

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

## 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

平成 29 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 五十嵐 良明 国立医薬品食品衛生研究所

平成 30 (2018) 年 3 月

# 目 次

## I. 総括研究報告

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 五十嵐 良明	1
--	---

## II. 分担研究報告

1. ゴムチップ関連揮発性有機化合物の曝露評価 酒井 信夫	11
2. ゴムチップ関連金属類の曝露評価 久保田 領志	37
3. ゴムチップ関連準揮発性有機化合物の曝露評価 河上 強志	43
4. ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価 井上 薫	69

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）  
総括研究報告書

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 部長

人工芝グラウンド用ゴムチップ中の化学物質の健康リスクを評価することを目的として、それらの曝露評価に資する測定方法について検討するとともに、耐容一日摂取量等の許容値、曝露シナリオや曝露量の推定方法について情報を得た。

測定対象としたVOCs 53化合物の大気中の測定方法（サンプリング法及び分析法）を構築し、実際の人工芝グラウンドにおいて予備調査した。今回冬季調査したグラウンド内外の各地点でVOCs濃度に大きな差は認められなかった。先行研究で有害金属類が高濃度検出されたゴムチップについて溶出試験を実施したが、その溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。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）を対象化合物として、人工芝グラウンドから採取したゴムチップ試料を分析した。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。ほとんどの金属類及びSVOCsの濃度はグラウンドの各地点から採取したゴムチップ間及びそれらの混合したもので差がなかった。溶出試験を想定した溶液からのSVOCs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抽出が可能となる方法を開発できた。

「発がん性の懸念あり」と判断された37物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。その結果、31物質について、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。また、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、各国における曝露シナリオや曝露量の推定法の具体的方法について情報を得た。さらに、暫定的に、ゴムチップ中のPAHs 16化合物の濃度を利用し、大人への経皮曝露を想定した曝露量の推定と発がんリスク評価を実施した。ピレン以外のPAHsの曝露推定量はノルウェーによるPAHsの経皮推定曝露量より低値であり、各物質の発がんリスクは $10^{-5}$ より十分に低かった。

以上、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量の推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。

## 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
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
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
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技師

## A. 研究目的

米国ではかねてより、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く、人工芝グラウンドに使用される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報道がされていた。米国環境保護庁（USEPA）は2016年より、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研究を行っており、欧州では、欧州化学品庁（ECHA）とオランダ国立公衆健康環境研究所（RIVM）がゴムチップの安全性に関する評価報告書を示した。わが国においても人工芝グラウンドが増えてきており、国内で流通する人工芝用ゴムチップについても健康リスクを評価することが必要である。平成28年度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」において、ゴムチップに含まれる化学物質の種類とそれらの濃度を明らかにし、それらの発がん性を暫定的に評価、

分類した。

本研究は、人工芝用ゴムチップに含まれる化学物質の健康リスクを評価することを目的にした。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）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、揮発性物質（VOCs）については吸入曝露を想定した人工芝グラウンド上の大気中濃度を測定することによって、それぞれの経路からの曝露量を評価し、経口及び経皮曝露については耐容一日摂取量、吸入曝露については最大現場濃度（MAK Value）などの許容値等を調査し、それらの有害性/許容値情報と比較して評価する。

本年度、人工芝グラウンド内における大気中のVOCsの測定方法（サンプリング法及び分析法）を構築するとともに、人工芝グラウンド1か所の大気を測定した。金属類等は先行研究で有害金属類が高濃度検出されたゴムチップを対象に、特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する土壌汚染対策法の基準と比較した。SVOCsに関してはゴムチップの溶出試験の実施に向け、溶出液からの対象SVOCsの分析方法を検討した。また、VOCsサンプリング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と金属類の含有量分析を実施した。

今後実施するゴムチップ関連物質の有害性/許容値評価に向けて、必要な情報を得るために、成分分析等で認められた金属類、SVOCs及びVOCsのうち、「発がん性の懸念あり」と判断された37物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。また、一部の物質については、既存の曝露情報から暫定リスク評価を試みた。

## B. 研究方法

### B-1. 揮発性有機化合物の曝露評価

#### B-1-1. 試験物質

測定対象とした揮発性有機化合物（VOCs）は、平成28年度厚生労働科学特別研究事業

(H28 - 特別 - 指定 - 004)により人工芝用ゴムチップに含有される化学物質について分析した結果、検出率10%以上であった化合物、USEPA、RIVM、ECHAが調査対象としている化合物、国際がん研究機関(IARC)による評価で発がん性が懸念された化合物を合わせた53化合物とした。VOCsの捕集管や分析方法について文献調査し、選定した測定方法により、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-ブチルアニリン)、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(ブチルヒドロキシトルエン、BHT)の6グループに分類した。

#### B-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。捕集後の石英繊維ろ紙をAniline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カ-トリッジを用い、DNPH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。捕集後の石英繊維ろ紙をメタノールで抽出し濃縮した後、トリメチルシリルジアゾメタンで誘導体化(メチル化)し、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、溶出させた後、GC/MSを用いて分析を行った。なお、操作ブランク試験でもBHTが検出されたことから、操作ブランク値を差し引いた濃度を試料中濃度とした。あらかじめ標準物質混合ガスを用いて、各測定方法における各VOCsの回収率を求めた。

#### B-1-3 .人工芝グラウンドにおける大気サンプリング調査

平成30年1月に人工芝サッカーグラウンド

の大気をサンプリングした。米国コネチカット州内の人工芝フィールドの調査報告(12, 13)を参考にし、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)を調査地点とした。サンプリング中はグラウンド上の気温、湿度、平均風速、風向、気圧を記録した。

#### B-2 . 金属類の曝露評価

##### B-2-1 . 溶出試験

先行研究で収集したゴムチップの中で各有害金属類が最高濃度検出された5試料、A(Zn、Cu及びPb)、B(Cr)、C(Sb)、D(Cd)及びE(As)について、環境省告示第19号を一部改変して試験した。すなわち、試料3gに対し、人工胃液(日本薬局方崩壊試験・溶出試験第一液:約0.08 mol/L塩酸)を100mL加え、37で2時間振とう後、上清を0.2 µmフィルターでろ過し、ICP-MSで分析した。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の溶出条件を調査した。

##### B-2-2 . ゴムチップ中の金属類濃度の測定

分担研究で大気サンプリングを実施した人工芝グラウンドの4地点(中央、右、左、ゴール前)からゴムチップを採取した。それぞれを一定量ずつ分取し均一に混合した試料を作製した。ゴムチップは風乾後、硝酸及びフッ化水素酸を加えてマイクロ波加熱分解し、超純水で希釈したものを試料溶液とした。各試料とも3併行で、27 元素をICP-MSで定量した。Hgは加熱気化水銀分析装置にて4併行で測定し、最大値、中央値及び最小値を求めた。

#### B-3 . ゴムチップ関連揮発性有機化合物の曝露評価

##### B-3-1 . ゴムチップ中のゴム添加剤等の測定

金属類濃度と同様に採取した試料を用いた。試料0.5 gに、20 mLのアセトン/ジクロロメタン=1/1(v/v)を加え密栓後、30 以下で2時間超音波処理した。必要に応じて遠心分離処理した抽出液を濃縮後(35 以下)、アセトンで10 mLに定容した。これをアセトンでさらに

希釈し、その1 mLに内部標準物質の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で希釈し、その1 mLに水1 mL及び内部標準としてレセルピン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。各試料とも3併行で試験した。

### **B3-2 . ゴムチップ中の多環芳香族炭化水素 (PAHs) 及び類縁化合物の測定**

金属類濃度と同様に採取した試料を用い、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、密栓後、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。

### **B-3-3 . 溶出試験を想定したゴム添加剤等の抽出条件の検討**

溶出試験で用いる溶出液を想定した溶液に各化合物を添加し、それらの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行い、回収率を求めた。

液々抽出では、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。日本薬局方溶出試験第一液に各化合物を添加し、抽出溶媒を加えて振とう後、遠心分離した。この操作を3回繰り返して得た溶液を濃縮後、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添加し、GC-MSで分析した。また、定容後の溶液を分取し乾固した後、メタノール1 mLに溶解させ、水1 mL及び内部標準物質としてレセルピンを加えた溶液をLC-MS/MSで分析した。また、抽出時のpHの影響の有無を見るため、化合物を添加した第一液を水酸化ナトリウム水溶液中で中和し、ジクロロメタンで抽出した。

固相抽出については、3種類の固相カラムを用いた。対象化合物を含む第二液を10 mL負荷した固相カラムを遠心後、アセトン5 mL及びジクロロメタン5 mLを流し、溶出液を脱水、濃縮後、アセトンで5 mLに定容し、GC-MS及

びLC-MS/MSで測定した。

### **B-3-4 . 溶出試験を想定したPAHs及び関連化合物の抽出条件の検討**

日本薬局方溶出試験第一液及び第二液各10 mLに対象化合物を添加し、ヘキサン5 mLを加えて振とう後、遠心分離した。この操作をもう一度行い、得られた溶液を合わせ、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1000 µg/mL含むヘキサン溶液を10 µL添加した。この溶液を濃縮、トルエンで5 mLに定容した。次に、内部標準物質を加え、GC-MSで測定した。本検討は4併行で行った。

### **B-4 . ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価**

#### **B-4-1 . 耐容一日摂取量等の調査**

先行研究において、人工芝グラウンドで検出される、あるいは検出される可能性のある126物質のうち、「発がん性に関して懸念あり」判断された37物質を対象に、国内外のリスク評価機関 [ 米国産業衛生専門官会議 (ACGIH) 、米国有害物質疾病登録局 (ATSDR) 、USEPA、FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会 (JECFA) 、FAO/WHO合同残留農薬専門家会議 (JMPR) 、日本産業衛生学会 (2017年度) 許容濃度等の勧告、食品安全委員会 ) 等から公表されている文書より耐容一日摂取量等を調査した。

#### **B-4-2 . 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**

オランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) による報告書 (Assessment of the product limit for PAHs in rubber articles The case of shock-absorbing tiles (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 (Artificial turf pitches – an assessment of the health risks for football players (2016)) から、人工芝ゴムチップ関連物質の曝露量推定法に関する内容について調査した。人工芝グラウンドにおいて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各々の報告書から情報収集した。

#### **B-4-3 . ゴムチップ中のPAHsの濃度に基づく暫定リスク評価**

PAHsについては経皮曝露を想定し、暫定的な発がんリスク評価を実施した。16種のPAHsを対象とし、ゴムチップ中濃度データは、先行研究で測定された濃度の最大値を用いた。曝露シナリオは、ノルウェーにより報告された経皮曝露によるシナリオ5を用いた。その他、粒子/ダストの付着及びそこからの溶出率についても考慮した。

発がんリスクについては、今回の検索対象化合物の一つであるベンゾ[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、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、 $10^{-5}$ リスクとの比較を行った。

#### (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

### C-1. VOCs

#### C-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決定した。メタノール等はバッグ法、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。

#### C-1-2. 人工芝グラウンド上の大気の分析

平成30年度の予備調査として、廃タイヤ由来のゴムチップが充填された人工芝サッカーグラウンドにおいて大気をサンプリングし、VOCs濃度を測定した。ゴール付近は高さ15

cmと91 cmの2か所の大気を採取したが、アセトン以外に大きな差異は認められなかった。高さ91 cmで採取した他4か所の大気は、トルエンの濃度に若干差があった( $2.9 \sim 5.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )が、その他の化合物に大きな差異は認められなかった。グラウンド外の大気を分析したところ、グラウンド内と顕著に濃度の差異のある化合物は認められなかった。

### C-2. 金属類

先行研究で有害金属類の濃度が他に比べて高い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、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 $0.020 \sim 0.25 \mu\text{g}/\text{g}$ と、その溶出量は基準値を大きく下回った。

人工芝グラウンドから採取したゴムチップの金属類の含有量を分析した。測定対象27元素のうち検出されたのはLi、Mg、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Sn、Ba、Pb及びHgの17元素であった。それらの濃度は、Pbで中央値が $28.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 、最大値が $30.2 \mu\text{g}/\text{g}$ 、Hgは $0.1 \mu\text{g}/\text{g}$ 未満であった。VOCsの各サンプリング地点のゴムチップ中の12金属類(Cu、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Sr、Sn、Pb及びHg)の濃度を統計学的に比較した。Mn( $p < 0.01$ )及びFe( $p < 0.05$ )の濃度は右サイドのゴムチップで他の地点のよりがやや高かったものの、ほとんどの金属類は差が認められなかった。

### C-3. SVOCs

今回予備調査した人工芝グラウンドに使用されるゴムチップ試料から、ゴム添加剤等は16化合物、PAHs及びその類縁化合物は31化合物を検出した。人工芝グラウンド内の4地点間の濃度、並びに混合試料と4地点の試料の濃度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。

溶出試験において溶出液中の化合物を正確に定量するには、溶出液から測定対象化合物を抽出、分析する測定方法を構築する必要が

ある。各SVOCsの定性及び定量方法については、溶出試験に合わせて先行研究から見直しを行い、一部のSVOCsについては、GC-MSからLC-MS/MSによる分析へと変更した。今回、日本薬局方における溶出試験液（第一液及び第二液）を用いて抽出条件の検討を行った。ゴム添加剤について、液々抽出法を検討した。溶媒としてはジクロロメタンが最も多くの化合物を回収可能であった。1,3-ジフェニルグアニジン（DPG）やアミン系化合物は、第一液を中和後に抽出したところ回収率が上昇した。一方、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）等は大幅に低下した。次に、固相抽出法を検討した。各化合物を添加した第二液に対し3種類（PS-2、C18及びHLB）の固相カラムを比較した結果、C18固相カラムで最も良好な回収率が得られた。各化合物の回収率は、液々抽出で溶出液のpHが影響したMBT、BZL、TBSS及びCBS等についても良好な結果が得られた。なおETUは、固相カラムでは回収できなかった。試料1.0 g及び第二液50 mLを用いて溶出試験をしたと仮定したとき、各化合物の溶出量のLOD及びLOQは0.032～0.81 µg/g及び0.096～2.4 µg/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0.005 µg/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、各化合物とも第一液及び第二液から良好に回収された。それら溶出量のLOD及びLOQは0.0085～0.14 µg/g及び0.026～0.42 µg/gであった。

#### C-4 . ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価

##### C-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、37物質中31物質について得ることができた。ベンツ[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等が示されていた。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。

##### C-4-2 . 曝露量推定法に関する調査

###### 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。

- ・ ゴムタイル中PAH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 m<sup>2</sup>。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 m<sup>2</sup>/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。

###### 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 cm<sup>2</sup>の25%）、腿（1980 cm<sup>2</sup>）、腕（2570 cm<sup>2</sup>）、手（840 cm<sup>2</sup>）、頭（顔、1180 cm<sup>2</sup>）全体で約7100 cm<sup>2</sup>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/cm<sup>2</sup>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。

#### C-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）<sup>-1</sup>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<sup>-7</sup>（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<sup>-8</sup>であった。全物質の発がんリスクの合計は7.0×10<sup>-7</sup>であった。これらの値は、10<sup>-5</sup>発がんリスクより十分低かった。

#### D. 考察

人工芝グラウンド用ゴムチップ中に含まれる化学物質の健康リスクは、競技者のそれら

化学物質に対する曝露量を推定するとともに、有害性、さらには許容値等の情報が必要となる。ゴムチップ関連物質の曝露量の把握に当たっては実際の人工芝グラウンドでのフィールド調査が必須であり、VOCsの吸入曝露についてはフィールド内の大気の採取を、SVOCsや金属類の経口及び経皮曝露を想定する場合も実際にグラウンドに使用されているゴムチップを採取し、溶出試験などで求めることが適切である。

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。測定対象物質としては、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がある。各物質に適切なサンプリング方法と分析条件を確立し、測定したところ、これら化合物の濃度は人工芝グラウンド内外の大気で大きな差が認められず、調査したグラウンドに充填されたゴムチップからの放散量は極めて低いものと考えられた。しかし、この結果は調査時期（冬季）が影響している可能性がある。同一グラウンドにおいてVOCsが放散しやすい夏季の調査を実施し、考察する予定である。また、他に数か所の人工芝グラウンドの調査も計画している。

人工芝グラウンド上で競技することによる人工芝用ゴムチップのヒトへの曝露の主要な経路の一つとして摂食による経口曝露が考えられる。金属類は、これまでのRIVMやECHAの報告書でも、有害金属の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。特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する基準として、土壌汚染対策法の含有及び溶出基準がある。先行研究で得たゴムチップのCd、Se、Pb及びAsの含有量は全試料で土壌含有量基準値未満であったが、Crは2試料で基準値を超えていた。今回の溶出

試験では全ての試料の金属が溶出基準を大きく下回った。溶出液の塩酸濃度はASTM F3188-16やEN71-3:2013と同程度で、環境省告示第19号で規定される濃度の約13分の1と低い。溶出温度は37℃としており、より実際のヒトの胃内の状況を模しているものと考えられる。試料重量体積比も溶出率に影響し、引き続き、適切な溶出条件を検討する。

1か所の人工芝グラウンドのゴムチップに検出された金属類は17種であり、併行試験全てで検出された12金属類についてグラウンド採取地点間の比較をした結果、右サイドのMn及びFeの濃度がやや高かったものの、ほとんどの金属類は差がなかった。既報においても、同一フィールド内の採取地点間でほとんどばらつきはないことが報告されている。

SVOCsについて、人工芝グラウンド内の4地点から得たゴムチップ及びこれらの混合試料で定量された各化合物の濃度には、ほとんど差が認められなかった。そのため、人工芝グラウンド内の各地点から採取して等量混合した試料を、その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。

SVOCsの中には、水溶液中では不安定な化合物や、有機溶媒等の抽出が難しい化合物も存在する。このような化合物は、溶出試験時に人工体液中に溶出したSVOCsを適切な抽出方法を用いて分析しないと、溶出量を低く見積る可能性がある。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 Protocol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。今回、日本薬局方における溶出試験液第一液及び第二液からのゴム添加剤等の抽出法として液々抽出法を検討したが、化合物によって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とすることにした。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。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、先行研究に

おいて検出率が6.5%と低く、工業用ゴムからのみ検出されていたことから、溶出試験で定量する優先度は低いと考えられた。ETUについて、更なる分析条件の検討は行わなかった。一方、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方法で十分な回収率が得られた。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。本法を用いて、次年度は多数のゴムチップについて試験し、その結果から曝露評価を行う。

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。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曝露量を推定する必要がある。

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ェーの評価書での推定曝露量（0.87 ng/kg BW/day）を下回っていた。今回対象とした各PAHの発がんリスク及び全PAHの発がんリスク合計は、 $10^{-5}$ 発がんリスクより十分低いことが確認した。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十分に発がんリスクは低い結果であった。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。今回PAHsの成人に対する経皮曝露という限られた条件下での評価であったが、今後各対象物質について得られる調査データを用い、曝露量の推定及びリスク評価を行うこととする。

## E. 結論

人工芝グラウンド用ゴムチップ中の化学物質の健康リスクを評価することを目的として、それらの曝露評価に資する測定方法について検討した。VOCs 53化合物の大気中の測定方法(サンプリング法及び分析法)を構築し、実際の人工芝グラウンドにおいて予備調査した。今回冬季調査したグラウンド内外の各地点でVOCs濃度に大きな差は認められなかった。本研究で確立したVOCsの測定方法を利用して、次年度のフィールド調査を効率良く行う事が可能となった。

先行研究において有害金属類が高濃度検出された一部の試料について溶出試験を実施したが、それらの溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。人工芝グラウンドに使用されていたゴムチップ中の金属類を分析したところ、ほとんどの金属類の濃度はグラウンドの各地点から採取したゴムチップ間で差がなかった。

ゴム添加剤等16化合物、PAHs及びその類縁化合物31化合物が人工芝グラウンドに使用されていたゴムチップ試料から検出された。グラウンド内の各地点から採取したゴムチップ中で化合物の種類や濃度にはほとんど差が認められなかった。溶出試験を想定した溶液からの対象化合物の抽出法を検討した。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方法が良かった。

先行研究において発がん性に関して「懸念あり」とされた物質の耐容一日摂取量等について調査するとともに、海外での曝露評価方法等について調査した。暫定的に、ゴムチップ中のPAHs 16化合物の濃度を利用し、大人への経皮曝露を想定した曝露量の推定と発がん

リスク評価を実施した。ピレン以外のPAHsはノルウェーによるPAHsの経皮推定曝露量より低値であり、各物質の発がんリスクは $10^{-5}$ より十分に低かった。

本検討により、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。今後は、フィールド調査から得たデータを用いた本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定及びリスク評価を行う。

## F. 健康危機情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

- 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)

## 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

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスク評価に関する研究

ゴムチップ関連揮発性有機化合物の曝露評価

研究分担者	酒井 信夫	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	室長
研究協力者	五十嵐良明	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	部長
	河上 強志	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	室長
	田原麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所	生活衛生化学部	主任研究官

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

#### A. 研究目的

人工芝グラウンド用ゴムチップの健康影響評価を実施するためには、人工芝グラウンドに充填されるゴムチップから放散する揮発性有機化合物 (VOCs) を調査し、それらの曝露量と有害性情報とを突合させて健康リスク評価を行うことが重要である。我々は、平成 28 年度厚生労働科学特別研究事業として「人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及びその発がん性等に関する研究 (分担研究課題: 人工芝グラウンド用ゴムチップに含まれる揮発性有機化合物の分析)」を実施し、我が国

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

本研究では、人工芝グラウンド上の競技者における VOCs 曝露量の評価に資する科学的エビデンスを集積することを目的に、人工芝グラウンド内における大気中の VOCs の測定方法 (サンプリング法及び分析法) を構築するとともに、予備調査として実際の人工芝グラウンド内における大気をサンプリングして VOCs 濃度を測定した。

## B. 研究方法

### 1. 測定対象 VOCs

測定対象とする VOCs は、先行研究(平成 28 年度 厚生労働科学研究費補助金 厚生労働科学特別研究事業「人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及びその発がん性等に関する研究」分担研究課題：人工芝グラウンド用ゴムチップに含まれる揮発性有機化合物の分析)の分析結果(検出率 10%以上)<sup>1)</sup>、米国環境保護庁(USEPA)、オランダ国立公衆健康環境研究所(RIVM)、欧州化学品庁(ECHA)の調査結果<sup>2-4)</sup>、国際がん研究機関(IARC)による発がん性評価<sup>5)</sup>とを合わせ、表 1 に示す 53 化合物を選定した。

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

### 2. 標準物質

#### 【VOC1】

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

#### 【VOC2】

48 Component Indoor Air Standard (SUPELCO 製)

#### 【VOC3】

Aniline (関東化学製)、Aniline-d<sub>5</sub> (C/D/N Isotopes 製)、t-Butylamine (和光純薬工業製)、Naphthalene-d<sub>8</sub> (Cambridge Isotope Laboratories 製)

#### 【VOC4】

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

#### 【VOC5】

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

#### 【VOC6】

ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)標準品(関東化学製)、2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol-d<sub>24</sub> (C/D/N Isotopes 製)、Hexachlorobenzene (<sup>13</sup>C<sub>6</sub>, 100 ± 10 µg/mL in Nonane) (Cambridge Isotope Laboratories 製)

### 3. 測定方法(サンプリング法及び分析法)

測定方法(サンプリング法及び分析法)の概略を表 2 及び表 3 に示す。

#### 【VOC1】

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

捕集方法: 容器(6 L キャニスター)捕集

捕集量: 約 5 L

吸引速度: 約 0.08 L/min

時間: 60 分

測定装置及び分析条件を表 4 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

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

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 (µg/m<sup>3</sup>)

a: 絶対量 (nL)

M: 分子量

### 【VOC2】

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

捕集方法: 固相 (TenaxTA) 捕集

捕集量: 6 L

吸引速度: 0.1 L/min

時間: 60 分

測定装置及び分析条件を表 5 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

$$C = a / V$$

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

a: 絶対量 (nL)

### 【VOC3】

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

#### Aniline 分析方法

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

#### t-Butylamine 分析方法

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

グラフ/質量分析計 (GC/MS) を用いて分析を行った。

捕集方法: ろ紙 (リン酸含浸) 捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60 分

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

### 【VOC4】

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

捕集方法: 固相 (DNPH) 捕集

捕集量: 60 L

吸引速度: 1 L/min

時間: 60 分

前処理のフローを図 3 に、測定装置及び分析条件を表 8 に示す。

[計算式]

$$V = V1 / d$$

$$C = a / V$$

V: 試料ガス量 (mL)

V1: 分析使用量 (mL)

d: 希釈率

C: 濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

a: 絶対量 (nL)

### 【VOC5】

化学物質分析法開発調査報告書 (平成 25 年度)

(環境省)<sup>10)</sup>に準じ、溶媒抽出-誘導体化-GC/MS法により測定した。アセトンで洗浄後1%アスコルビン酸/メタノールを含浸させ乾燥した石英繊維ろ紙を用いて捕集した。捕集後の石英繊維ろ紙をメタノールで抽出し濃縮した後、トリメチルシリルジアゾメタンで誘導体化(メチル化)し、ガスクロマトグラフ/タンデム型質量分析計(GC-MS/MS)を用いて分析を行った。

捕集方法: ろ紙(アスコルビン酸含浸)捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60分

前処理のフローを図4に、測定装置及び分析条件を表9に示す。

#### 【VOC6】

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

捕集方法: 固相(C18アスコルビン酸含浸)捕集

捕集量: 30 L

吸引速度: 0.5 L/min

時間: 60分

前処理のフローを図5に、測定装置及び分析条件を表10に示す。

#### 4. 人工芝グラウンドにおける大気サンプリング

廃タイヤ由来のゴムチップが充填された人工芝

サッカーグラウンド(関東近郊)において、平成30年1月に大気サンプリングを実施した。グラウンド上の調査地点は、米国コネチカット州内の人工芝フィールドの調査報告<sup>12, 13)</sup>を参考にし、図6に示す6か所(ゴール前高さ15cm, ゴール前高さ91cm, 右サイド高さ91cm, 左サイド高さ91cm, センターサークル高さ91cm, グラウンド外(バックグラウンド)高さ91cm)とした。

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

#### 5. 倫理面への配慮

該当事項なし

#### C. 研究結果

##### 1. 大気中のVOCsの測定方法(サンプリング法及び分析法)の構築

測定対象VOCsは、後述する測定方法(サンプリング法及び分析法)の特性により、VOC1, VOC2, VOC3, VOC4, VOC5, VOC6の6グループに分類し、環境省が示す有害大気汚染物質測定方法マニュアル等の公定法に準じて定量分析を行った。定量分析にあたっては、検量線最低濃度がS/N比10以上であることを確認し、算出される試料中濃度が目標定量下限値(0.3 µg/m<sup>3</sup>)を下回ることを確認した。VOC2のBenzothiazole、Biphenylについては、検量線最低濃度がS/N比10以上になる条件を確保するために、定量下限値を1.0 µg/m<sup>3</sup>とした。

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

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

## 2. 人工芝グラウンドにおいてサンプリングした大気中の VOCs 濃度

平成 30 年度研究計画の予備調査として、廃タイヤ由来のゴムチップが充填された人工芝サッカーグラウンドにおいて大気サンプリングを実施し、VOCs 濃度を定量分析した。結果を表 11 及び表 12 に示す。

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

## D. 考察

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

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

## E. 結論

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

## 参考文献

- 1) 平成 28 年度 厚生労働科学研究費補助金 厚生労働科学特別研究事業「人工芝グラウンド用ゴムチップの成分分析及びその発がん性等に関する研究」分担研究課題: 人工芝グラウンド用ゴムチップに含まれる揮発性有機化合物の



分析

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

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

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

## F. 健康危機情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

## H. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

表 1 測定対象化合物

	調査項目	CAS-RN	種別	
1	Chloromethane	74-87-3	VOC1	
2	1,3-Butadiene	106-99-0		
3	trans-2-Butene	624-64-6		
4	cis-2-Butene	590-18-1		
5	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1		
6	Acetone	67-64-1		
7	Carbon disulfide	75-15-0		
8	Dichloromethane (Methylene chloride)	75-09-2		
9	Hexane	110-54-3		
10	cis-1,2-Dichloroethene	156-59-2		
11	Methyl ethyl ketone	78-93-3		
12	Chloroform	67-66-3		
13	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6		
14	Carbon tetrachloride	56-23-5		
15	Benzene	71-43-2		
16	n-Butanol	71-36-3		
17	Trichloroethylene	79-01-6		
18	Methyl isobutyl ketone (4-Methyl-2-pentanone)	108-10-1		
19	Toluene	108-88-3		
20	Tetrachloroethylene	127-18-4		
21	Chlorobenzene	108-90-7		
22	Ethylbenzene	100-41-4		
23,24	<i>m</i> -Xylene; <i>p</i> -Xylene	108-38-3; 106-42-3		
25	<i>o</i> -Xylene	95-47-6		
26	Styrene	100-42-5		
27	n-Decane	124-18-5		
28,29	3-Ethyltoluene; 4-Ethyltoluene	620-14-4; 622-96-8		
30	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8		
31	2-Ethyltoluene	611-14-3		
32	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6		
33	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8		
34	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7		
35	(1S)-(-)- $\alpha$ -Pinene	7785-26-4	VOC2	
36	(1S)-(-)- $\beta$ -Pinene	18172-67-3		
37	(R)-(+)-Limonene	5989-27-5		
38	n-Undecane	1120-21-4		
39	Nonanal	124-19-6		
40	Naphthalene	91-20-3		
41	n-Dodecane	112-40-3		
42	Decanal	112-31-2		
43	Benzothiazole	95-16-9		
44	n-Tridecane	629-50-5		
45	Biphenyl	92-52-4		
46	n-Tetradecane	629-59-4		
47	n-Pentadecane	629-62-9		
48	n-Hexadecane	544-76-3		
49	Aniline	62-53-3		VOC3
50	<i>t</i> -Butylamine	75-64-9	VOC4	
51	Formaldehyde	50-00-0		VOC5
52	2-Mercaptobenzothiazole	149-30-4		VOC6
53	Butylated hydroxytoluene	128-37-0	VOC6	

表 2 測定方法（サンプリング法）の概略

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

表 3 測定方法（分析法）の概略

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

表 4 VOC1 の測定装置及び分析条件

AutoCan ( 米国 Tekmar 社製 ) 装置分析条件

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

GC/MS 分析条件

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

GC 部

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

MS 部

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

表4 VOC1の測定装置及び分析条件(続き)

設定質量 ( $m/z$ )

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

表 5 VOC2 の測定装置及び分析条件

TD-GC/MS 分析条件

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

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

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

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

設定質量 (  $m/z$  )

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

表6 VOC3 (Aniline) の測定装置及び分析条件

GC/MS 分析条件

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

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

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

設定質量 ( m/z )

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



表 7 VOC3 ( *t*-Butylamine ) の測定装置及び分析条件

GC/MS 分析条件

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

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

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

設定質量 ( *m/z* )

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

表 8 VOC4 ( Formaldehyde ) の測定装置及び分析条件

HPLC 分析条件

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

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

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

GC-MS/MS 分析条件

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

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

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

設定質量 ( m/z )

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

参考マニュアルとの相違点

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

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

GC/MS 分析条件

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

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

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

設定質量 (  $m/z$  )

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

表 11 分析結果一覧 (VOC1)

単位：μg/m<sup>3</sup> (at 20 )

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

表 12 分析結果一覧 (VOC2-VOC6)

単位：μg/m<sup>3</sup> (at 20 )

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

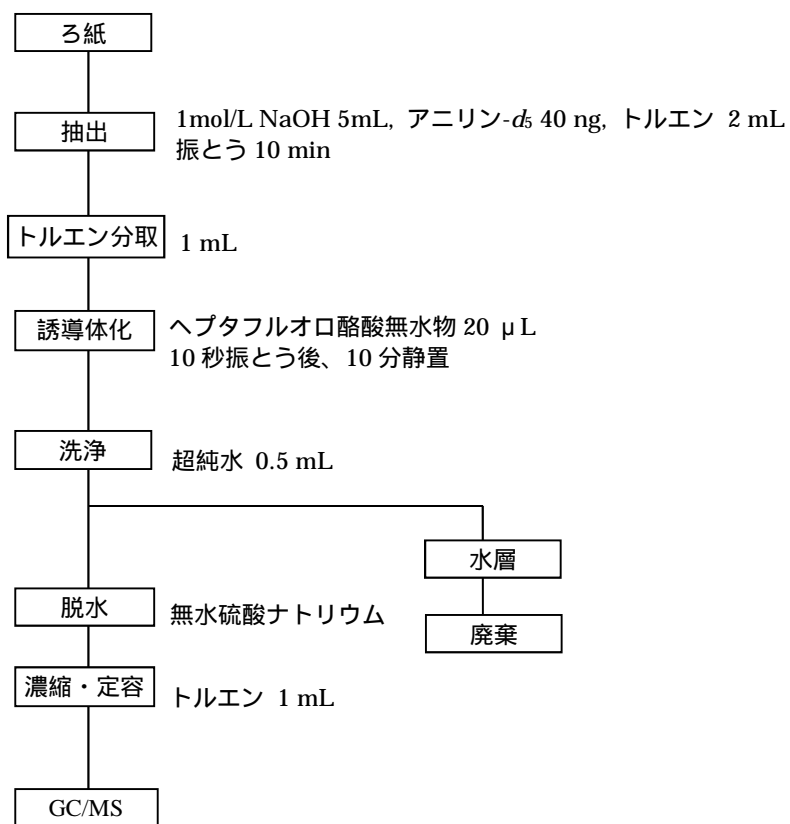


図1 VOC3 (Aniline) の前処理フロー

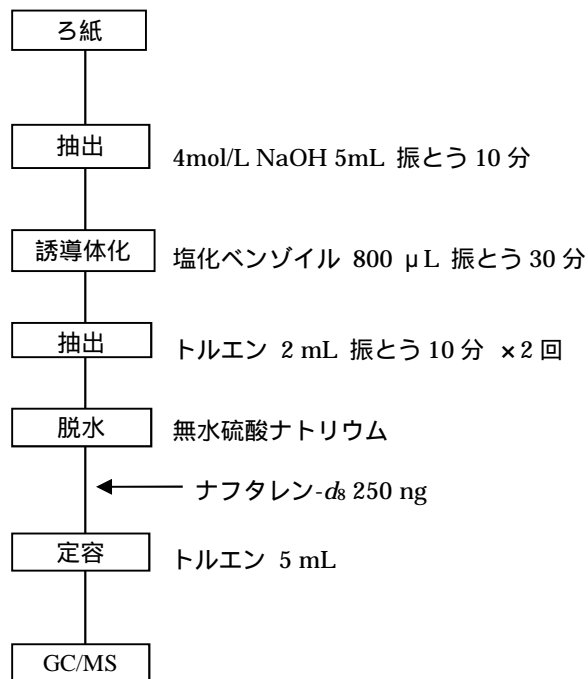


図2 VOC3 ( *t*-Butylamine ) の前処理フロー

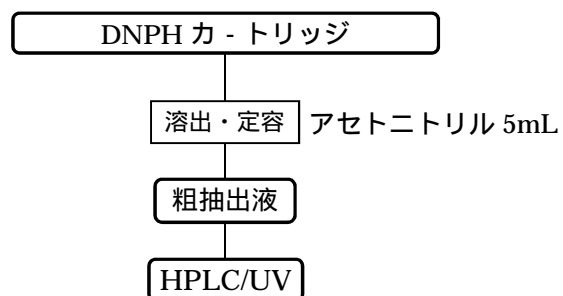


図3 VOC4 ( Formaldehyde ) の前処理フロー

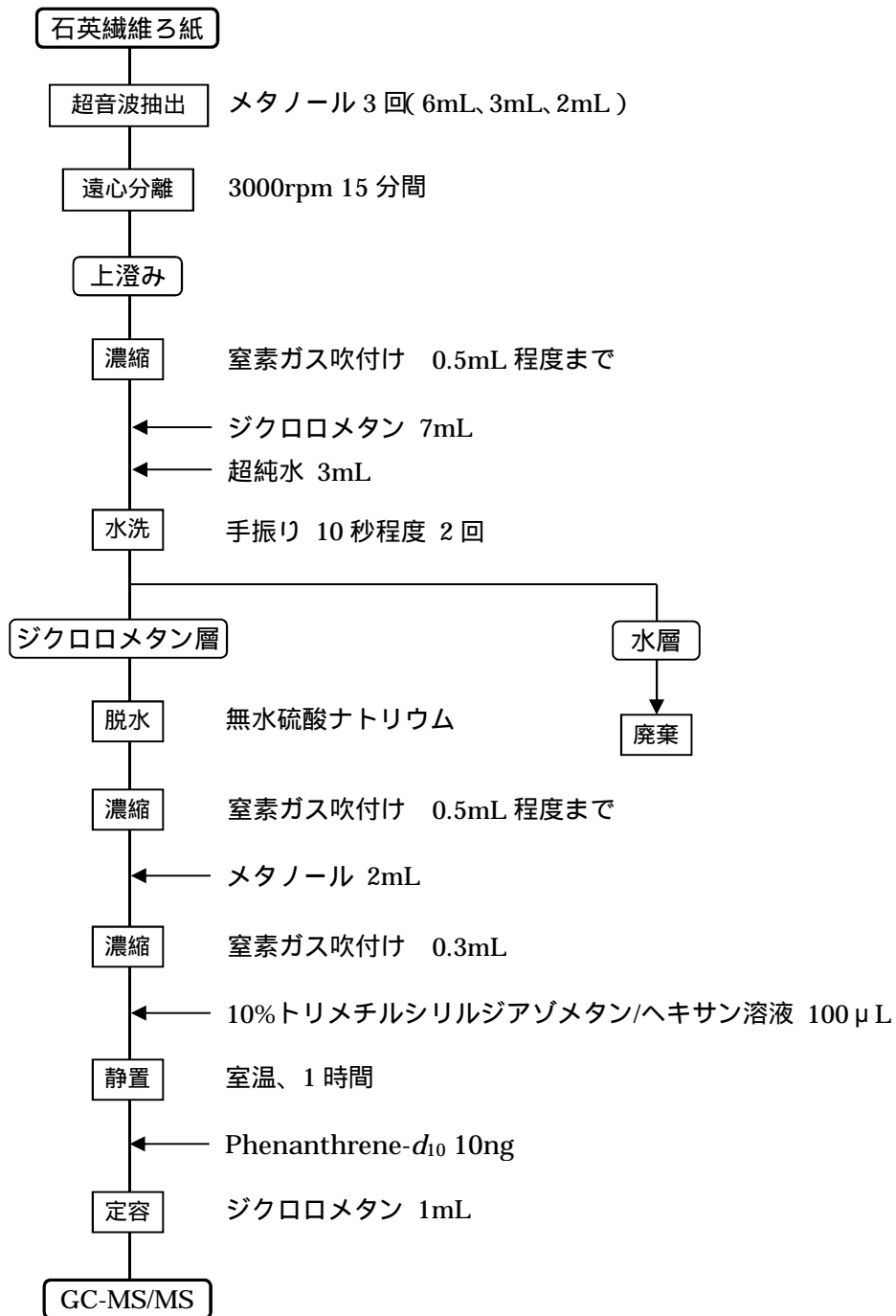


図 4 VOC5 ( 2-Mercaptobenzothiazole ) の前処理フロー



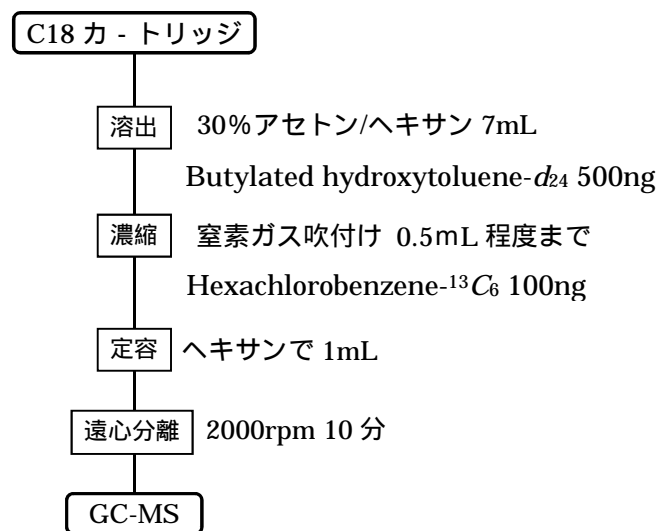


図5 VOC6 ( Butylated hydroxytoluene ) の前処理フロー

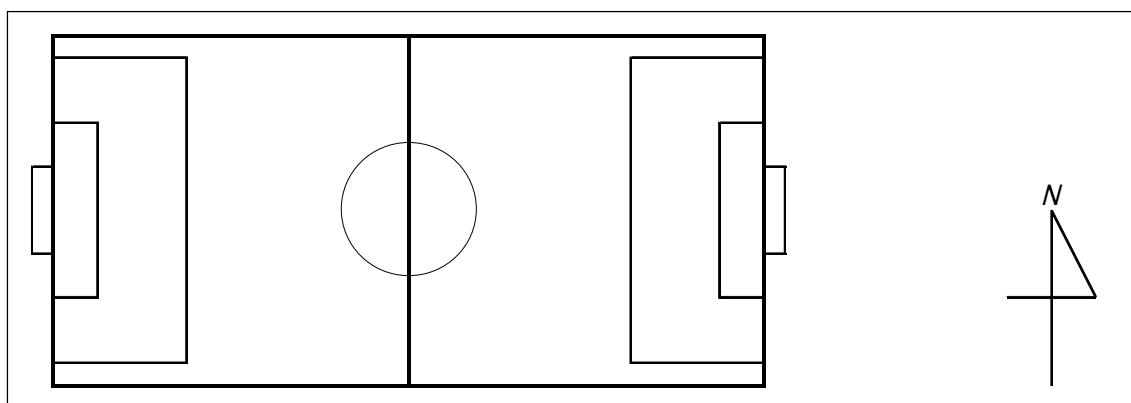


図6 人工芝グラウンドにおける大気サンプリング地点

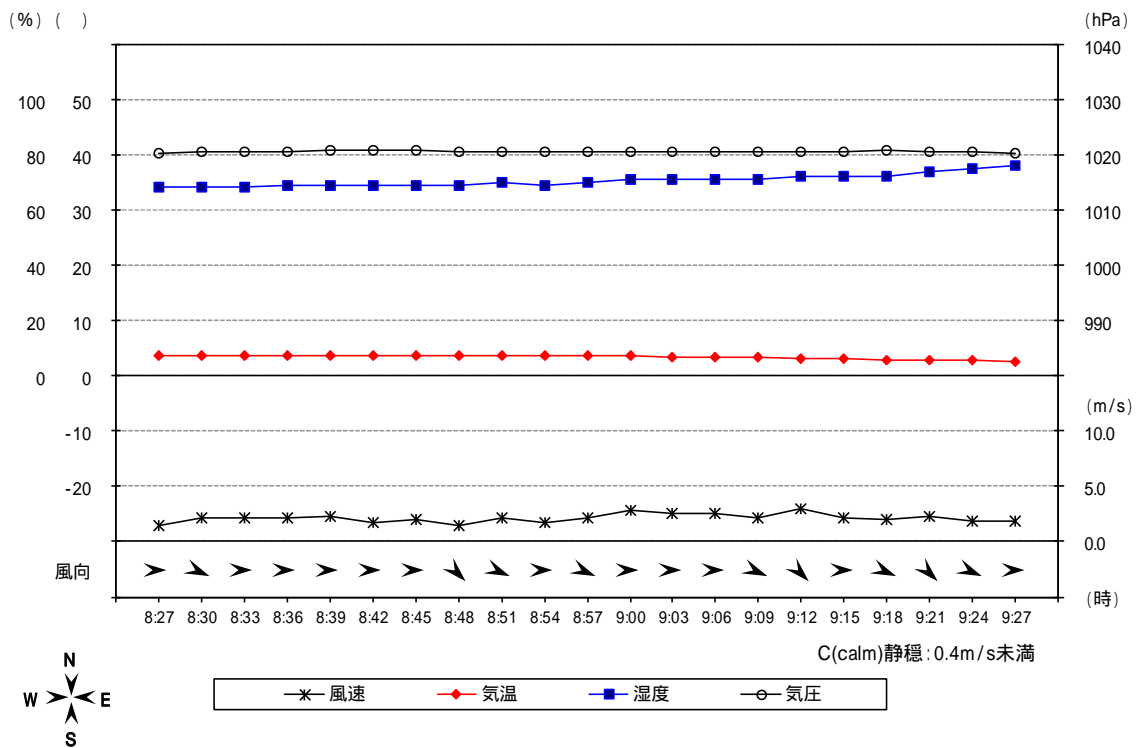
ゴール前 高さ 15 cm, ゴール前 高さ 91 cm, 右サイド 高さ 91 cm, 左サイド 高さ 91 cm, センターサークル 高さ 91 cm, 外 (バックグラウンド) 高さ 91 cm

付属資料 1 ( 調査地点 採取時の気象条件 )

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

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

C(calm)静穏: 0.4m/s未満

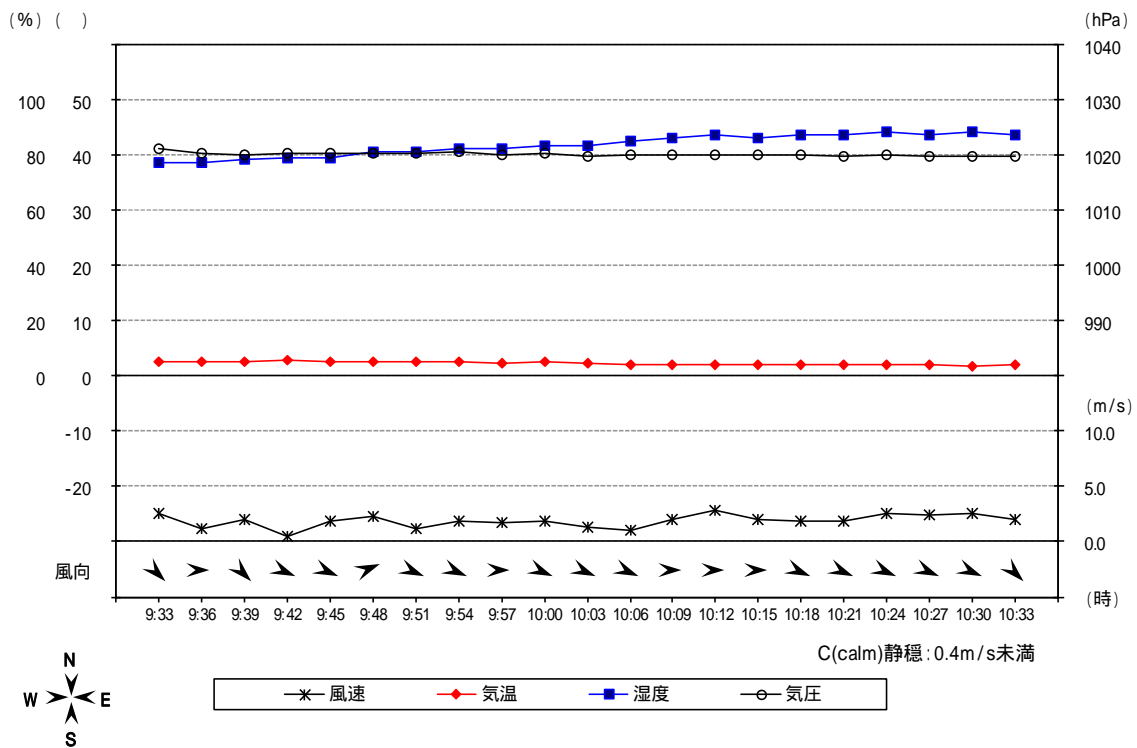


付属資料 2 ( 調査地点 採取時の気象条件 )

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

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

C(calm)静穏: 0.4m/s未満

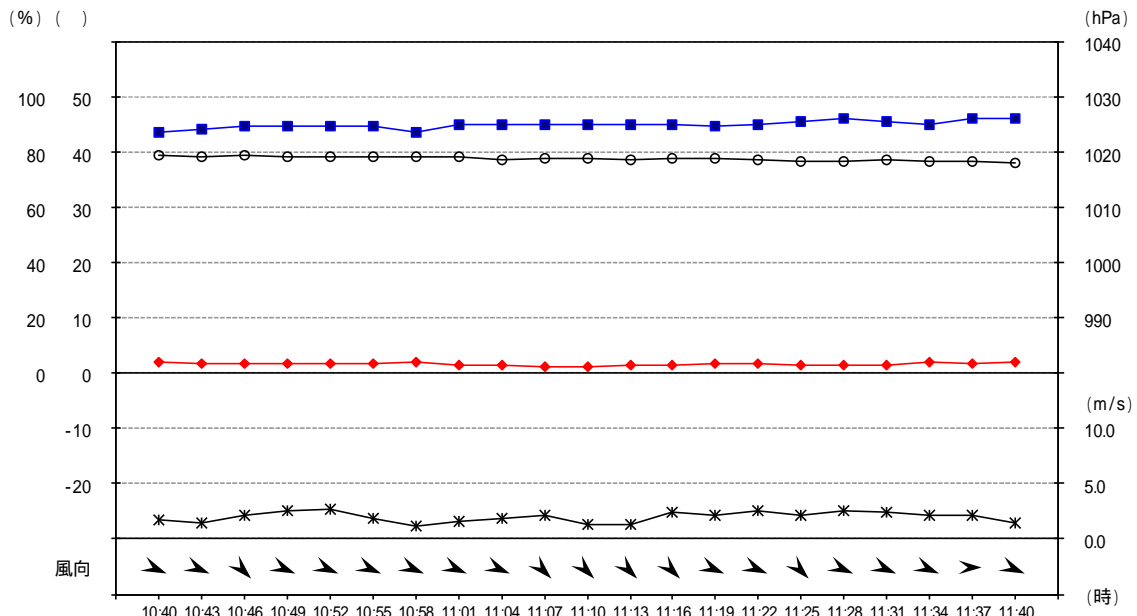


付属資料 3 ( 調査地点 採取時の気象条件 )

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

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

C(calm)静穏: 0.4m/s未満



C(calm)静穏: 0.4m/s未満



\* 風速    ● 気温    ■ 湿度    ○ 気圧

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
（分担）研究報告書

人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスク評価に関する研究

ゴムチップ関連金属類の曝露評価

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

廃タイヤを破砕したゴムチップは弾性充填材として、スポーツ競技場の人工芝等に利用されている。米国ではゴムチップを使用する人工芝グラウンドで競技しているサッカー選手に血液性のがんの発症が多いとの報道がされ、米国環境保護庁（USEPA）等は、人工芝グラウンドに使われる廃タイヤ由来のゴムチップの安全性について調査している。こうしたゴムチップを使用した人工芝グラウンドは我が国でも増加しており、その健康影響を早急に評価することが求められている。人工芝グラウンド上で競技することによる人工芝用ゴムチップのヒトへの曝露の主要な経路の一つとして摂食による経口曝露が考えられる。本分担研究では摂食した人工芝用ゴムチップ中の有害金属類の胃液中への移行量を評価するために、金属類等の特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する土壌汚染対策法の土壌含有量基準と比較した。先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された一部の試料を対象に、環境省告示第 19 号を改変した方法で溶出試験を実施したが、その溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに使用されているゴムチップを採取し全量分析した。グラウンド内の採取地点間での検出濃度の差はほとんどの金属類で無かった。

#### A. 研究目的

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

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

#### B. 研究方法

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

及び Pb で最大値) エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) 製の試料 B (Cr で最大値) 工業用ゴム由来の試料 C (Sb で最大値) 廃タイヤ由来の試料 D (Cd で最大値) 及び熱可塑性エラストマー (TPE) 製の試料 E (As で最大値) の 5 試料を対象とした。溶出方法は、環境省告示第 19 号を一部改変して実施し、試料 3g に対し、人工胃液 (日本薬局方 崩壊試験・溶出試験第一液: 約 0.08mol/L 塩酸、環境省告示第 19 号では 1 mol/L) を 100mL 加え、37 °C で 2 時間振とうした。その後、上清を 0.2µm フィルターでろ過し、ICP-MS に供した。測定対象金属類は、それぞれの試料中で最大値で検出されたものを中心に選択した。環境省告示第 19 号では、土壤汚染対策法施行規則の規定に基づき、環境大臣が定める土壤含有量調査に係る測定方法が定められている。溶出条件の違いによる溶出試料中金属類濃度の差異の評価は、ASTM International の人工芝充填物中の溶出可能な有害金属類に関する規格 (ASTM F3188-16) 及び玩具の安全性評価のための欧州規格 (EN71-3:2013) に従って実施する。表 1 に各溶出試験の溶出条件を示す。

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

## C. 研究結果

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

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

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

であった(図1)。

#### D. 考察

人工芝グラウンド上で競技することによる人工芝用ゴムチップのヒトへの曝露の主要な経路の一つとして摂食による経口曝露が考えられる。本研究では摂食した人工芝用ゴムチップ中の有害金属類の胃液中への移行量を評価するために、金属類等の特定有害物質が含まれる汚染土壌の摂食による健康リスクを評価する土壌汚染対策法の土壌含有量基準と比較した。先行研究で得られた人工芝用ゴムチップ中金属類の全量分析の結果では、Cd、Se、Pb及びAsは基準値未満であったが、本研究の結果は総Crであり過大評価となっている可能性があるが、EPDMの2試料がCr(VI)の基準値を超えていた。一方、上述の溶出試験の溶出液中の金属類濃度は全てで基準値未満であり、全量分析値の約12~40万分の1と極めて低値であった。本研究の溶出条件は環境省告示第19号とは溶出液の塩酸濃度が異なり、約13分の1と低濃度ではあるが、ASTM F3188-16やEN71-3:2013ではそれぞれ0.08 mol/L、0.07 mol/Lと同程度である。また、環境省告示第19号では溶出条件は室温(25 )であるが、本研究及びASTM F3188-16では37 としており、後者の方がより実際ヒトの胃内の状況を模しているものと考えられる。これ以外の溶出条件の違いは重量体積比であり、本研究及び環境省告示第19号が3%であるのに対し、ASTM F3188-16やEN71-3:2013では2%である。引き続き、これらの溶出条件で検討を行い、適切な溶出条件を決定する。

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

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

#### E. 結論

人工芝グラウンド用ゴムチップ中の化学物質の健康リスクを評価することを目的として、金属類の溶出に関わる標準試験法を調査し、先行研究で収集したゴムチップの中で有害金属類が高濃度検出された一部の試料を対象に、環境省告示第19号を改変した方法で溶出試験を実施したが、その溶出量は土壌含有量基準を大きく下回った。曝露評価に向けた予備調査として、人工芝グラウンドに使用されているゴムチップを採取し全量分析した。グラウンド内の採取地点間での検出濃度の差はほとんどの金属類で無かった。

#### F. 健康危険情報

なし

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

なし

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

##### 1. 特許取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

##### 3. その他

なし

表1 溶出試験の条件比較

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



表2 予備的な溶出試験の結果（濃度：μg/g）

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

表3 予備的なフィールド調査試料の全量分析の結果（平均濃度：μg/g）

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

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

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

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

表4 予備的なフィールド調査試料のHgの全量分析の結果（濃度：μg/g）

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

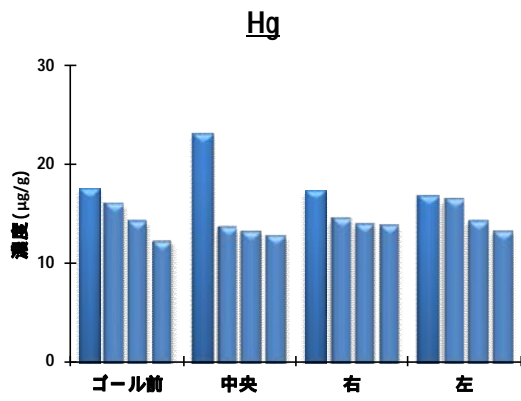
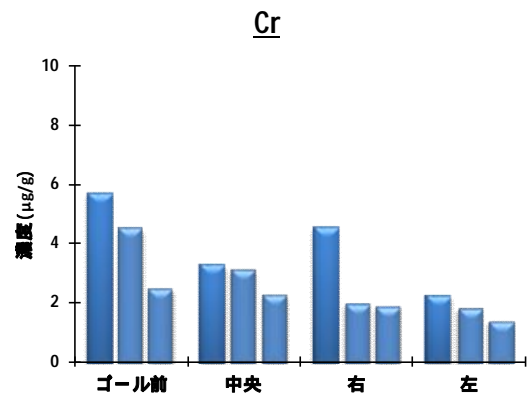
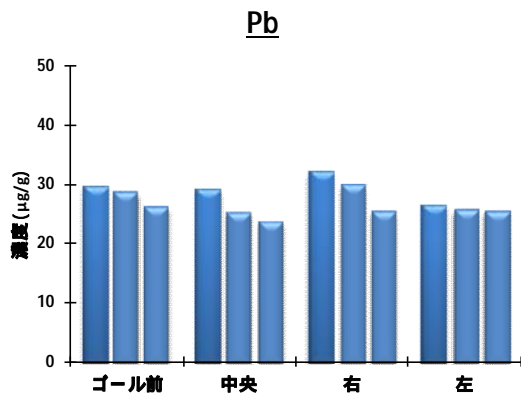


図1 人工芝ゴムチップ中の有害金属類8種の検出濃度の採取地点間比較  
(As、Se、Cd、Sb及びBaは未検出)

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<sup>1)</sup>。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<sup>2,3)</sup>。

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<sup>4)</sup>。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<sub>24</sub> は C/D/N Isotopes INC. 製、アントラセン-d<sub>10</sub> 及びクリセン-d<sub>12</sub> 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<sup>5)</sup>。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 µg/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<sup>6)</sup>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-d<sub>8</sub> は C/D/N Isotopes INC. 製、クリセン-d<sub>12</sub> 及びペリレン-d<sub>12</sub> は関東化学株式会社製の環境分析用を、アセナフテン-d<sub>10</sub> 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。

## 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<sup>®</sup>-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<sup>7)</sup>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  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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  $\mu$ 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)<sup>4)</sup>。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 Protocol<sup>9)</sup>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<sup>10,11)</sup>、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 1.0 g 及び第二液 50 mL を用いたと仮定し、溶液中の各化合物濃度が 0.05 µg/mL 及び 0.025 µg/mL における回収率を求めた(表 7 及び図 4)。その結果、0.05 µg/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、0.025 µg/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、0.025 µg/mL 溶液(PI、DINP、DONCH は 0.05 µg/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<sup>8)</sup>、試料 1 g 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 ~ 0.81 µg/g 及び 0.096 ~ 2.4 µg/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 0.005 µg/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 ~ 0.14 µg/g 及び 0.026 ~ 0.42 µg/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](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](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](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](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 <sup>a</sup>	試験入手先 <sup>b</sup>	
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-(モルホリノジチオ)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-スルファエナミド	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-スルファエナミド	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-スルファエナミド	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	
	エチレンジオウレア	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-p-フェニレンジアミン	N-isopropyl-N'-phenyl-p-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-p-フェニレンジアミン	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	793-24-8	TCl	
	N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine	15233-47-3	TCl	
N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン	N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine	74-31-7	TCl		
4,4'-ジオクタフ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-ブチルフェニール)	2,2'-Methylenebis(4-methyl-6-tert-butylphenol)	119-47-1	TCl		
2,6'-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニール	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	128-37-0	TCl		
2-メルカプトベンズイミダゾール	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-オクタフルフェニール	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	
可塑剤等	リン酸トリエチル	Triethyl phosphate	78-40-4	TCl	
	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	
	フタル酸ジイソニール	Diisononyl phthalate	28553-12-0	Wako	
	ジイソニールシクロヘキサン-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	4,4'-Methylenedianiline	101-77-9	Wako
	その他	9,10-ジヒドロ-9,9-ジメチルアクリジン	9,10-Dihydro-9,9-dimethylacridine	6267-02-3	TCl

<sup>a</sup> Chemical abstract service registry number

<sup>b</sup> 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. Haisshima (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 <sup>a</sup>	試薬入手先 <sup>b</sup>	混合標準溶液 <sup>c</sup>
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

<sup>a</sup> Chemical abstract service registry number

<sup>b</sup> 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

<sup>c</sup> 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) <sup>a</sup>	定量下限値 (LOQ) (µg/g) <sup>a</sup>
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 <sub>24</sub>	10.94	225			
Anthracene-d <sub>10</sub>	14.59	188			
Chrysene-d <sub>12</sub>	20.46	240			

<sup>a</sup> 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<sup>8)</sup>、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 <sup>b</sup> [m/z]	Q3 <sup>b</sup> [m/z]	DP	CE	CXP	EP	検出下限値 (LOD) (µg/g) <sup>c</sup>	定量下限値 (LOQ) (µg/g) <sup>c</sup>
ETU	0.52	103	44	61	39	6	6	0.98	3.0
MBI	2.23	151	118	81	35	6	12	0.19	0.56
DPG	2.24	212	195	71	35	12	8	0.099	0.30
DOTG	2.41	240	113	76	31	12	12	0.029	0.087
DCyHA	2.42	182	100	71	31	18	4	0.81	2.5
TEP	2.56	183	155	41	13	10	4	0.98	3.0
BZL	2.59	152	124	86	31	10	4	0.37	1.1
MBT	2.71	168	135	81	35	8	12	0.059	0.18
MDS	3.2	285	118	56	25	6	6	0.032	0.10
DCD	3.55	406	196	136	61	12	4	0.067	0.20
Reserpine	2.84	609	448	126	41	12	15		

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> Q<sub>1</sub>: プリカーサーイオン、Q<sub>3</sub>: プロダクトイオン(上段が定量イオン、下段が定性イオン)

<sup>c</sup> 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<sup>6)</sup>、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) <sup>a</sup>
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 <sub>8</sub>	3.92	136	135	134	
Acenaphthene-d <sub>10</sub>	5.35	162	164	160	
Chrysene-d <sub>12</sub>	20.44	240	236	241	
Perylene-d <sub>12</sub>	34.19	264	260	265	

<sup>a</sup>Agilent 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	61	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	60	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	67	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

<sup>a</sup> 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)

<sup>b</sup> —: 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 <sup>1a</sup>		濃度 <sup>2b</sup>		LOD及びLOQ <sup>c</sup>	
	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
CyHA	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	<sup>d</sup>					
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

<sup>a</sup> 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)

<sup>b</sup> 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)

<sup>c</sup> 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<sup>9)</sup>、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)

<sup>d</sup> —: 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 <sup>a</sup>				LOD及びLOQ <sup>b</sup>			
	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

<sup>a</sup> 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)

<sup>b</sup> 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<sup>8)</sup>、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

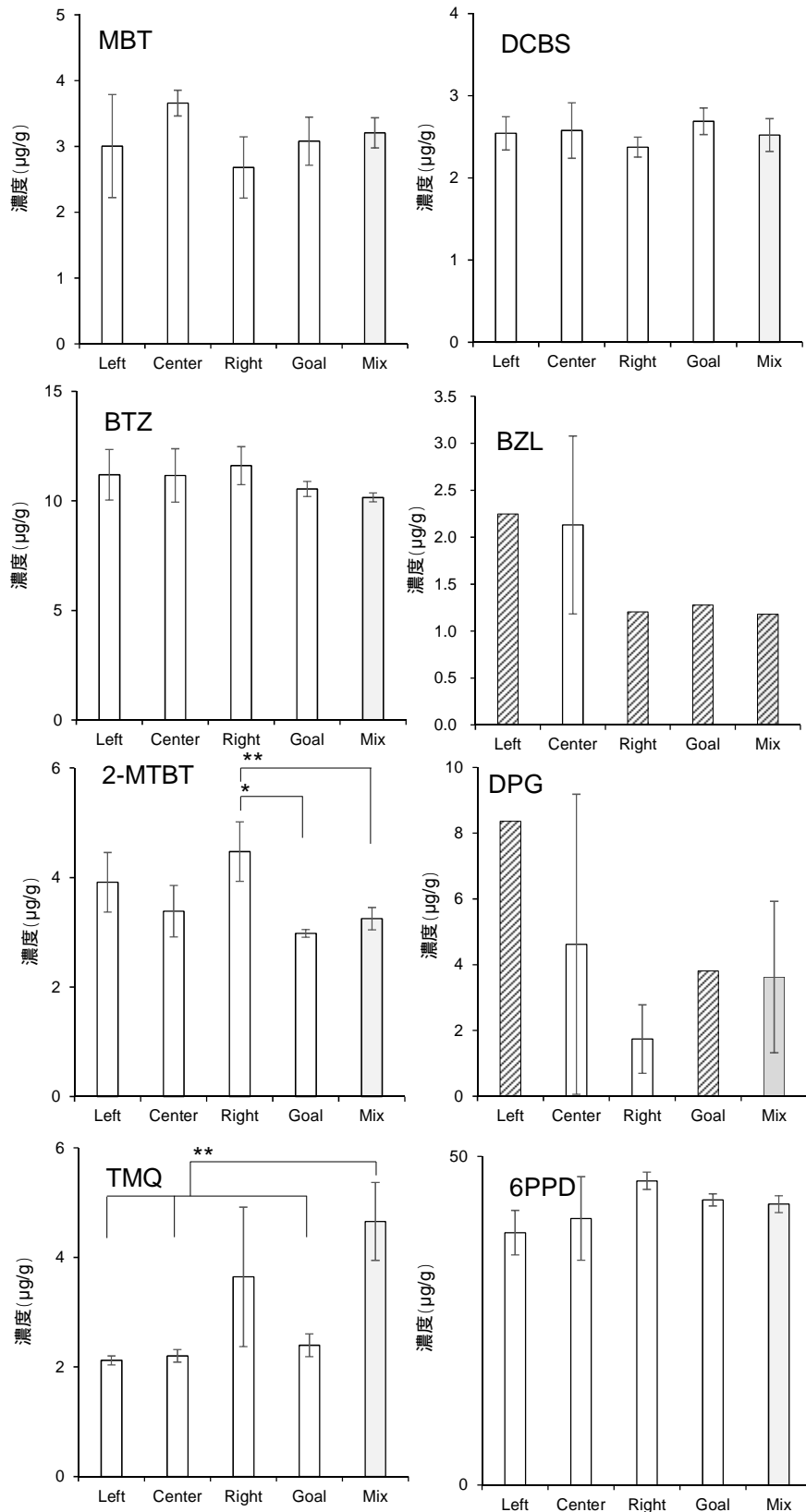


図 1. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の  
 ゴム添加剤等の濃度 (斜線は n=1 または 2)  
 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: \*\*p<0.01、\*p<0.05)

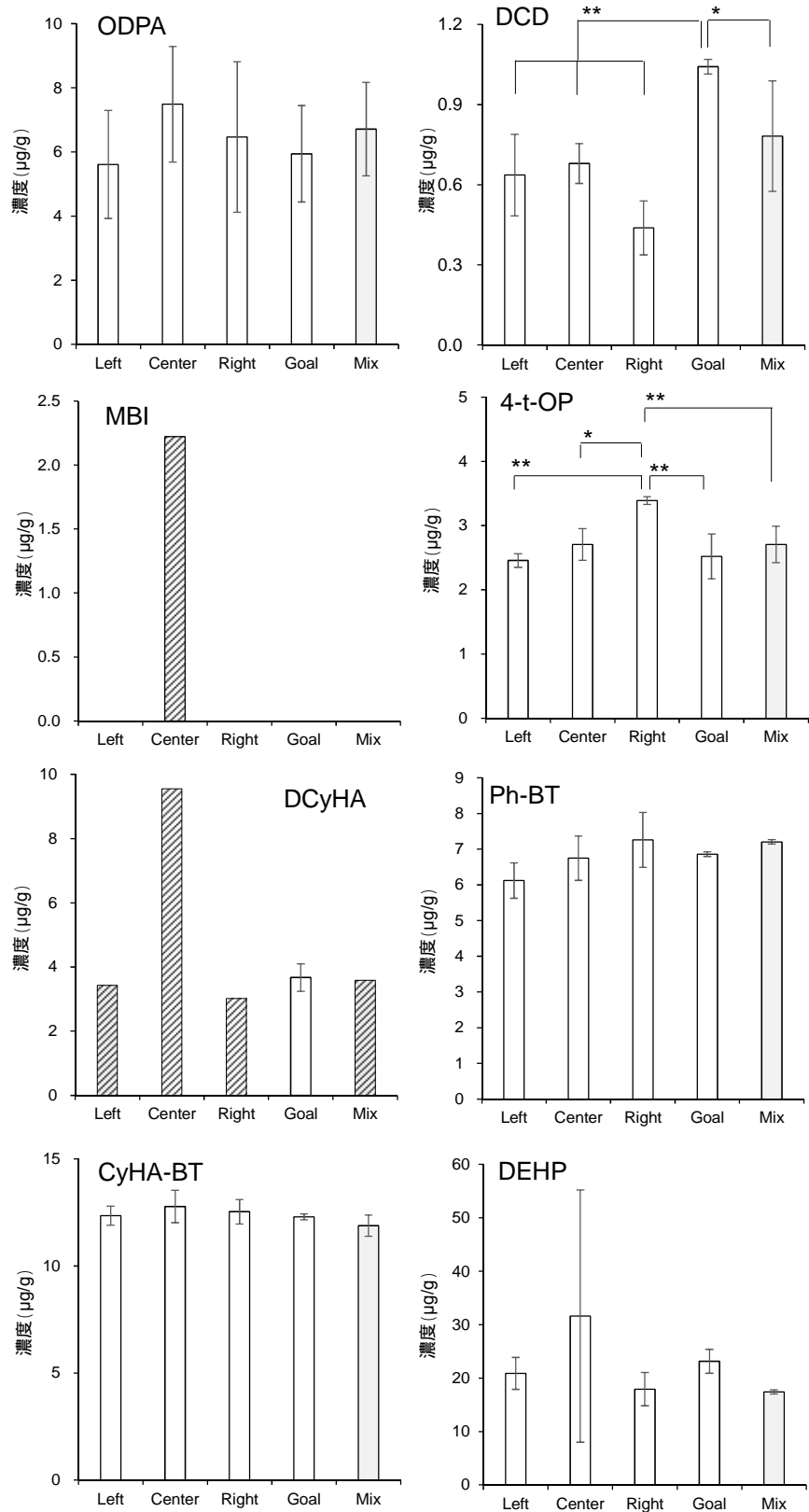


図 1. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の  
 ゴム添加剤等の濃度 (続き) (斜線は n=1 または 2)  
 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: \*\*p<0.01、\*p<0.05)

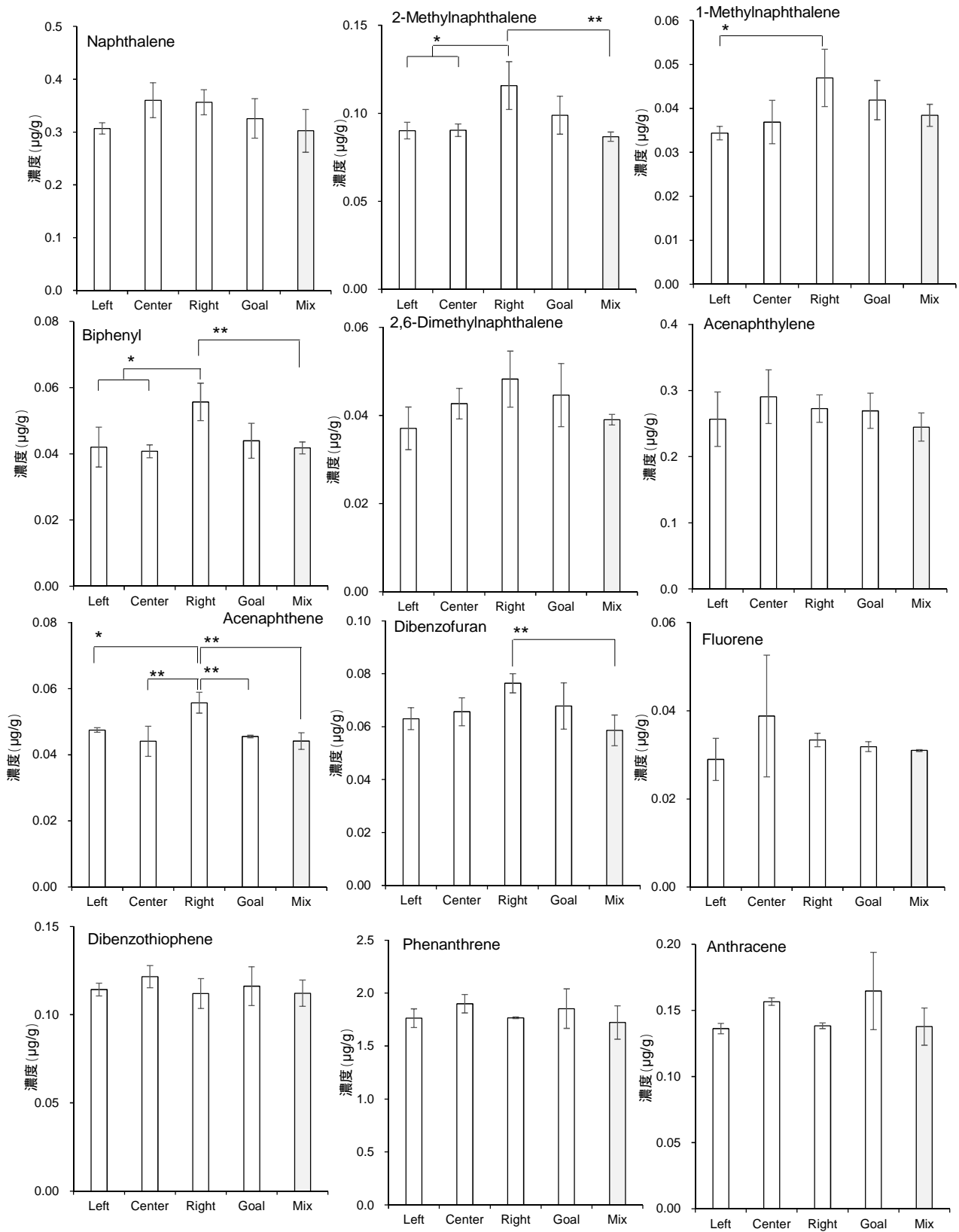


図 2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度 (人工芝グラウンド内 4 地点内は Tukey 法、4 地点と混合試料は Dunnet 法: \*\* $p < 0.01$ 、\* $p < 0.05$ )

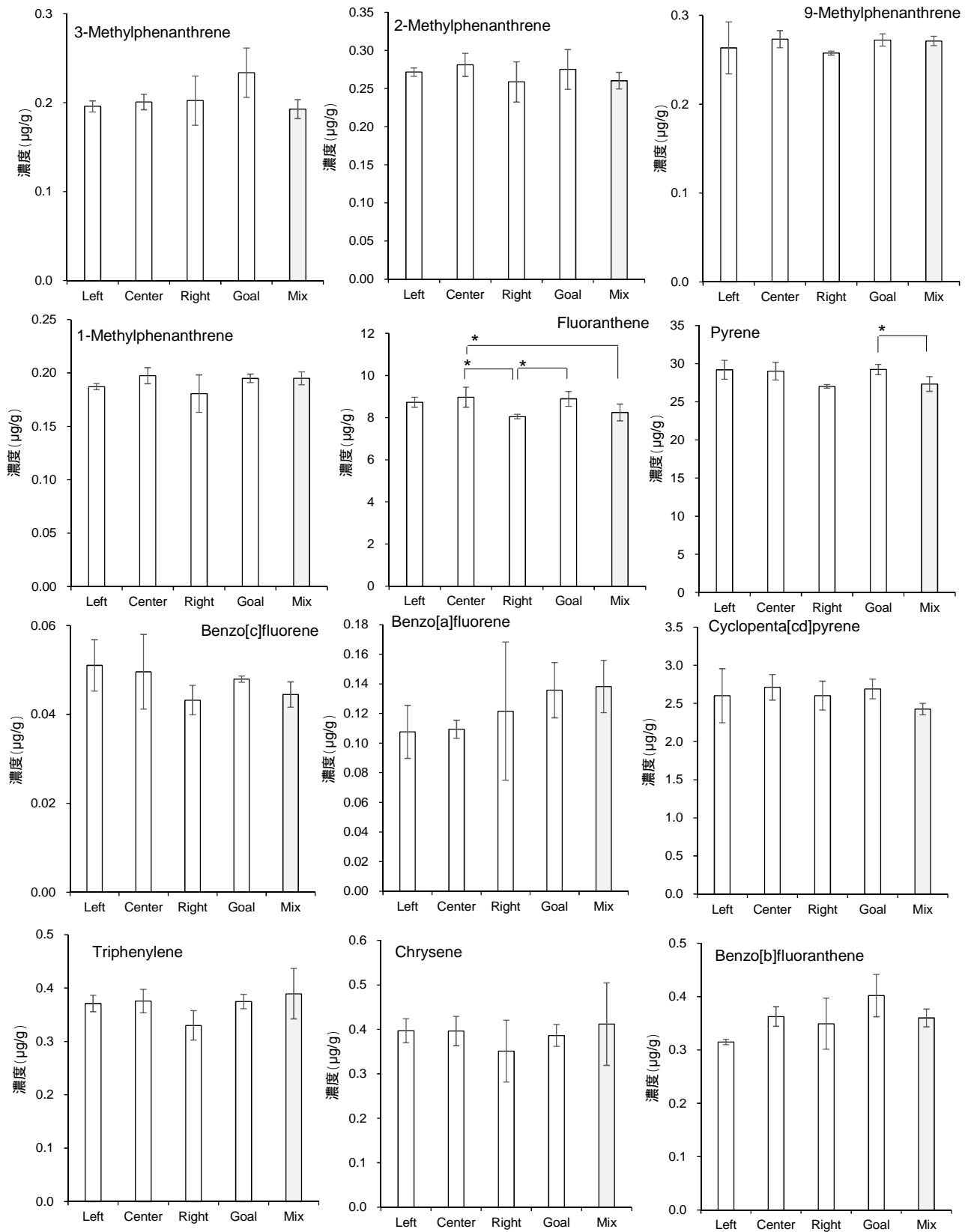


図2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中のPAHs及び類縁化合物濃度(続き)

(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Dunnett法: \*\*p<0.01、\*p<0.05)

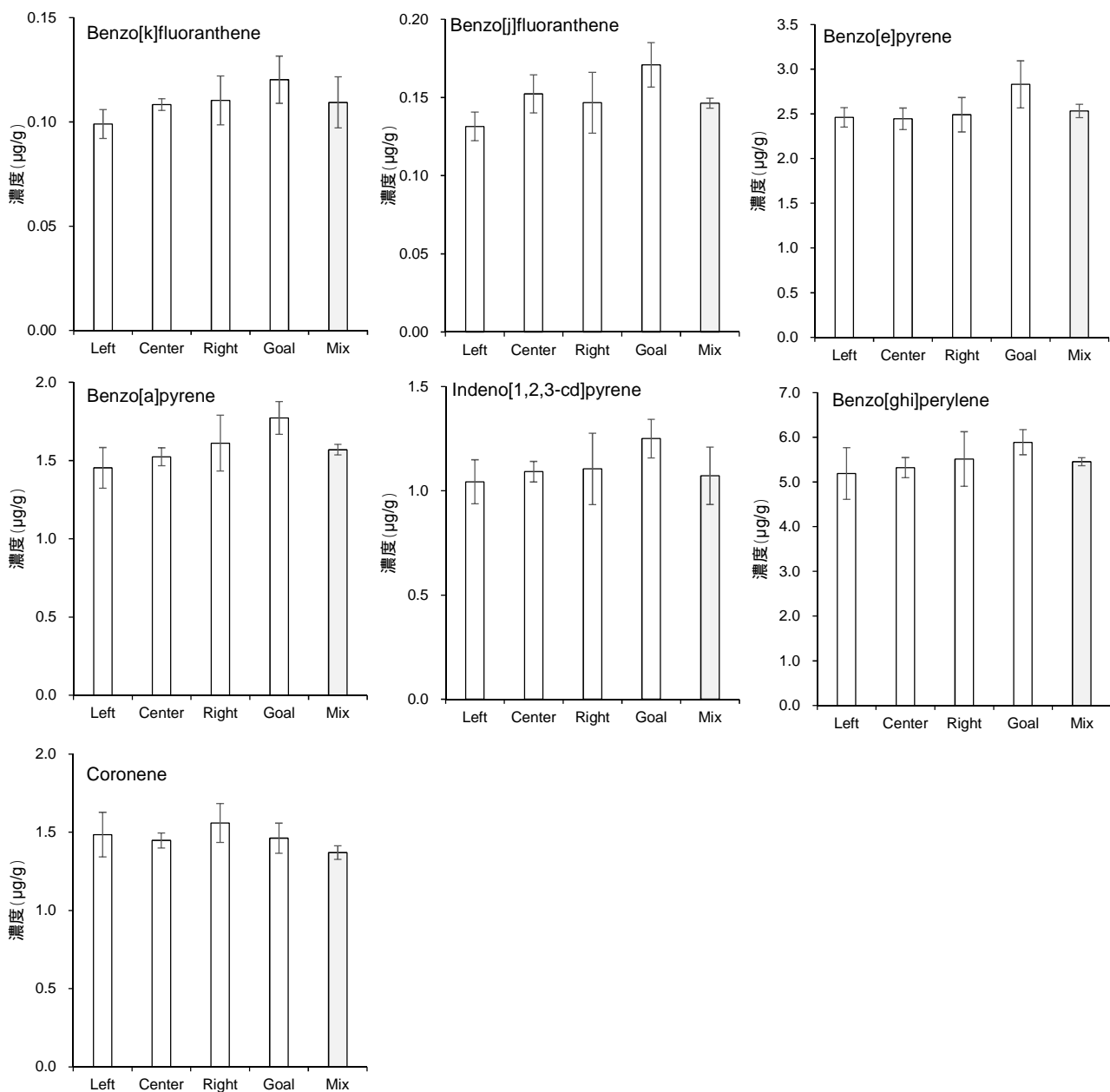


図 2. 人工芝グラウンドの各地点から採取したゴムチップ試料及びそれらの混合試料中の PAHs 及び類縁化合物濃度 ( 続き )

( 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 )



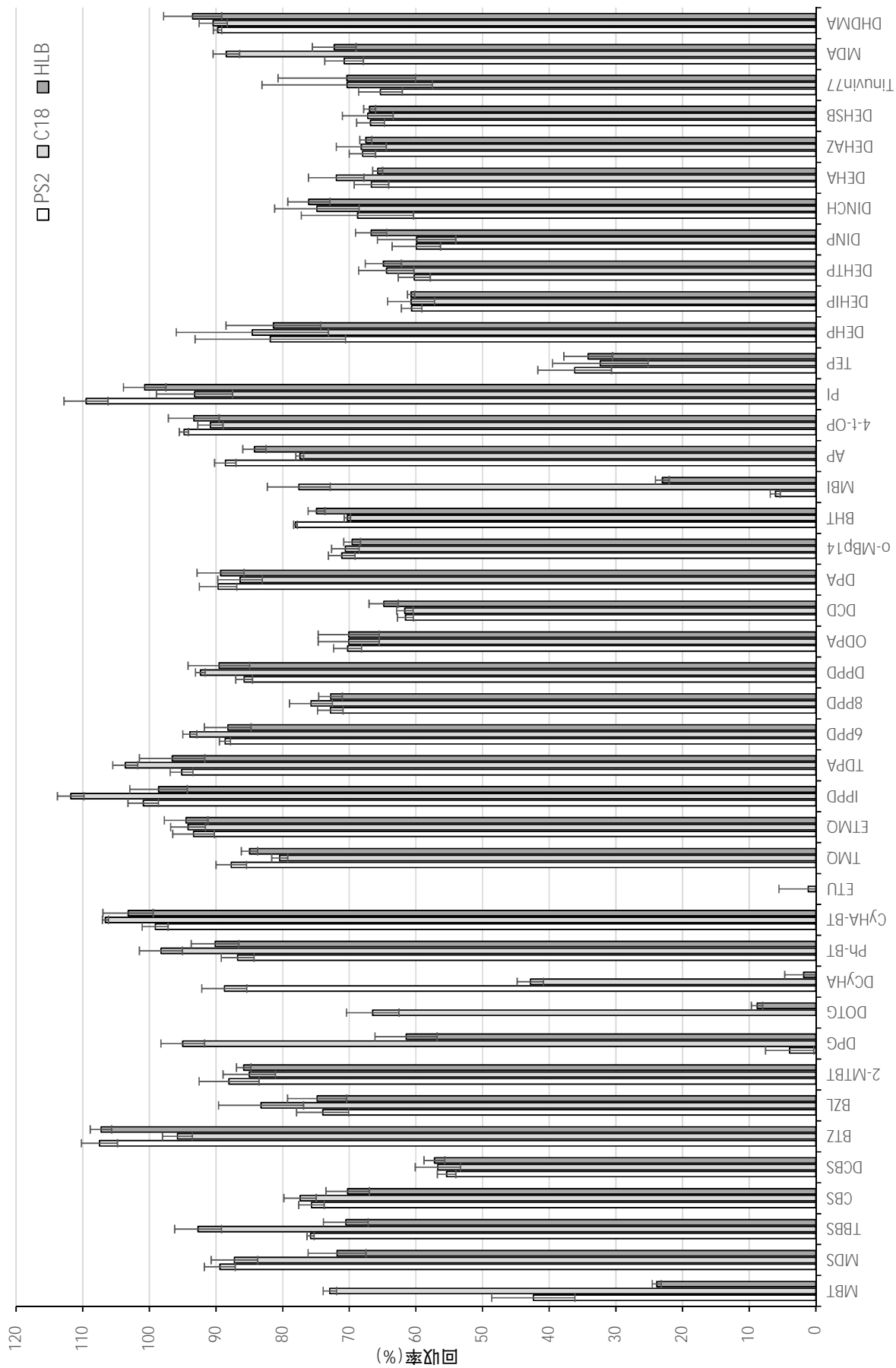


図3. 各固相抽出カラムを用いたゴム添加剤等の回収率(第二液使用:0.1 µg/mL)

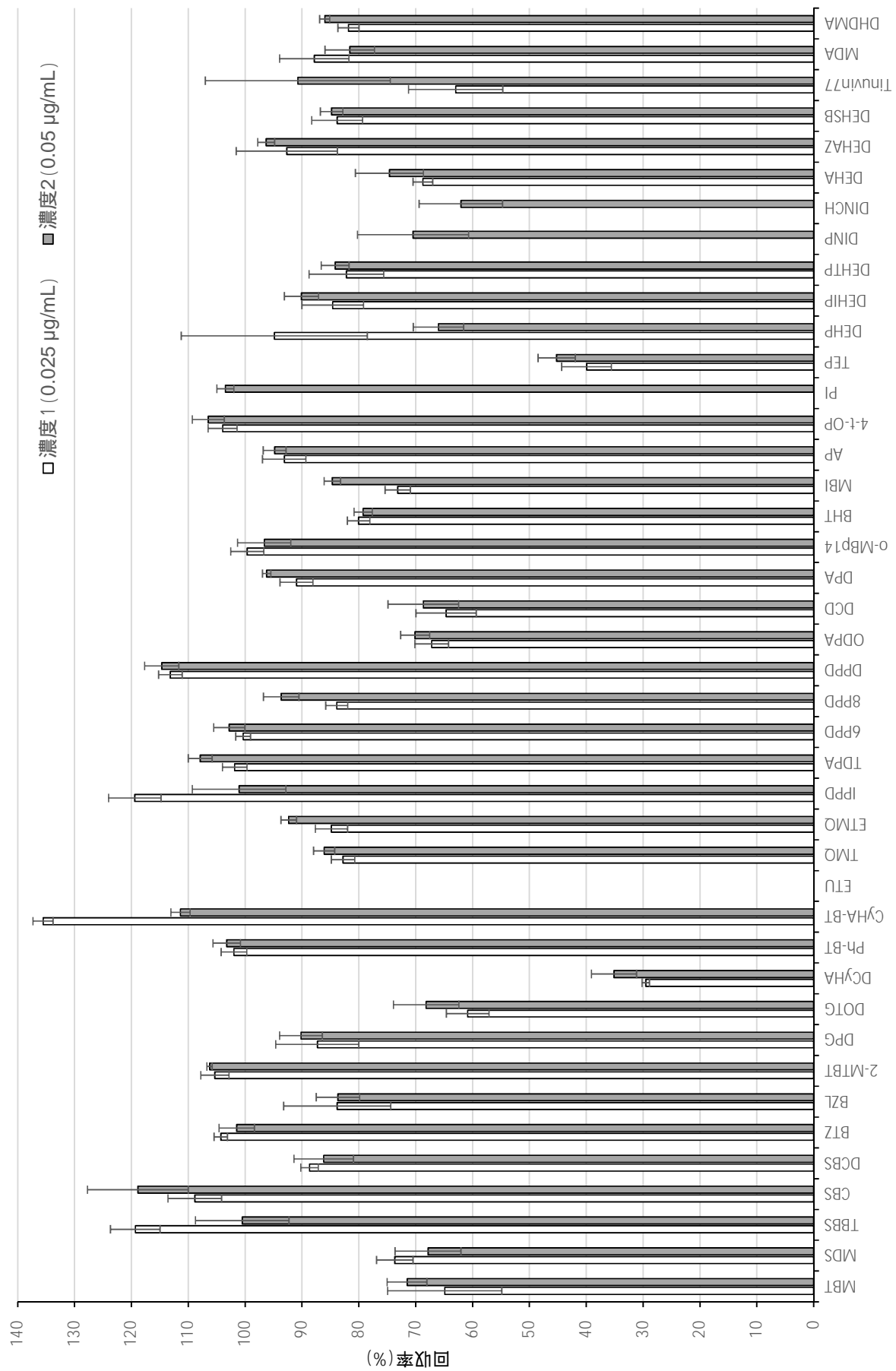


図4. 異なる濃度におけるC18固相抽出カラムを用いたゴム添加剤等の回収率 (第二液使用)

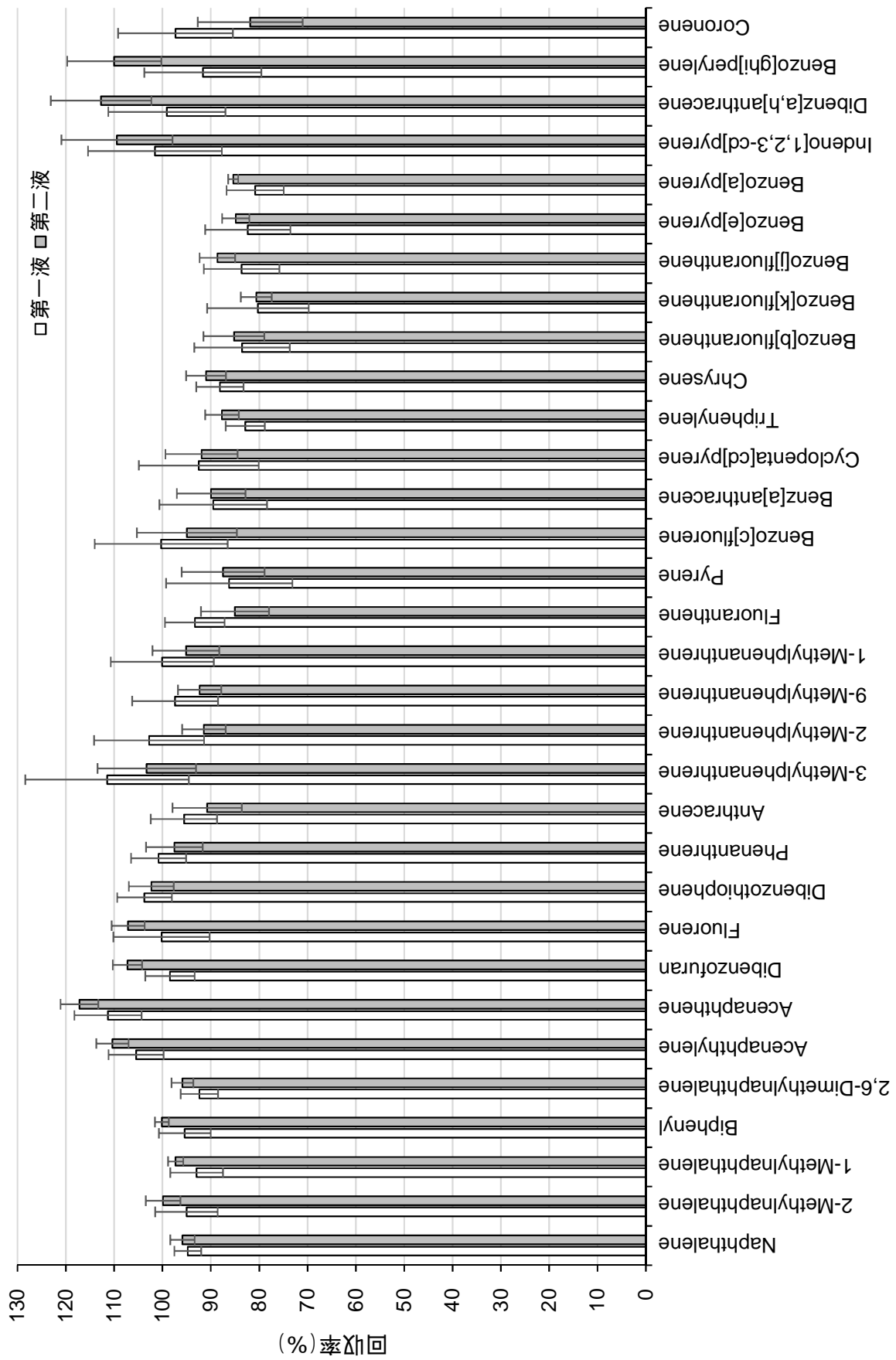


図5. 第一液及び第二液におけるPAHs及び類縁化合物の回収率(0.005 µg/mL)

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）

分担研究報告書

人工芝グラウンド用ゴムチップの健康リスク評価に関する研究

ゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価

研究分担者	国立医薬品食品衛生研究所	安全性予測評価部	井上 薫	室長
協力研究者	国立医薬品食品衛生研究所	安全性予測評価部	広瀬明彦	部長
協力研究者	国立医薬品食品衛生研究所	安全性予測評価部	吉田喜久雄	研究員

今後実施するゴムチップ関連物質の有害性 / 許容値評価に向けて、必要な情報を得るために、「発がん性の懸念あり」と判断された 37 物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。また、一部の物質については、既存の曝露情報から暫定リスク評価を試みた。

37 物質の耐容一日摂取量等の調査は、米国有害物質疾病登録局 (ATSDR)、日本産業衛生学会の許容濃度等の勧告等を対象に調査した。その結果、31 物質については、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ることができた。

また、今後の曝露量推定の参考とするため、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から、人工芝ゴムチップ関連物質の曝露量推定法に関する内容について調査し、各国における曝露シナリオや曝露量の推定法の具体的方法について情報を得た。

さらに、暫定リスク評価を実施するため、ノルウェーの曝露シナリオ及び先行研究により得たゴムチップ中多環芳香族炭化水素類 (PAHs)16 化合物の濃度を利用し、大人への経皮曝露を想定した曝露量推定と発がんリスク評価を実施した。発がんリスクについては、米国 EPA から最近公表されたベンゾ[a]ピレンの評価書を参考に、年齢を考慮した検討を行った。その結果、ピレン以外の PAHs の曝露推定量は、ノルウェーによる PAHs の経皮推定曝露量より低値であった。また、各物質の発がんリスクは、 $10^{-5}$  より十分に低かった。

以上の調査・検討により、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。今後は、フィールド調査から得たデータを用いた本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定及びリスク評価を行う。

## A．研究目的

今後実施するゴムチップ関連物質の有害性/許容値評価に向けて、必要な情報を得るために、成分分析等で認められた金属類、SVOCs及びVOCsのうち、「発がん性の懸念あり」と判断された37物質を対象に、耐容一日摂取量等を調査した。また、一部の物質については、既存の曝露情報から暫定リスク評価を試みた。

## B．研究方法

### (1) 耐容一日摂取量等の調査

先行研究において、人工芝グラウンドで検出される、あるいは検出される可能性のある126物質について、それらの健康有害性情報を収集し、主に発がん性について評価結果を分類した。その結果、37物質(29%)が「発がん性に関して懸念あり」判断された。本研究では、これら37物質を対象に、国内外のリスク評価機関等から公表されている耐容一日摂取量等を調査した。

調査の対象とした情報源は、以下の通り：

- ・ 米国産業衛生専門官会議 (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGHI)
- ・ 米国有害物質疾病登録局ATSDR
- ・ EPA (米国環境保護庁)
- ・ FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会 (FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA)
- ・ FAO/WHO合同残留農薬専門家会議 (JMPR)
- ・ 日本産業衛生学会 (2017年度) 許容濃度等の勧告
- ・ 食品安全委員会

### (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

現時点で入手可能な人工芝ゴムチップ関連物

質の曝露量推定に関する既存の報告書は、オランダ国立公衆健康環境研究所 (RIVM) による報告書 Assessment of the product limit for PAHs in rubber articles The case of shock-absorbing tiles (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 Artificial turf pitches – an assessment of the health risks for football players (2016) がある。本研究では、人工芝グラウンドにおいて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各々の報告書から情報収集した。

### (3) ゴムチップ中多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 濃度に基づく暫定リスク評価

先行研究において、国内で流通している人工芝用ゴムチップを入手し、金属類、多環芳香族炭化水素類 (PAHs)、ゴム添加剤及び揮発性有機化合物 (VOCs) 等の分析を行い、ゴムチップ中の各種化合物濃度を測定した。本研究では、ノルウェーの報告書に基づき検討した結果、先行研究で得たゴムチップ中濃度のうち、PAHsについては経皮曝露を想定した曝露量の推定が試験的に可能であると判断し、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。本検索では、先行研究において「発がん性の懸念あり」と判断された37物質に含まれ、ゴムチップ中濃度の測定値が報告された16種のPAHsを対象とした。PAHsのゴムチップ中濃度データは、先行研究で測定された濃度の最大値を用いた。また、曝露シナリオは、ノルウェーにより報告された経皮曝露によるシナリオ5を用いた。シナリオ5は、室内サッカー場で体重70 kgの成人 (曝露皮膚面積 7100 cm<sup>2</sup>) が1回4時間のトレーニングを週5回、1回6時間の試合を週1回、年間6か月実施した場合を想定している。その他、曝露量推定のために考慮すべき項目についても、ノルウェーの報告書を参考にし、

皮膚上に沈着する粒子/ダスト：1 mg/cm<sup>2</sup>、週当たりの粒子/ダストへの曝露量：7100 cm<sup>2</sup>/回 × 1 mg/cm<sup>2</sup> × 6回 = 42600 mg粒状ゴム/週、体重 1 kg当たりの粒子/ダストへの曝露量/週：42600 mg粒状ゴム/週 ÷ 70 kg = 608 mg/kg/週、体重1 kg当たりの粒子/ダストへの曝露量/日：608 mg/kg/週 ÷ 7日/週 = 87 mg 粒子ゴム/kg/日、最大溶出係数：粒子ゴム重量の0.06%として計算した。発がんリスクについては、今回の検索対象化合物の一つであるベンゾ[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、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、10<sup>-5</sup>リスクとの比較を行った。

（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）耐容一日摂取量等の調査

調査結果を表1に示す。先行研究で発がん性に関し「懸念あり」と判断された37物質について調査した結果、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。また、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)等を調査した結果、対象とした情報源から37物質中31物質について情報を得ることができた。ベンツ[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においては多環芳香族炭化水素類 (PAHs)として一括して許容値等が示されていた。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を基に設定されていた。今回の調査で許容値等の情報が得られなかったのは、6物質であった。

### （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

オランダ国立公衆健康環境研究所（RIVM）による報告書 Assessment of the product limit for PAHs in rubber articles The case of shock-absorbing tiles (RIVM Report 2016-0184)

本報告書では、子供(2～12歳)を対象として、主に多環芳香族炭化水素類の経皮及び経口曝露によるシナリオ及び曝露量の推定が報告されていた。経皮曝露については、競技場のゴムタイルからのPAHへの子供の外部及び内部皮膚曝露量を導出するために3種の方法を比較し、拡散法が最も概念的に現実的なモデルであると判断していた。本報告書では、拡散法による曝露量評価は、ConsExpo（ソフトウェア）に搭載された皮膚拡散モデルにより、ゴムチップの皮膚への接触による経皮曝露を想定したPAH量の推定（Delmaarら、2005）が可能としている。拡散法を用いた経皮曝露の計算は、タイルとの接触期間、タイル中のPAHの拡散係数、接触面積およびタイルの厚みに関する情報を必要とすることが示されていた。本報告書における曝露量計算に用いた各パラメーターは、以下の通り。

- ・ゴムタイル中PAH濃度：0.8, 4, 8 mg/kg
- ・競技場を訪問する頻度と期間：週5日、一日2時間（全年齢層に対して）。直接の皮膚接触は手（両素手）と仮定し、年間を通して261日、さらに気温20度を超える日数の平均93日間は、素足と脚も皮膚接触することを想定した。
- ・手、足、脚との接触時間：7.2分/時間（手または脚とタイルの接触時間）
- ・接触面積：11-13歳（体重44.8 kg）の場合、手0.064、脚0.421、足0.095 m<sup>2</sup>。ただし、曝露量計算の際は、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<sup>-11</sup> m<sup>2</sup>/s
- ・経皮吸収率：20%

経口曝露については、5歳までの子供に起こりうる曝露の要因として、経皮曝露後に手の皮膚上に存在するPAHの手から口への移動により起こる可能性を含めた検討をしていた。また、曝露量計算に必要なパラメーターについては、経口吸収率：30%、手から口への移行率：50%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、ノルウェーの研究により室内運動場での粒状ゴムから揮発するベンゾ[a]ピレン（BaP）の屋内空気中濃度がBaPの屋内空気中濃度限界より低いことが明らかになったこと等を根拠に、吸入経路（粒子に結合したPAHの吸入を含む）を評価から除外していた。

経皮及び経口曝露の場合の、上記各パラメーターを用いた各年齢層におけるPAH曝露量の推定結果については、表2の通りであった。

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Artificial turf pitches – an

assessment of the health risks for football players(2016)

本報告書からは、主に曝露シナリオについて情報を収集した。

ノルウェーの研究では、曝露経路毎（経皮、吸入及び経口）によるシナリオが設定されていた。さらに、人工芝グラウンドでのトレーニング・セッションと試合に対して、年齢層毎に4種類のシナリオタイプ：大人（20歳以上）、ジュニア（16～19歳）、年長の子供（12～15歳）および子供（7～11歳）が用いられた。曝露時間と活動の種類（トレーニングまたは試合）は、ノルウェー国内の4か所のスポーツホールで得られた情報に基づいていた。子供については、調査した競技場の使用状況に基づき、試合及びトレーニングをするパターンとトーナメント方式で試合をするパターンが示されていた。

ノルウェーの曝露シナリオ12パターンを表3に示す。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。各年齢層の曝露皮膚面積は、大人が曝露される皮膚面積を：足（2070 cm<sup>2</sup>の25%）、腿（1980 cm<sup>2</sup>）、腕（2570 cm<sup>2</sup>）、手（840 cm<sup>2</sup>）、頭（顔、1180 cm<sup>2</sup>）、全体で約7100 cm<sup>2</sup>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。経皮曝露量の計算に必要な皮膚上に沈着した粒子の量（mg/cm<sup>2</sup>）については、1.0 mg/cm<sup>2</sup>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。これらは、子供が試合又はトレーニング中に口に入った1gのゴムチップを噛んで飲み込み、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。

### (3) ゴムチップ中多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 濃度に基づく暫定リスク評価

ノルウェーにより報告された経皮曝露による曝露シナリオ5を用い、先行研究において「発がん性の懸念あり」と判断されたPAHs16物質を対象に、経皮曝露を想定した曝露量の推定を試験的に実施した。その結果を表4に示す。各化学物質の推定曝露量(ng/kg BW/day)は、0.016(ベンゾ[c]フルオレン)~1.957(ピレン)であった。また、年齢を考慮した発がんリスクは、最大で $2.8 \times 10^{-7}$ (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 $2.1 \times 10^{-8}$ であった。また、全物質の発がんリスクの合計は $7.0 \times 10^{-7}$ 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。

### D. 考察

本研究により、人工芝ゴムチップ中の化学物質のうち「発がん性の懸念あり」と判断された37物質に関する各種許容値及び海外機関による曝露量推定のためのシナリオ及び曝露量推定法を確認し、本研究における曝露量評価に必要な基本情報を得ることができた。また、試験的ではあるが、ゴムチップ中多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 濃度に基づき各物質の経皮曝露量の推定及び発がんリスクの評価を行い、今後の本研究におけるリスク評価に向けた環境を整えることができた。

今回収集した許容値等については、本研究班で実施中のフィールド調査から得たデータに基づく曝露量推定を行った後に、リスク評価のために用いることを見込んでいる。H29年度は、限られ

た情報源から許容値等の情報を収集したが、調査範囲を広げて発がん性に基づく値を中心とした調査を継続する。

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においては、オランダとノルウェーによる研究報告から、曝露シナリオ等の有用な情報を得ることができた。各国の曝露量推定は、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るあるいは寒い気候のため室内運動場を多用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、日本独自の曝露シナリオを設定するためのアンケート調査等を実施することは困難である。体重や体表面積等、既存の日本固有データがある場合は、それらのデータを利用し、海外の曝露シナリオの一部のパラメーターの数値を置き換えて曝露量を推定する必要がある。また、米国EPAによる研究報告が公表された場合は、米国による人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露シナリオや曝露量推定法を調査し、本研究による曝露量推定のために最も参考になる曝露シナリオ及び曝露量の推定法を検討する必要がある。したがって、今後は、パラメーターとして活用できる既存の日本独自データを調査及び米国EPAの研究報告の内容精査を実施し、本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定法を確立する。

ゴムチップ中多環芳香族炭化水素類 (PAHs) 濃度に基づく暫定リスク評価については、試験的に経皮曝露による各PAHの曝露量推定を行った。先行研究で得た各PAHの最大濃度を用いたが、体格が異なるノルウェーの大人の曝露シナリオ5に基づき推定したため、推定値はおそらく日本人の実際の曝露量とは異なることが予想される。ノルウェーの報告書によると、同国における研究ではPAHsの経皮曝露による推定曝露量は、曝露



シナリオ5に基づき生物利用率 $1 \times 10^{-6}\%$ として計算した結果、0.87 ng/kg BW/dayであったと報告されている。本研究で推定した各PAHの経皮曝露量と比較したとき、ピレン以外はノルウエーの推定曝露量を下回っていた。また、発がんリスクは、米国EPAが最近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 $1 \text{ (mg/kg/day)}^{-1}$ 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。今回対象とした各PAHの発がんリスク及び全PAHの発がんリスク合計は、 $10^{-5}$ 発がんリスクより十分低いことが確認できた。経口曝露によるPAHs混合物の発がんリスクに関するSchneiderら（2002）によると、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。また、IARCによる発がん性分類を比較したとき、ベンゾ[a]ピレンは今回対象としたPAHsの中で最も発がん性が強い。そのため、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、本研究結果ではベンゾ[a]ピレンと同じ発がん性の強さを想定した結果、十分に発がんリスクは低いことが確認されたので、本研究条件下では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。今回はPAHsの成人に対する経皮曝露という限られた条件下での曝露量推定及び発がんリスク評価であった。今後の研究ではその他の曝露経路及び対象とする物質を拡大して試験的に計算した上で、フィールド調査から得たデータを用いた本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定及びリスク評価を行うこととする。

## E．結論

本検討により、今後実施する人工芝ゴムチップ関連化学物質の曝露量推定及びリスク評価を実施するための環境を整えることができた。今後は、フィールド調査から得たデータを用いた本研究独自の曝露シナリオと各経路を想定した曝露量推定及びリスク評価を行う。

## F．健康危機情報

なし

## G．研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

## H．知的財産権の出願・登録状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

表1 発がん性の懸念あり 37 物質の許容値等

物質名	CAS No.	ACGIH TLV-TWA <sup>a</sup>	日本産業衛生学会 許容濃度等の勧告 (2017年度)		その他の情報源	
			許容濃度 <sup>b</sup> ppm	許容濃度 <sup>b</sup> mg/m <sup>3</sup>	経口	吸入
ヒ素	7440-38-2	0.01 mg/m <sup>3</sup>		3 µg/m <sup>3</sup>	0.0003 mg/kg/day	設定なし
鉛	7439-92-1	0.05 mg/m <sup>3</sup>	---	0.03	設定せず (ATSDR)	0.5 mg/m <sup>3</sup> (Air quality guideline, WHO, 2004)
ニッケル	7440-02-0	1.5 mg/m <sup>3</sup> (I)	---	1	0.02 mg/kg/day (RfD) "EPA (IRIS 2005)	0.0002 mg Ni/m <sup>3</sup> or 9x10 <sup>-5</sup> mg Ni/m <sup>3</sup> (MRL) ATSDR (2005)
アントラセン	120-12-7				0.3 mg/kg/day RfD EPA (IRIS 1994)	設定せず (EPA IRIS, 1990)
エチルベンゼン	100-41-4	20 ppm	50	217	ATSDR oral MRL of 0.4 mg/kg/day (MRL, intermediate-duration) ATSDR 0.1 mg/kg/day (RfD) EPA	2 ppm or 0.06 ppm (MRL, intermediate- or chronic-duration)  1 mg/m <sup>3</sup> (equivalent to 0.23 ppm), (RfC) EPA, 1991
ヘキサン <sup>1</sup>	110-54-3	50 ppm (176 mg/m <sup>3</sup> ) PEL-time-weighted average (TWA)	40	140	RfDを決めるための十分なデータなし(EPA IRIS, 2005)	0.6 ppm (MRL, Chronic-duration) 0.7 mg/m <sup>3</sup> (RfC) EPA (IRIS 2005)
ジクロロメタン	75-09-2	50 ppm	50 (100)	170 (340)	0.06 mg/kg/day (RfD, Chronic)	0.3 ppm (MRL, intermediate- and chronic-duration )
メチルイソブチルケトン	108-10-1	20 ppm	50	200	not applicable 発がん性については、ヒト及び動物試験の情報なし	3 mg/m <sup>3</sup> (RfC) (EPA IRIS, 2003)
スチレン <sup>1</sup>	100-42-5	20 ppm	20	85	0.2 mg/kg/day (RfD) EPA (IRIS 2009)	0.2 ppm (MRL, Chronic) ATSDR and EPA (根拠は異なる)
ジブチルヒドロキシトルエン	128-37-0	2 mg/m <sup>3</sup> (IFV)			0-0.3 mg/kg bw (ADI) JECFA)	
ベンツ[a]アントラセン	56-55-3	- (L)			0.2 mg/L (European standard for drinking water (WHO 1972) ただし、多環芳香族炭化水素類 (PAHs) として	0.2 mg/m <sup>3</sup> (PEL, TWA, Coal tar pitch volatiles-benzene solution fraction. OSHA 1993, ACGIH 1991.)ただし、多環芳香族炭化水素類として
ベンゾ[a]ピレン	50-32-8	- (L)			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ベンゾ[b]フルオランテン	205-99-2	- (L)			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ベンゾ[e]ピレン	192-97-2	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ベンゾ[ghi]ペリレン	191-24-2	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ベンゾ[k]フルオランテン	207-08-9	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
クリセン	216-01-9	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
フルオランテン	206-44-0	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
フルオレン	86-73-7	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ナフタレン	91-20-3	10 ppm			0.02 mg/kg/day (RfD) EPA	0.0007 ppm (3x10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup> ) (MRL, Chronic) ATSDR
フェナントレン	85-01-8	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
ピレン	129-00-0	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。
アニリン <sup>1</sup>	62-53-3	2 ppm	1	3.8		
N-ニトロソジフェニルアミン	86-30-6	情報なし				
イソホロン	78-59-1	TWA情報なし、 STEL C 5 ppm			0.15 mg/kg/day (RfD) EPA, 1988	4 ppm (Permissible exposure limit, OSHA 1989, 29 CFR 1910.1000) 4 ppm (Recommended exposure limit for occupational exposure as a TWA for up to 10-hour workshift, NIOSH 1978)

表1(つづき)

ビス(2-エチルヘキシル)フタレート 別称：フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) 別名：フタル酸ジオクチル* DOP* DEHP フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	117-81-7	5 mg/m3			An MRL of 0.06 mg/kg/day (MRL, Chronic) ATSDR 0.02 mg/kg/day(RfD) EPA	RfC not available (IRIS 2001)
カルバゾール	86-74-8	情報なし			発がんLOAEL 0.15% (最低用量) : マウス96週間発がん性試験 ラットを用いた反復経口投与毒性試験・生殖発生毒性併合試験：反復投与NOEL: 25 mg/kg BW/day	
2-メルカプトベンゾチアゾール	149-30-4	情報なし			情報なし	情報なし
ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(ジラム)	137-30-4	情報なし			0-0.003 bmg/kg bw/day (Group ADI for Ferbam and Ziram) JMPR	
6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン(エトキシキン)	91-53-2	情報なし			0-0.005 mg/kg bw/day (ADI) JMPR ADI 0.0083 mg/kg bw/day (ADI) 食品安全委員会	
p-キノンジオキシム	105-11-3	情報なし			情報なし	情報なし
カーボンブラック	1333-86-4	3 mg/m3 (I)	1 (吸入性粉塵)*	4 (総粉塵**, mg/m3)	情報なし	情報なし
ジフェニルアミン	122-39-4	10 mg/m3			情報なし	情報なし
エチレンチオウレア	96-45-7	情報なし			情報なし	情報なし
ベンゾ[c]フルオレン	205-12-9	情報なし			情報なし	情報なし
シクロペンタ[cd]ピレン	27208-37-3	情報なし			情報なし	情報なし
ベンゾ[j]フルオランテン	205-82-3	情報なし			ベンツ[a]アントラセンと同様。	ベンツ[a]アントラセンと同様。

< ACGIH 関連 >

a: TLV-TWA (Threshold Limit Values-Time-Weight Average): 1日8時間、週40時間の時間加重平均濃度

一般の人が有害ガスなどを含んだ環境の下で中程度の作業を1日8時間行い、かつ長時間継続しても健康に障害を及ぼさない程度の有害ガスの濃度限界。

- ・ STEL (Short-term exposure limit) : 短時間暴露限界。たとえ8時間 TWA が TLV-TWA 内であっても、1日の作業のどの時間においても、超えてはならない15分間 TWA として定義される。
- ・ IFV (Inhalable fraction and vapor) : 吸引性分画及び蒸気
- ・ PEL (Permissible exposure limit) : 許容暴露限度。1日8時間、週40時間の繰り返し労働において作業員に対し有害な影響を及ぼさない時間加重平均濃度。

(I) Inhalable fraction : 吸引性分画。直径 100 μm 以下の粉塵として。

(L) すべての経路からの暴露について、できる限り低いレベルになるようコントロールすべき物質

<日本産業衛生学会 許容濃度の勧告関連>

b: 労働者が1日8時間、週間40時間程度、肉体的に激しくない労働強度で有害物質に曝露される場合に、当該有害物質の平均曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんど全ての労働者に健康上の悪影響が見られないと判断される濃度。

1: ヘキサン、アニリン、スチレンは、経皮的に吸収される量が全身への健康影響または吸収量からみて無視できない程度に達することがあると考えられる物質。ただし、上記許容濃度は、経皮吸収がないことを前提として提案されている数値。

カッコ内数値：最大許容濃度（常時この濃度以下に保つこと）。\*：捕集率 R (dae)で捕集された粒子の質量濃度

\*\*：捕集器の入口における流速を 50 - 80 cm/sec として捕集した粉塵を総粉塵とする。

表2 拡散法による暴露量推定結果 (RIVM Report 2016-0184 より)

タイ ル中 濃度 (mg/ Kg)	年 齢	外部経皮曝露量 (EA <sub>ext dermal</sub> , mg)			経皮慢性 (内部) 用量 (mg/kg 体重/日)			経口慢性 (内部) 用 量 (mg/kg 体重/日)	総慢性 (内部) 用 量 (mg/kg 体重/日)
		手	脚	足	手	脚	足		
0.8	2	5.6 × 10 <sup>-6</sup>	2.9 × 10 <sup>-5</sup>	3.1 × 10 <sup>-5</sup>	6.5 × 10 <sup>-8</sup>	8.4 × 10 <sup>-8</sup>	8.9 × 10 <sup>-8</sup>	4.8 × 10 <sup>-8</sup>	2.9 × 10 <sup>-7</sup>
	3 ~ 6	6.8 × 10 <sup>-6</sup>	3.5 × 10 <sup>-5</sup>	3.7 × 10 <sup>-5</sup>	6.2 × 10 <sup>-8</sup>	8.1 × 10 <sup>-8</sup>	8.6 × 10 <sup>-8</sup>	4.6 × 10 <sup>-8</sup>	2.8 × 10 <sup>-7</sup>
	6 ~ 11	9.2 × 10 <sup>-6</sup>	5.1 × 10 <sup>-5</sup>	5.3 × 10 <sup>-5</sup>	5.4 × 10 <sup>-8</sup>	7.6 × 10 <sup>-8</sup>	7.8 × 10 <sup>-8</sup>	0	2.1 × 10 <sup>-7</sup>
	11 ~ 13	1.3 × 10 <sup>-5</sup>	8.4 × 10 <sup>-5</sup>	8.2 × 10 <sup>-5</sup>	4.1 × 10 <sup>-8</sup>	6.8 × 10 <sup>-8</sup>	6.6 × 10 <sup>-8</sup>	0	1.7 × 10 <sup>-7</sup>
	2 ~ 13								2.3 × 10 <sup>-7a</sup>
4	2	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	1.4 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-4</sup>	3.2 × 10 <sup>-7</sup>	4.2 × 10 <sup>-7</sup>	4.4 × 10 <sup>-7</sup>	2.4 × 10 <sup>-7</sup>	1.4 × 10 <sup>-6</sup>
	3 ~ 6	3.4 × 10 <sup>-5</sup>	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	3.1 × 10 <sup>-7</sup>	4.1 × 10 <sup>-7</sup>	4.2 × 10 <sup>-7</sup>	2.3 × 10 <sup>-7</sup>	1.4 × 10 <sup>-6</sup>
	6 ~ 11	4.6 × 10 <sup>-5</sup>	2.6 × 10 <sup>-4</sup>	2.6 × 10 <sup>-4</sup>	2.7 × 10 <sup>-7</sup>	3.8 × 10 <sup>-7</sup>	3.8 × 10 <sup>-7</sup>	0	1.0 × 10 <sup>-6</sup>
	11 ~ 13	6.4 × 10 <sup>-5</sup>	4.2 × 10 <sup>-4</sup>	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	2.0 × 10 <sup>-7</sup>	3.4 × 10 <sup>-7</sup>	3.2 × 10 <sup>-7</sup>	0	8.7 × 10 <sup>-7</sup>
	2 ~ 13								1.1 × 10 <sup>-6a</sup>
8	2	5.6 × 10 <sup>-5</sup>	2.9 × 10 <sup>-4</sup>	3.1 × 10 <sup>-4</sup>	6.5 × 10 <sup>-7</sup>	8.4 × 10 <sup>-7</sup>	8.9 × 10 <sup>-7</sup>	4.8 × 10 <sup>-7</sup>	2.9 × 10 <sup>-6</sup>
	3 ~ 6	6.8 × 10 <sup>-5</sup>	3.5 × 10 <sup>-4</sup>	3.7 × 10 <sup>-4</sup>	6.2 × 10 <sup>-7</sup>	8.1 × 10 <sup>-7</sup>	8.6 × 10 <sup>-7</sup>	4.6 × 10 <sup>-7</sup>	2.8 × 10 <sup>-6</sup>
	6 ~ 11	9.2 × 10 <sup>-5</sup>	5.1 × 10 <sup>-4</sup>	5.3 × 10 <sup>-4</sup>	5.4 × 10 <sup>-7</sup>	7.6 × 10 <sup>-7</sup>	7.8 × 10 <sup>-7</sup>	0	2.1 × 10 <sup>-6</sup>
	11 ~ 13	1.3 × 10 <sup>-4</sup>	8.4 × 10 <sup>-4</sup>	8.2 × 10 <sup>-4</sup>	4.1 × 10 <sup>-7</sup>	6.8 × 10 <sup>-7</sup>	6.6 × 10 <sup>-7</sup>	0	1.7 × 10 <sup>-6</sup>
	2 ~ 13								2.3 × 10 <sup>-6a</sup>

a 年齢加重平均

表3 年齢層及び暴露経路毎の暴露シナリオ（ノルウェー報告書(2016)より）

	活動内容	室内でトレーニング 及び試合をする	室内でトレーニング 及び試合をする	室内でトレーニング 及び試合をする	室内でトレーニング 及び試合をする	トーナメントで試合を する
	評価対象	大人	ジュニア	年長の子供	子供a	子供b
評価シナリオ番号	吸入	1	2	3	4a	4b
	経皮	5	6	7	8a	8b
	経口	-	-	-	9a	9b
体重	kg	70	65	50	30	30
トレーニング / 試合中吸入量	m <sup>3</sup> /時	6.0	4.8	3.6	1.8	1.8
軽い運動中吸入量	m <sup>3</sup> /時	-	-	-	-	0.8
1回のトレーニング 時間	時間	4.0	2.0	2.5	2.5	-
トレーニング 回数	/週	5	7	4	4	-
トレーニング 時間	週	20	14	10	10	-
軽い運動の時間	時間	-	-	-	-	17
1回の試合時間	時間	6	2	2	2	1
試合回数	/週	1	0.5	1	1	7*
試合時間	/週	6	1	2	2	-
曝露事象発生期間	月	6	-	6	6	-
トーナメントの試合時間	時間	-	-	-	-	7
年間トーナメント数	回/年	-	-	-	-	2
トーナメントの期間	日	-	-	-	-	2.5
曝露皮膚面積	cm <sup>2</sup>	7100	6600	5100	3000	3000
トレーニング / 試合中の飲込量	g	-	-	-	1	1
経口吸収率	%	-	-	-	100	100
* トーナメントにおける試合数						

表4 PAHsのゴムチップ中濃度に基づいた経皮曝露量推定及び発がんリスク

化合物名	H28 研究成果 検出濃度の 最大値 (mg/g)	粒状ゴム 1gあたりの 溶出量 (ng/g) (最大溶出係数 0.06%として)	化学物質の 経皮曝露量 (ng/kg/day)	EPAの年齢を 考慮した 発がんリスク	IARC 発がん 性分類
Naphthalene	6.95	4.2	0.36	$5.2 \times 10^{-8}$	2B
Fluorene	0.705	0.4	0.04	$0.5 \times 10^{-8}$	3
Phenanthrene	4.5	2.7	0.23	$3.3 \times 10^{-8}$	3
Anthracene	0.661	0.4	0.03	$0.5 \times 10^{-8}$	3
Fluoranthene	12	7.2	0.63	$9.0 \times 10^{-8}$	3
Pyrene	37.4	22.4	1.95	$2.8 \times 10^{-7}$	3
Benzo[c]fluorene	0.297	0.2	0.02	$0.2 \times 10^{-8}$	3
Benzo[a]anthracene	2.23	1.3	0.12	$1.7 \times 10^{-8}$	2B
Cyclopenta[cd]pyrene	6.19	3.7	0.32	$4.6 \times 10^{-8}$	2A
Chrysene	3.13	1.9	0.16	$2.3 \times 10^{-8}$	2B
Benzo[b]fluoranthene	1.52	0.9	0.08	$1.1 \times 10^{-8}$	2B
Benzo[k]fluoranthene	0.578	0.3	0.03	$0.4 \times 10^{-8}$	2B
Benzo[j]fluoranthene	0.583	0.3	0.03	$0.4 \times 10^{-8}$	2B
Benzo[e]pyrene	4.6	2.8	0.24	$3.4 \times 10^{-8}$	3
<b>Benzo[a]pyrene</b>	2.84	1.7	0.15	$2.1 \times 10^{-8}$	1
Benzo[ghi]perylene	9.6	5.8	0.50	$7.1 \times 10^{-8}$	3
<b>発がんリスク合計</b>				$7.0 \times 10^{-7}$	

別紙4

研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
なし					