D2	D7	D12	D13	E2	G1	I4							
M&T	0.34	0.90	7.3	2.4	4.1	1.3	0.79	2.1	0.25	0.50	2.0	2.8	3.3	0.87	0.81	0.97	0.29	0.61	1.1	2.2	2.2	0.42	0.52	1.7	0.24	0.56	3.4	2.1	1.8	0.57	0.96

表13. 先行研究のゴムチップにおけるゴム添加剤類の推定最大溶出濃度^a

化合物	先行研究						溶出試験における最大溶出率(%)						推定最大溶出濃度(µg/g)					
	最大含有量(µg/g)		人工胃液	人工腸液	人工唾液	人工汗	人工胃液	人工腸液	人工唾液	人工汗	人工胃液	人工腸液	人工唾液	人工汗	人工胃液	人工腸液	人工唾液	人工汗
MBT	1994	7.3	3.3	2.2	3.4	147	65	44	69	0.036	0.071	0.089	0.036	0.036	0.071	0.089	0.036	
MDS	8.6	0.42	0.83	1.0	0.42	0.036	0.071	0.089	0.036	0.036	0.071	0.089	0.036	0.036	0.071	0.089	0.036	
TBSS	12	1.8	1.8	1.8	1.8	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	
CBS	7.6	2.2	2.2	2.2	2.2	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	
DCBS	7.4	7.2	7.2	7.2	7.2	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	
BTZ	152	90	59	62	65	137	90	94	100	137	90	94	100	137	90	94	100	
BZL	80	69	30	34	52	55	24	27	41	55	24	27	41	55	24	27	41	
2-MTBT	15	45	17	14	13	6.6	2.6	2.0	2.0	6.6	2.6	2.0	2.0	6.6	2.6	2.0	2.0	
DPG	208	14	9.3	16	23	30	19	33	48	30	19	33	48	30	19	33	48	
DOTG	39	9.5	9.5	9.5	9.5	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	
DCyHA	201	11	8.1	11	13	23	16	23	26	23	16	23	26	23	16	23	26	
Ph-BT	38	2.3	2.3	2.3	2.3	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	
CyHA-BT	29	34	2.6	2.6	2.6	10	0.73	0.73	0.73	10	0.73	0.73	0.73	10	0.73	0.73	0.73	
ETU	1782	0.57	0.39	0.80	0.55	10	6.9	14	10	10	6.9	14	10	10	6.9	14	10	
TMQ	75	33	2.3	1.9	2.2	25	1.7	1.4	1.6	25	1.7	1.4	1.6	25	1.7	1.4	1.6	
ETMQ	1.8	7.1	7.1	7.1	7.1	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	
IPPD	1480	36	3.0	2.4	9.4	537	44	35	140	537	44	35	140	537	44	35	140	
TDPA	11	1.2	1.2	1.2	1.2	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	
6PPD	8718	37	0.097	0.097	0.38	3185	8.4	8.4	33	3185	8.4	8.4	33	3185	8.4	8.4	33	
8PPD	6317	33	0.0075	0.0053	0.024	2100	0.47	0.33	1.5	2100	0.47	0.33	1.5	2100	0.47	0.33	1.5	
DPPD	83	12	12	12	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
ODPA	181	9.1	9.1	9.1	9.1	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
DCD	593	2.1	2.1	2.1	2.1	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
DPA	276	11	11	11	11	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
o-MBp14	48	1.8	1.8	1.8	1.8	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	
BHT	309	41	41	41	41	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	
MBI	286	3.5	1.8	1.8	1.8	10	5.2	5.2	5.2	10	5.2	5.2	5.2	10	5.2	5.2	5.2	
AP	19	7.5	6.8	6.5	6.7	1.4	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	
4-t-OP	41	7.5	7.5	7.5	7.5	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	
PI	160	58	49	43	54	92	78	69	87	92	78	69	87	92	78	69	87	
TEP	98	42	40	44	47	41	39	43	46	41	39	43	46	41	39	43	46	
DEHP	504	1.4	1.4	1.4	1.4	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	
DINP	14251	0.45	0.45	0.45	0.45	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	
DINCH	6306	0.016	0.016	0.016	0.016	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
DEHA	322	1.2	1.2	1.2	1.2	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	
DEHSB	1215	0.011	0.011	0.011	0.011	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	
ポリウレタン由来	34	1.6	0.86	0.86	0.86	0.55	0.30	0.30	0.30	0.55	0.30	0.30	0.30	0.55	0.30	0.30	0.30	
その他	122	9.6	9.6	9.6	9.6	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	

^a赤字:溶出濃度がLOQ以下であった試料において、LOQの値を溶出濃度として溶出率を計算した値

表14. 先行研究のゴムチップにおけるPAHs及び類縁化合物類の推定最大溶出濃度

化合物名	先行研究のゴムチップ中 最大含有量 (µg/g)	最大溶出率 (%) ^a	推定最大溶出量 (µg/g)
Naphthalene	6.9	13	0.90
2-Methylnaphthalene	3.3	14	0.48
1-Methylnaphthalene	1.9	15	0.29
Biphenyl	0.70	42	0.29
2,6-Dimethylnaphthalene	3.1	26	0.82
Acenaphthylene	1.8	18	0.33
Acenaphthene	0.44	30	0.13
Dibenzofuran	0.82	48	0.39
Fluorene	0.70	100 ^b	0.70
Dibenzothiophene	0.91	40	0.36
Phenanthrene	4.5	2.8	0.12
Anthracene	0.66	22	0.14
3-Methylphenanthrene	4.3	50	2.2
2-Methylphenanthrene	1.9	44	0.83
9-Methylphenanthrene	1.8	38	0.70
1-Methylphenanthrene	1.4	52	0.72
Fluoranthene	12	0.77	0.093
Pyrene	37	0.15	0.054
Benzo[c]fluorene	0.30	23	0.067
Benz[a]anthracene	2.2	88	2.0
Cyclopenta[cd]pyrene	6.2	1.9	0.12
Triphenylene	2.9	47	1.3
Chrysene	3.1	39	1.2
Benzo[b]fluoranthene	1.5	11	0.17
Benzo[k]fluoranthene	0.58	47	0.27
Benzo[j]fluoranthene	0.58	34	0.20
Benzo[e]pyrene	4.6	1.9	0.089
Benzo[a]pyrene	2.8	2.9	0.081
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	1.3	5.3	0.072
Dibenz[a,h]anthracene	0.79	54	0.43
Benzo[ghi]perylene	9.6	1.0	0.093
Coronene	8.5	4.3	0.36

^a 溶出試験は全てLOQ(0.025 µg/g)以下であったため、LOQ値を最大溶出量として計算(4種の人工体液で全て同じ値)

^b 溶出試験のLOQが対象試料中の含有量(0.017 µg/g)を超えていたため溶出率を100%と仮定した

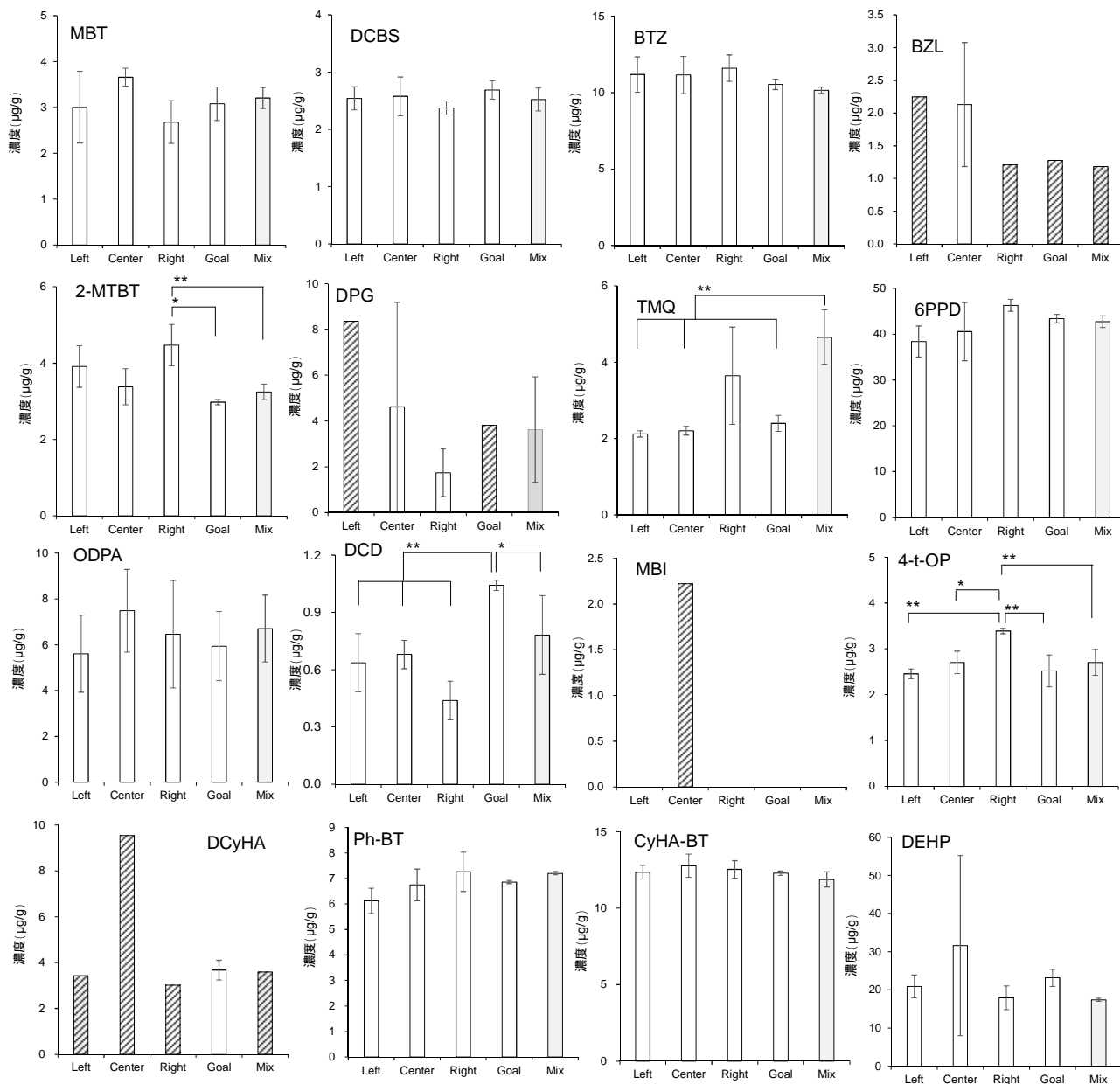


図 1. 予備調査において人工芝グラウンド A の各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中のゴム添加剤等の濃度 (斜線は n=1 または 2)
 (グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: **p<0.01、*p<0.05)

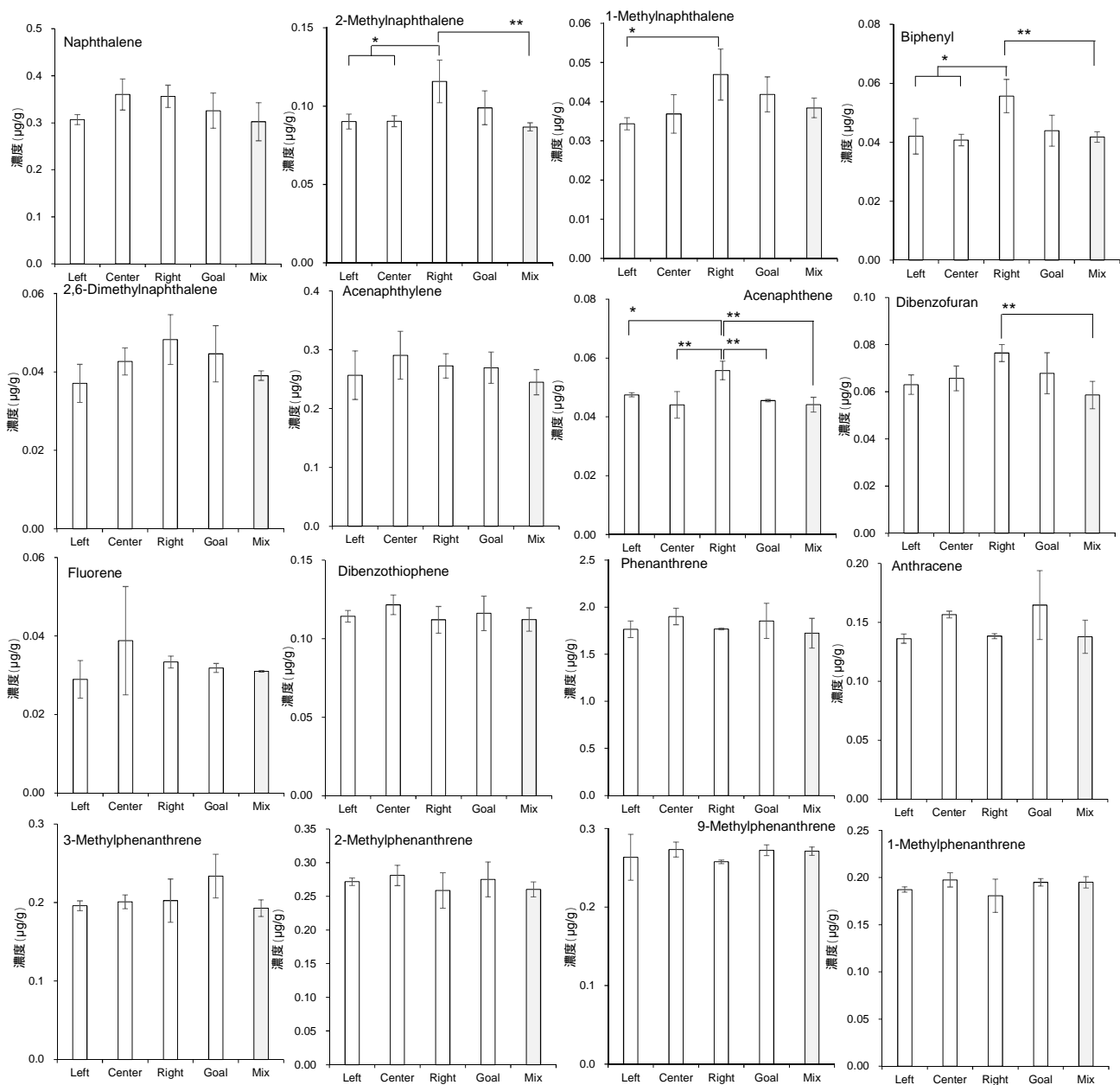


図2. 予備調査において人工芝グラウンド A の各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度
(人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnett 法: **p<0.01、*p<0.05)

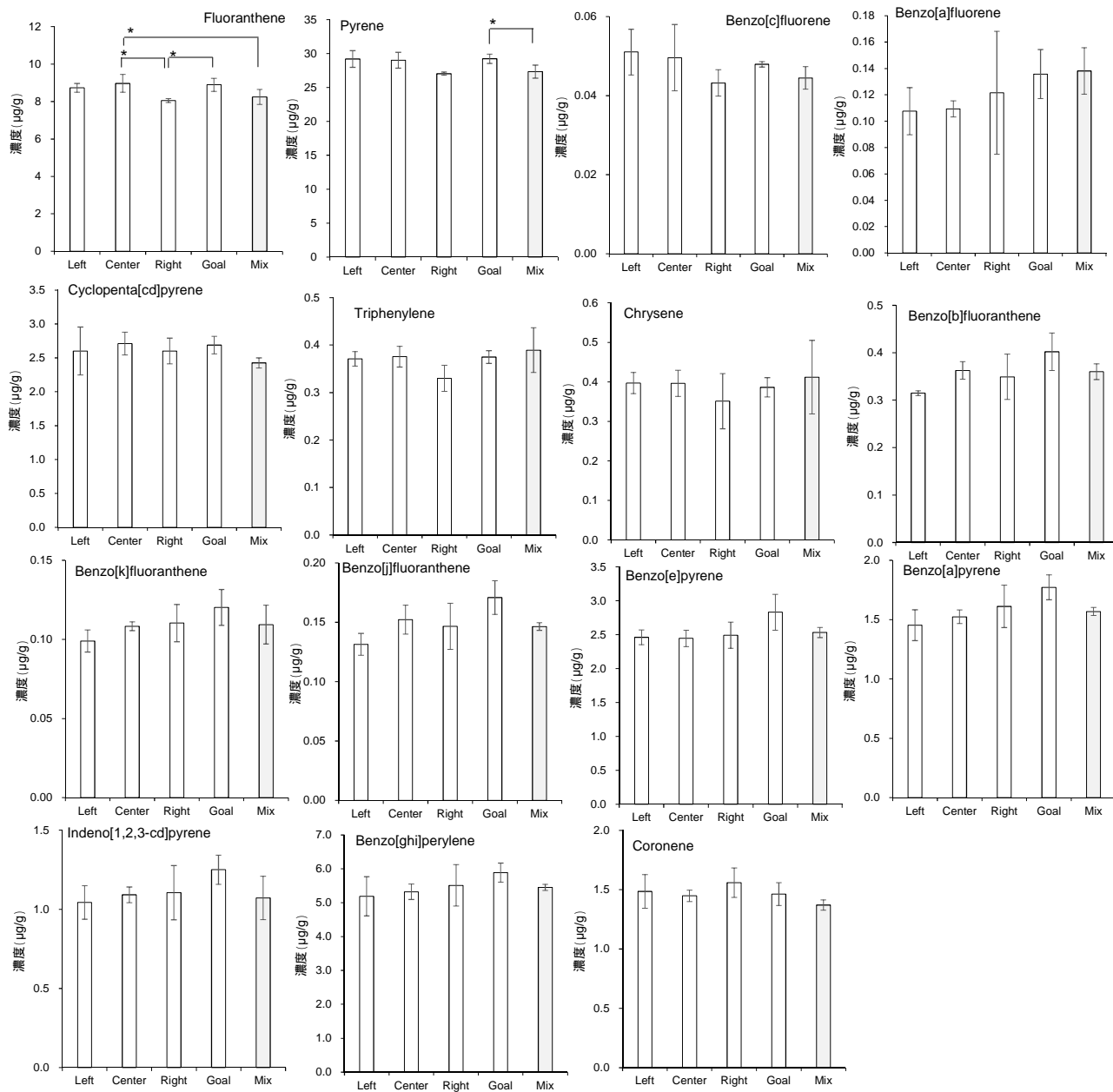


図 2. 予備調査において人工芝グラウンド A の各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度 (続き)
 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法 : ** $p < 0.01$ 、* $p < 0.05$)

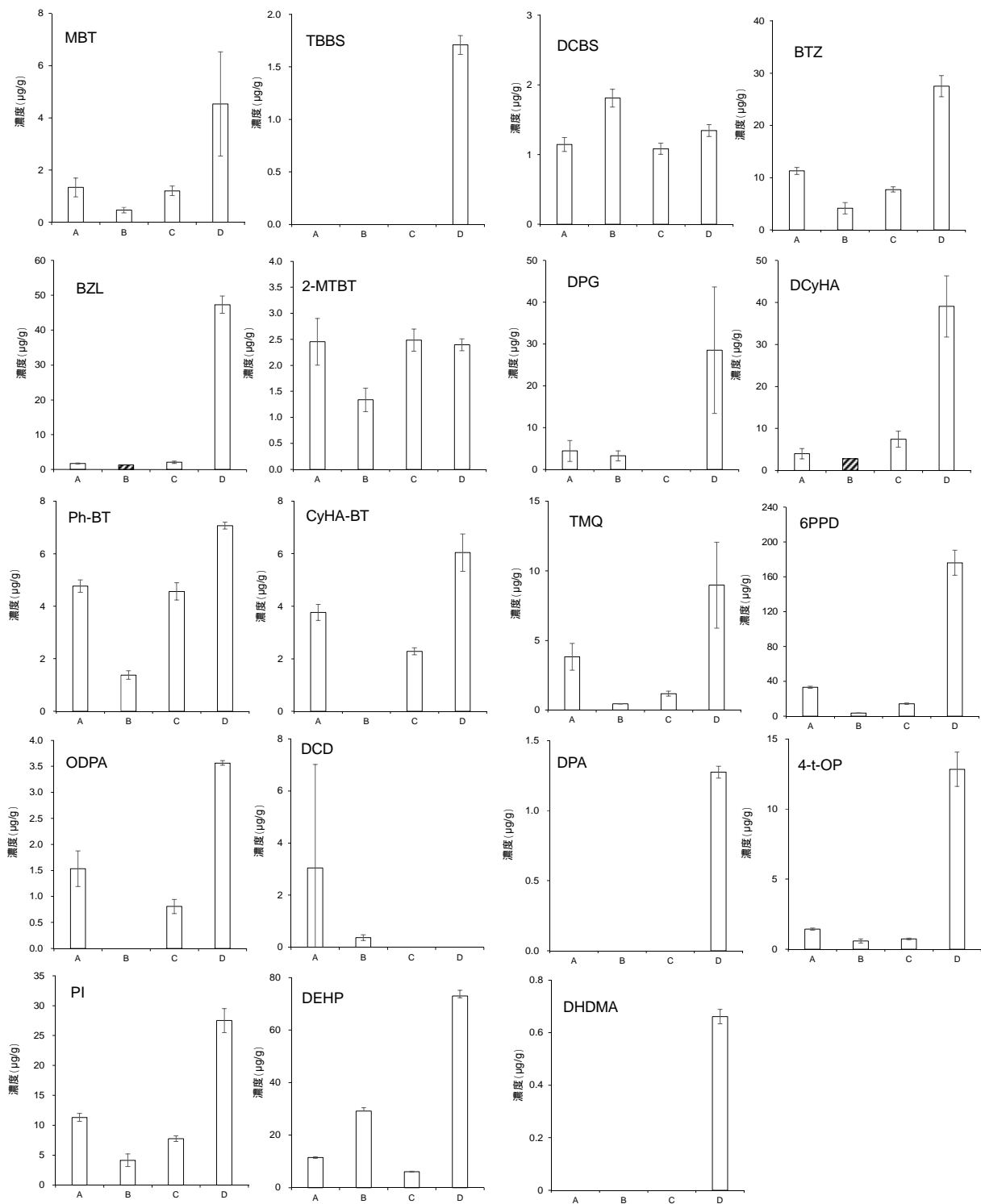


図3. 各人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料中のゴム添加剤等含有量
(斜線は検出数が1または2)

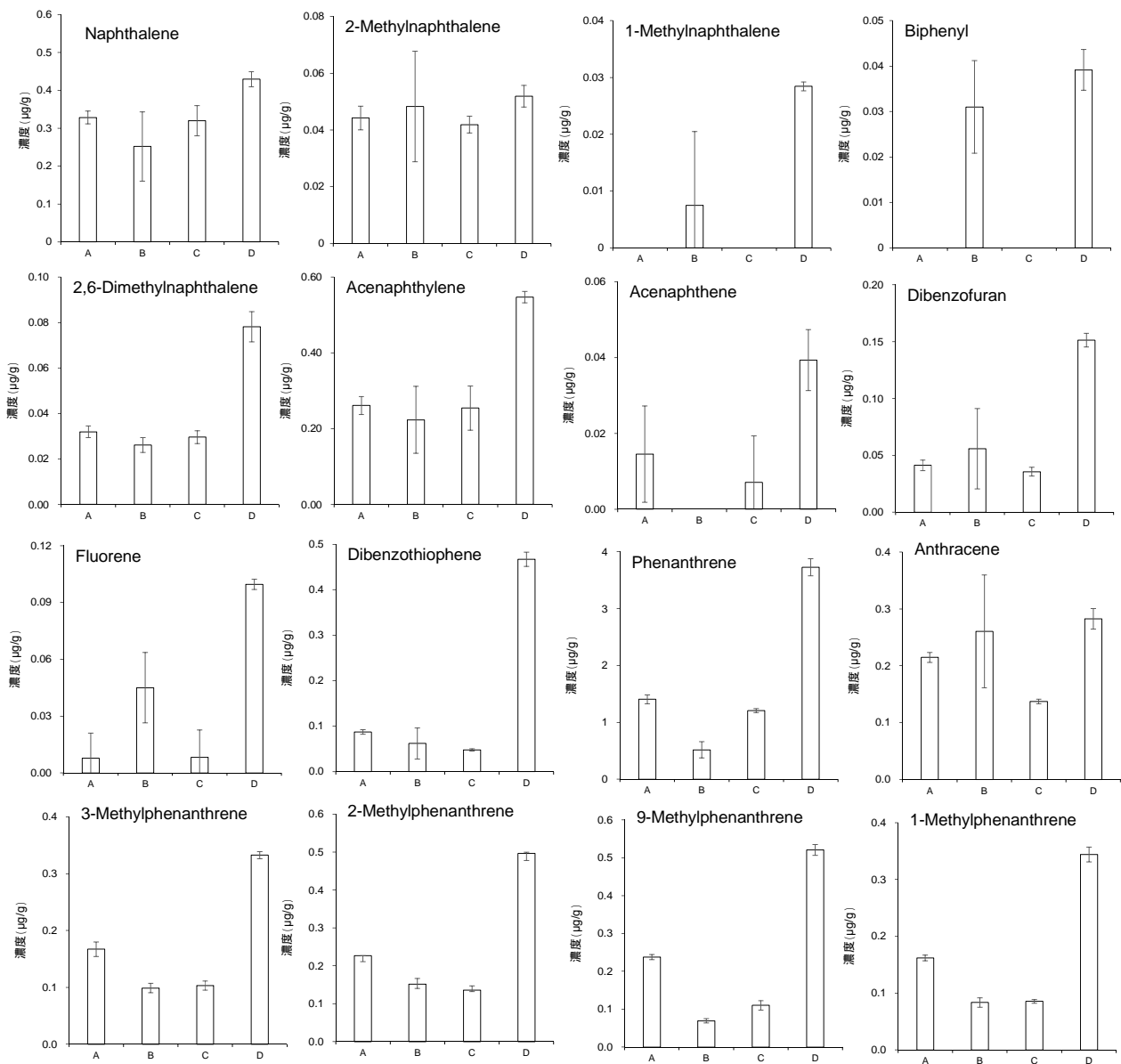


図 4. 各人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料中の PAHs 及びその関連化合物含有量

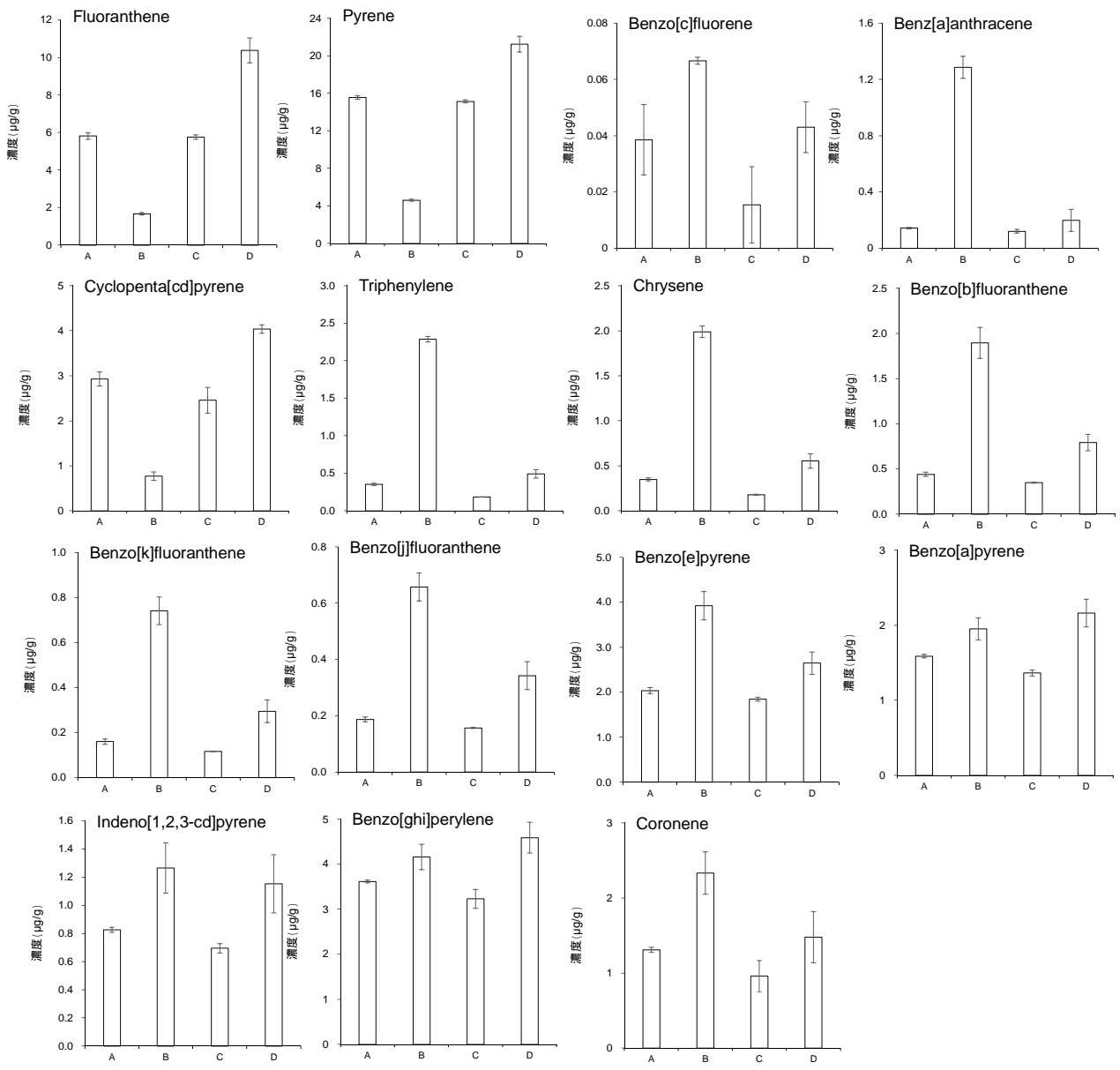


図 5. 各人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料中の PAHs 及びその関連化合物含有量 (続き)

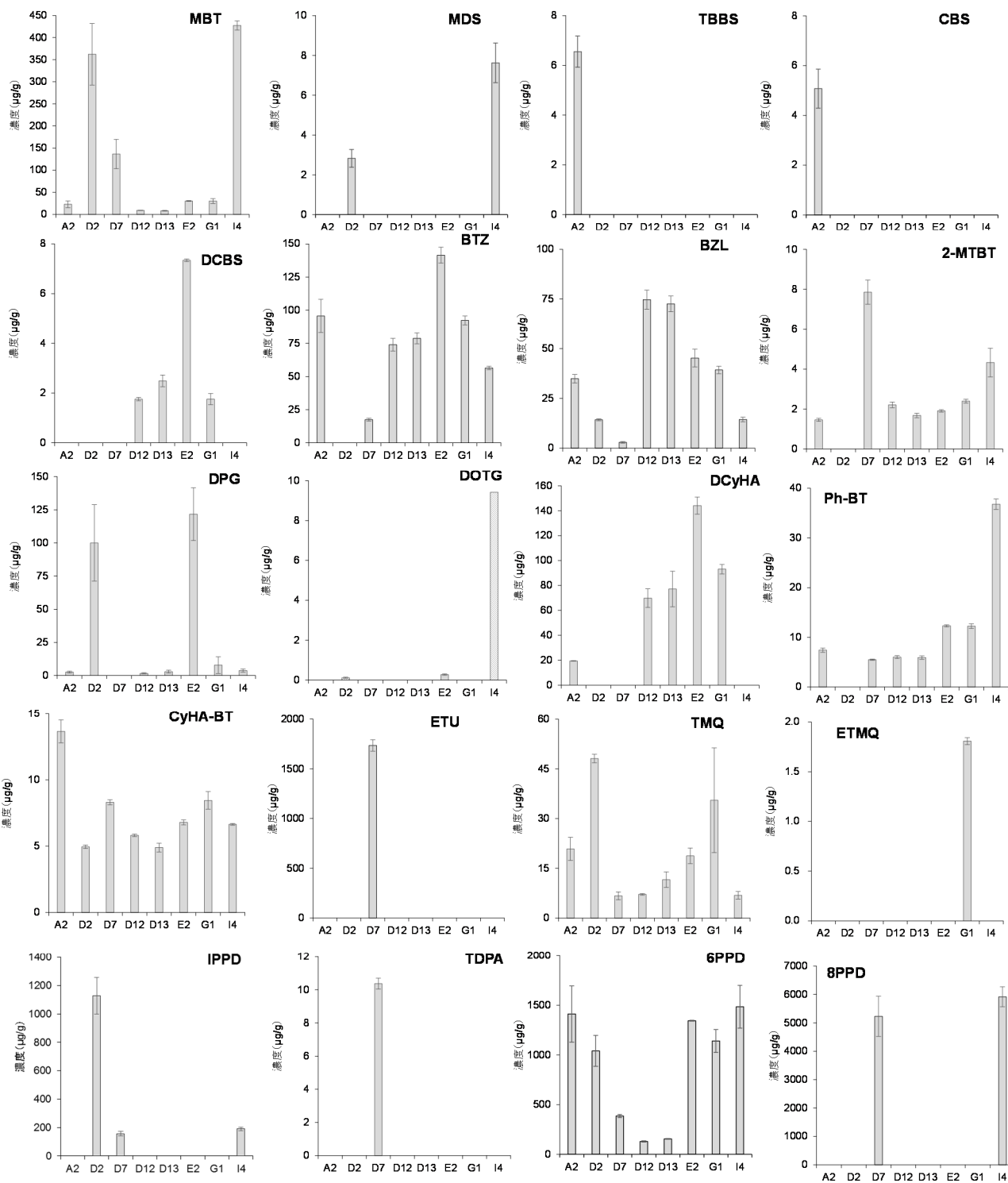


図 6. 先行研究で収集し溶出試験に使用したゴムチップ試料中のゴム添加剤等含有量
(斜線は検出数が1または2)

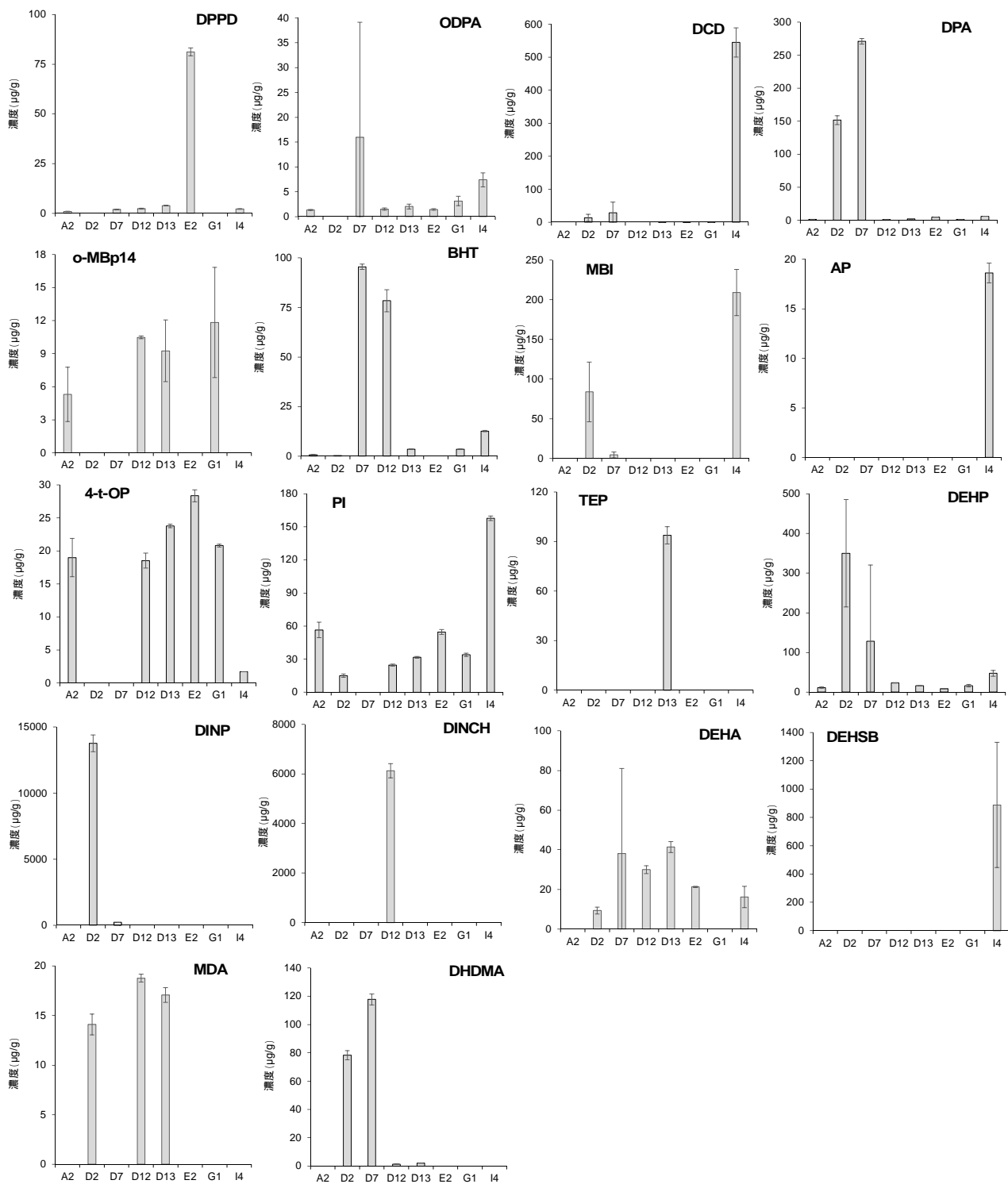


図7. 先行研究で収集し溶出試験に使用したゴムチップ試料中のゴム添加剤等含有量 (続き)

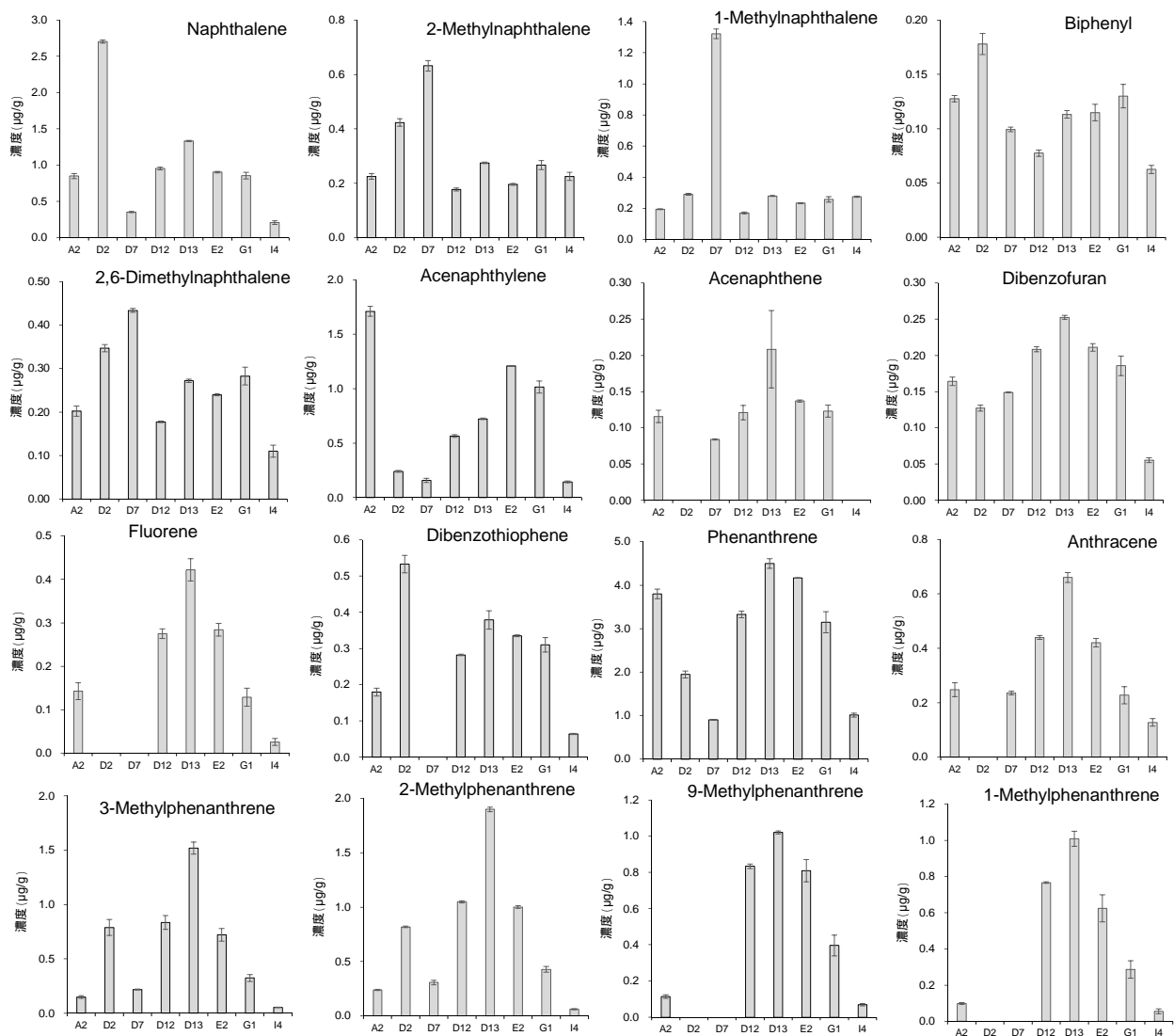


図 8. 先行研究で収集し溶出試験に使用したゴムチップ試料中の PAHs 及びその類縁化合物含有量

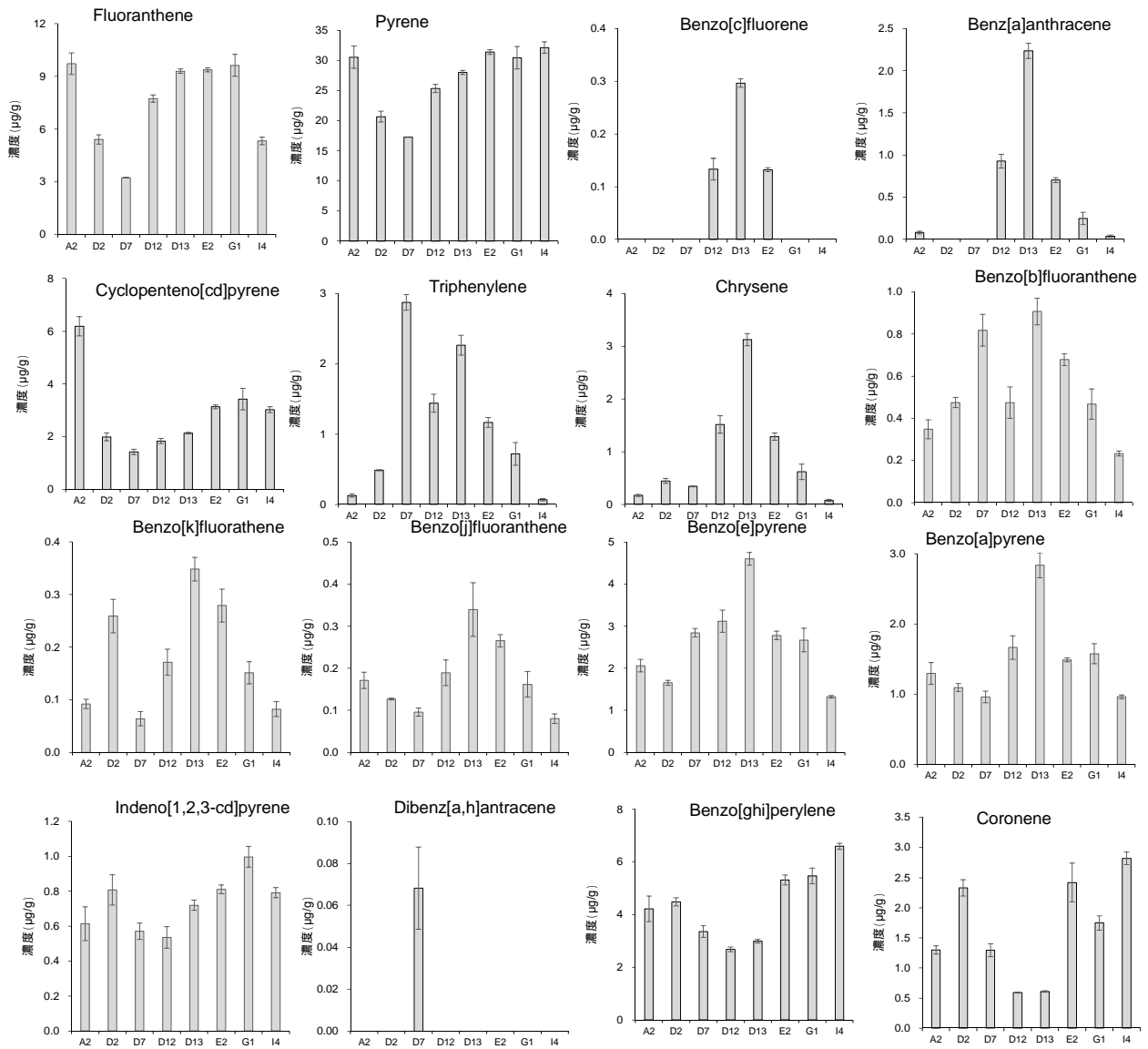


図9. 先行研究で収集し溶出試験に使用したゴムチップ試料中のPAHs及びその類縁化合物含有量 (続き)