

# 詳細リスク評価書：短鎖塩素化パラフィン

独立行政法人 産業技術総合研究所  
化学物質リスク管理研究センター  
中西 準子・恒見 清孝

## 1. 短鎖塩素化パラフィンのリスク評価書の背景

短鎖塩素化パラフィンは難燃性，可塑性，金属加工の潤滑性，疎水性などを有することから，様々な用途に使用されている難分解性で高生物濃縮性の物質である．欧州連合（EU）では，リスク評価（EU 1999）の結果，水系への排出に伴う生態系へのリスクが懸念され，2004年に金属加工用途と皮革産業用途において短鎖塩素化パラフィンの使用が禁止されている．また，アメリカでも局所域の水生生物への有害影響を懸念して，毒性評価とともに河川濃度調査を行った結果をもとに，1995年から短鎖塩素化パラフィンを Toxic Release Inventory（TRI）のリストに追加して，事業者には排出移動量の報告を義務付けている．

一方，日本国内ではこれまで規制はなく，PRTRの物質リストにも登録されていない．しかし，短鎖塩素化パラフィンを含む金属加工が，リサイクルが難しいこと，焼却によるダイオキシン発生の懸念から，塩素化パラフィンなどを含んだ塩素系金属加工油剤の自主削減が進みつつある．

2003年の化審法改正に伴い，短鎖塩素化パラフィンは難分解性で，かつ魚類への濃縮倍率が5,000倍以上と生物濃縮性が高かったことから（化学物質審議会 2004），2005年2月に第一種監視化学物質に指定された．そのため，今後は，事業者から届け出られた製造，輸入または使用の実態に関する情報に基づき，国が一定の暴露評価を行った上で，必要に応じて人や高次捕食動物への長期毒性に係る予備的な毒性評価を実施し，リスク評価が行われることになる．

したがって，この時点で短鎖塩素化パラフィンの詳細リスク評価を行ったことは，第一種監視化学物質に指定された25の化学物質（2006年1月現在）のリスク評価が今後実施される上で，非常に意義が大きい．

## 2. 暴露評価

### 2.1 暴露評価の構造

短鎖塩素化パラフィンに関する生産量，排出量や環境中濃度に関する情報は極めて少なく，排出量の大きい事業所を特定することも，環境中濃度の高い地点を特定することもできない状況であった．そこで，モデル推論の手法を援用して空間スケール毎に暴露状況を概観的に把握し，使用量の多い地域や事業所周辺の局所において，リスクを懸念する必要があるのかどうかについて検討することが重要であった．そこで，図1のように暴露評価の各段階で様々な推論を用いて暴露評価を実施した．詳細について以下に示す．

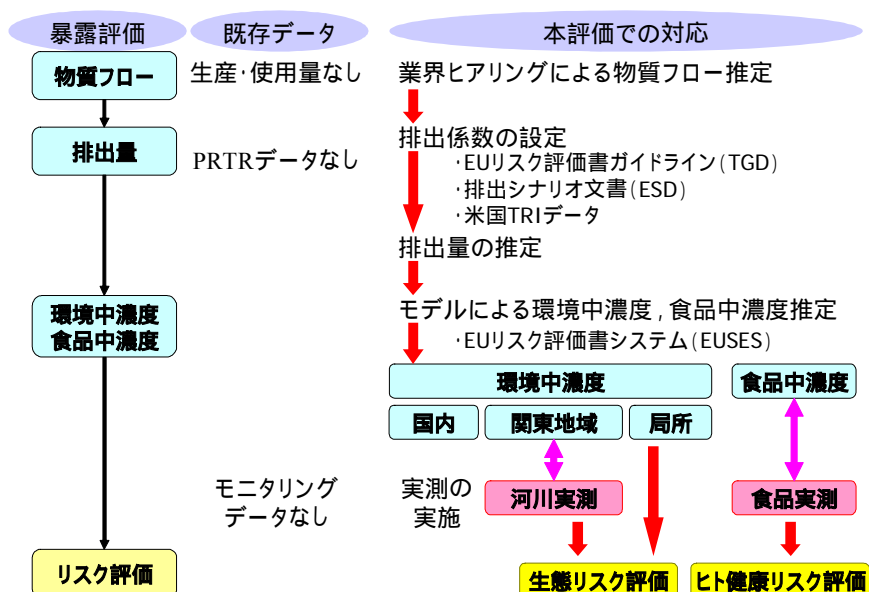


図1 短鎖塩素化パラフィンのリスク評価における暴露評価の構造

## 2.2 ライフサイクルに沿った生産・製造量と排出量の推定

まず、短鎖塩素化パラフィンの生産量や使用量について統計データは存在しないので、業界へのヒアリング調査をもとに、短鎖塩素化パラフィンの2001年度の物質フローを推定した。ただし、短鎖塩素化パラフィンには多岐に亘る用途があり、用途別の使用量を具体的に把握することができなかった。そこで、金属加工油剤の添加剤としての用途として約240 t/年、難燃剤、可塑剤などのその他の用途として約262 t/年と大きく二分して推定した。

次に、EUのリスク評価書ガイドライン（EU-TGD 1996）などの排出係数、米国環境保護庁のTRIの排出量データなどを参考にして、各ライフステージからの排出量を推定した。その結果、図2に示すように、金属加工油剤の使用段階からの大気、水系への排出が19.2 t/年、12.0 t/年ともっとも大きく、主要な発生源と想定された。また、2001年までに出荷された製品中に含有する短鎖塩素化パラフィンの蓄積量をもとに推定した製品の使用段階での水系への排出量が4.3 t/年と次に大きい状況であったが、排出係数をワーストケースで与えていて、実際には排出量が小さい可能性があり、かつ多数分散型の発生源のため局所に与える影響は少ないことから、全国あるいは関東地域を空間範囲としたリスク評価で影響の大きさを検討すればよいと判断した。

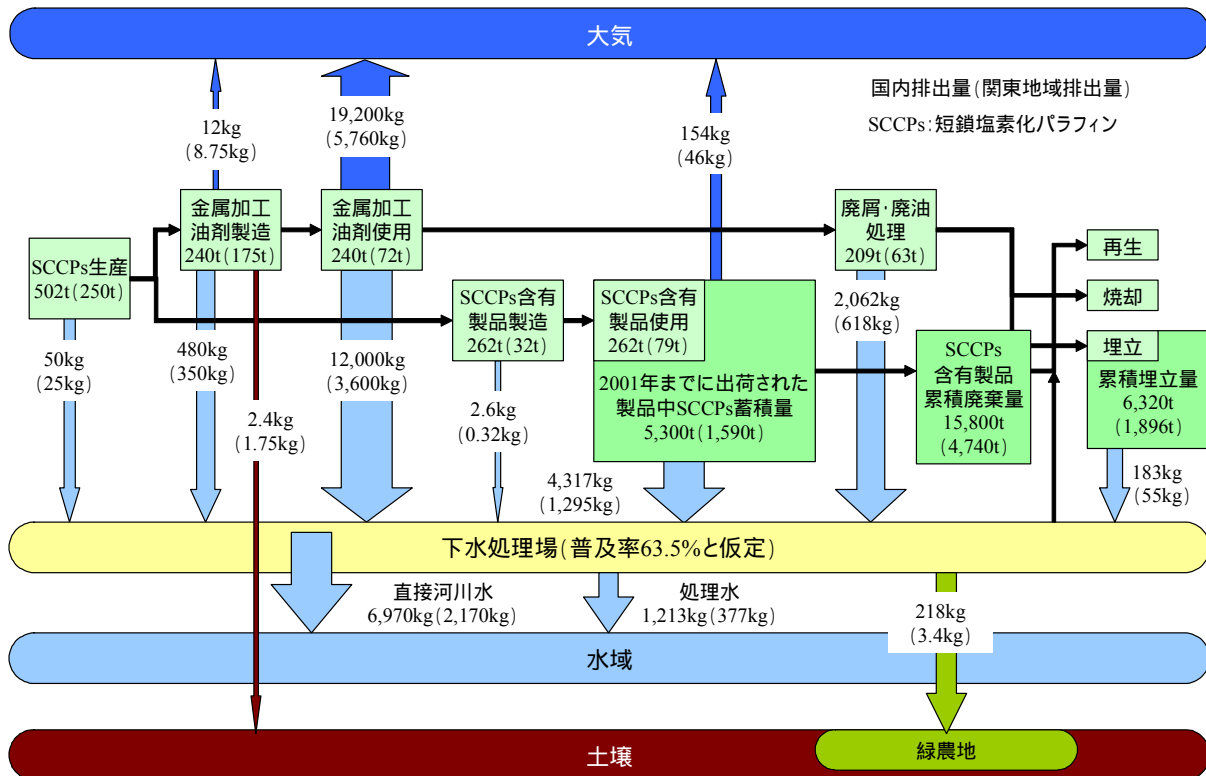


図2 2001年における短鎖塩素化パラフィンのフローと環境中への排出

## 2.3 多媒体モデルを援用した暴露評価

推定した排出量をもとに、EUのリスク評価システム、European Union System for the Evaluation of Substances (EUSES) を使用して、日本国内、関東地域、局所の3つの空間スケールでの環境中濃度と食品中濃度を推定した。環境中濃度の推定結果を表1と表2に示す。金属加工油剤の使用段階で水中濃度および底質中濃度が極めて高く、金属加工事業所から下水処理場を経て水系に排出される経路が主要な経路であることが想定され、事業所周辺の局所でのリスク評価が必要と解釈した。

表1 モデルにより算出した環境中の短鎖塩素化パラフィン濃度

項目	単位	関東地域	日本全国
大気中濃度	ng/m <sup>3</sup>	0.430	0.180
水中濃度	μg/L	0.0375	0.0125
底質中濃度	mg/kg-wet	0.286	0.0959
土壌中濃度	mg/kg-wet	0.150	0.0627
農業土壌中濃度	mg/kg-wet	0.151	0.0790

表2 モデルにより算出した発生源近傍での短鎖塩素化パラフィン濃度

項目	単位	短鎖塩素化パラフィン生産	金属加工油剤製造	金属加工油剤使用	短鎖塩素化パラフィン含有製品の製造
水中濃度	μg/L	0.0567	0.126	0.492 (0.265 ~ 0.947)	0.0375 (0.0375 ~ 0.0375)
底質中濃度	mg/kg-wet	0.246	0.629	2.56 (1.36 ~ 4.96)	0.163 (0.163 ~ 0.163)

( ) は短鎖塩素化パラフィン使用量を中央値の2分の1から2倍までの幅を持たせた場合の濃度範囲

一方、短鎖塩素化パラフィンの実測データがほとんどないために、河川水質、底質および下水処理場の環境モニタリングを実施し、かつマーケットバスケット法による食品中濃度を調査した。その実測値をモデル算定結果と比較した結果を表3と表4に示す。

この結果、河川水質と底質の濃度については、モデル推定値はモニタリングデータの90%信頼区間に入っており、モデル推定値は妥当と解釈できた。また、下水処理場の流入水と放流水濃度および水系への排出係数についても、モデル推定値がモニタリングデータの平均に近く、モデル推定値は妥当と解釈できた。したがって、モデルで算出した環境中濃度は妥当と判断した。

一方、食品中濃度についてはモデルの構造上の特性による影響で、モデル算出結果は必ずしも実測値を反映しておらず、モデルの推定濃度の妥当性が確認できなかった。したがって、環境中濃度については、モニタリングデータを実際の状況を現すものとしてリスク評価に使用し、モニタリングデータの無い場合はモデルの推定結果をリスク評価に適用することとした。また、食品中濃度についてはマーケットバスケット法による分析結果をもとにヒト1日摂取量を推定した。その結果、1歳女性の摂取量95パーセンタイル0.68 μg/kg/日、出産適齢期女性25歳の摂取量95パーセンタイル0.223 μg/kg/日を求めた。

表3 環境モニタリングデータとモデル推定値の比較

	環境モニタリングデータ	モデル推定値
河川水中濃度	0.020, 0.031 (平均 0.0255) μg/L 90%信頼区間: 0.0051 ~ 0.12 μg/L	0.0378 μg/L
河川底質中濃度	0.1966, 0.2111, 0.3847, 0.4844 (平均 0.319) μg/kg-wet 90%信頼区間: 0.060 ~ 1.48 μg/kg-wet	0.289 μg/kg-wet
下水処理場流入水	0.22, 0.26, 0.36 (平均 0.28) μg/L	0.735 μg/L
下水処理場放流水	0.026, 0.035, 0.016 (平均 0.026) μg/L	0.074 μg/L
下水処理場からの水系排出係数	11.8, 13.5, 4.4 (平均 9.9) %	11.2%

表4 食品モニタリングによる短鎖塩素化パラフィン濃度とモデル推定値の比較

項目	マーケットバスケット法による分析データ	モデル推定濃度
豆類, 緑黄色野菜など	1.7 μg/kg	2.06 μg/kg
種実, いも類	1.4 μg/kg	738 μg/kg
肉類	7.0 μg/kg	13.4 μg/kg
乳類	0.75 μg/kg	4.23 μg/kg
魚類	16 μg/kg-wet	221 μg/kg-wet

### 3. 有害性評価

#### 3.1 種の感受性分布を用いた生態毒性のスクリーニングレベル導出

一般的に、最も感受性の高い生物種の無影響濃度 (NOEC) を生態リスク評価に使用するが、この方法は生物種の個体レベルでの評価であり、多くの場合は安全側に過大に偏る懸念がある。

一方、化学物質などのストレス要因に対する生物種の感受性の違いを統計学的に表現したものが種の感受性分布である。この方法は、感受性の異なる複数の種の毒性データを扱うことで、個体群のスクリーニング評価に有効であり、また、ある割合以上の種を守るための水質の基準を設けることができることから、結果を政策の意思決定に反映させることが可能である。

そこで、短鎖塩素化パラフィンに関する複数の生物種の NOEC をもとに、図3のように、種の感受性分布から水生生物種の5%が影響を受ける濃度 (HC<sub>5</sub>) 2.9 μg/L を、水生生物のスクリーニング評価の基準とした。また、平衡分配法によって底生生物の HC<sub>5</sub> として 11 mg/kg-wet、土壌生息生物の HC<sub>5</sub> として 10 mg/kg-wet を設定した。

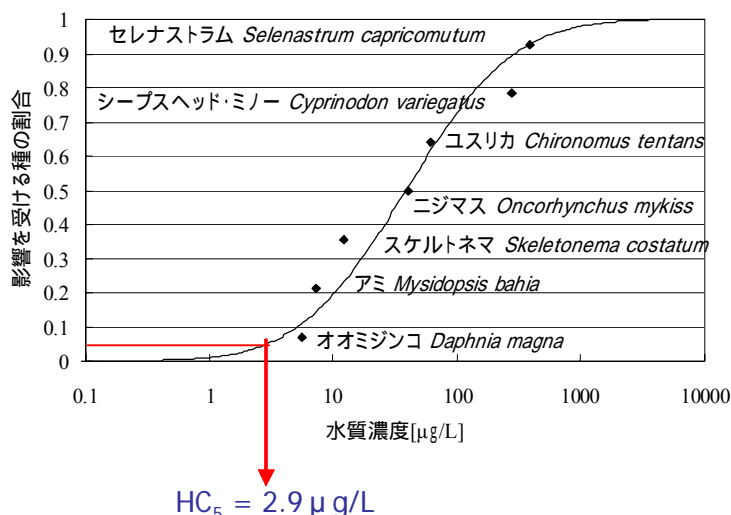


図3 水生生物種の感受性分布によるスクリーニング基準 (HC<sub>5</sub>) の導出

### 3.2 ヒト健康毒性のエンドポイントの選択

EHC 評価書 (WHO/IPCS 1996) では、肝臓、甲状腺や腎臓に対する毒性がエンドポイントとして採用されていたが、肝臓および甲状腺への影響については、げっ歯類に特有でヒト健康には影響がないとした EU リスク評価書と同じ立場をとった。

一方、腎臓に対する毒性については、雄ラット特有の  $\alpha_2u$  グロブリンの存在が確認できていないことを理由に、EU リスク評価書は腎臓影響をエンドポイントとして採用している。しかし、雌ラットには発現しておらず、雄ラットに限られた変化であることを理由に、腎臓影響が雄ラット特有の  $\alpha_2u$  グロブリン腎症と判断することは妥当であると解釈し、ヒト健康影響にはあてはまらないと本評価書では判断した。よって、雌ラットの尿細管色素沈着をエンドポイントとする無毒性量 (NOAEL) として 100 mg/kg/日 (Serrone et al. 1987) を導出した。

また、発がん性に関しては、雄ラットで観察された腎尿管腺腫に対して、この変化を  $\alpha_2u$  グロブリン腎症と判断することは妥当であると解釈して、短鎖塩素化パラフィンが発がん性を有する可能性は低いと判断した。生殖毒性に関しては、EU リスク評価書と同様に、ラットにおける発生影響の NOAEL として 500 mg/kg/日 (Serrone et al. 1987) を導出した。

### 4. 生態リスクとヒト健康リスクの判定

生態リスク評価については、暴露評価で求めた環境中濃度の実測値またはモデル推定値を HC<sub>5</sub> と比較して生態リスクのスクリーニング判定を行った。その結果、図 4 と図 5 に示すように、ライフサイクルのすべての段階で環境中濃度が HC<sub>5</sub> より小さく、生態リスクを懸念する必要性は低いと判断した。

一方、ヒト健康リスク評価については、ヒト一日摂取量と NOAEL から暴露マージン (MOE) を算出し、不確実性係数を考慮した結果、表 5 に示すように MOE は十分に大きく、環境中からの暴露によるヒト健康リスクを懸念する必要性はないことが明らかとなった。

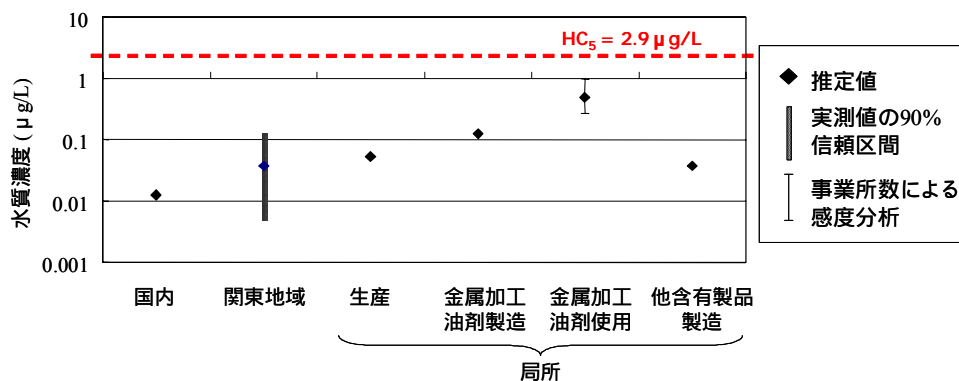


図4 水生生物の生態リスクのスクリーニング評価

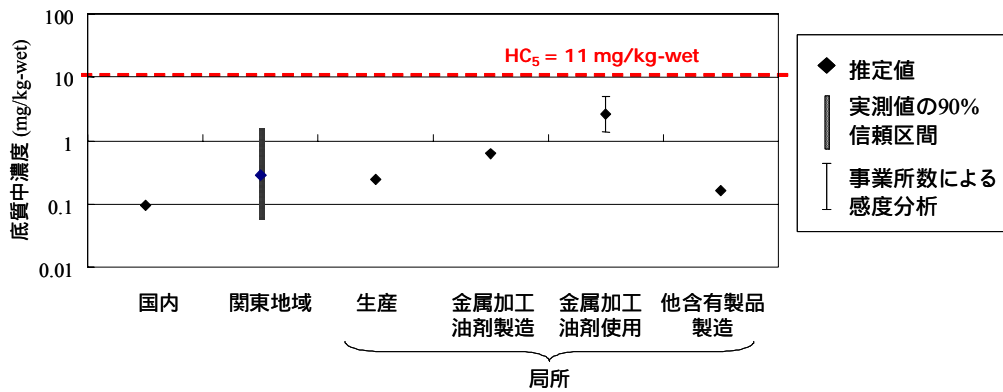


図5 底生生物の生態リスクのスクリーニング評価

表5 ヒト健康に関するリスク判定

エンドポイント	NOAEL	不確実性係数	ヒト摂取量	MOE
尿細管色素沈着	100 mg/kg/日 (雌ラット)	1,000 (短期間試験×種間差×個人差)	0.68 μg/kg/日 (1歳女性 95パーセンタイル)	$1.5 \times 10^5$
発生影響	500 mg/kg/日 (雌ラット)	100 (種間差×個人差)	0.223 μg/kg/日 (出産適齢期女性 25歳 95パーセンタイル)	$2.2 \times 10^6$

### 5. リスク削減対策と経済評価

今後、主要発生源である金属加工事業所の水系への暴露状況を監視していく必要があることから、企業の自主管理の段階的な手順を図6のように提案した。

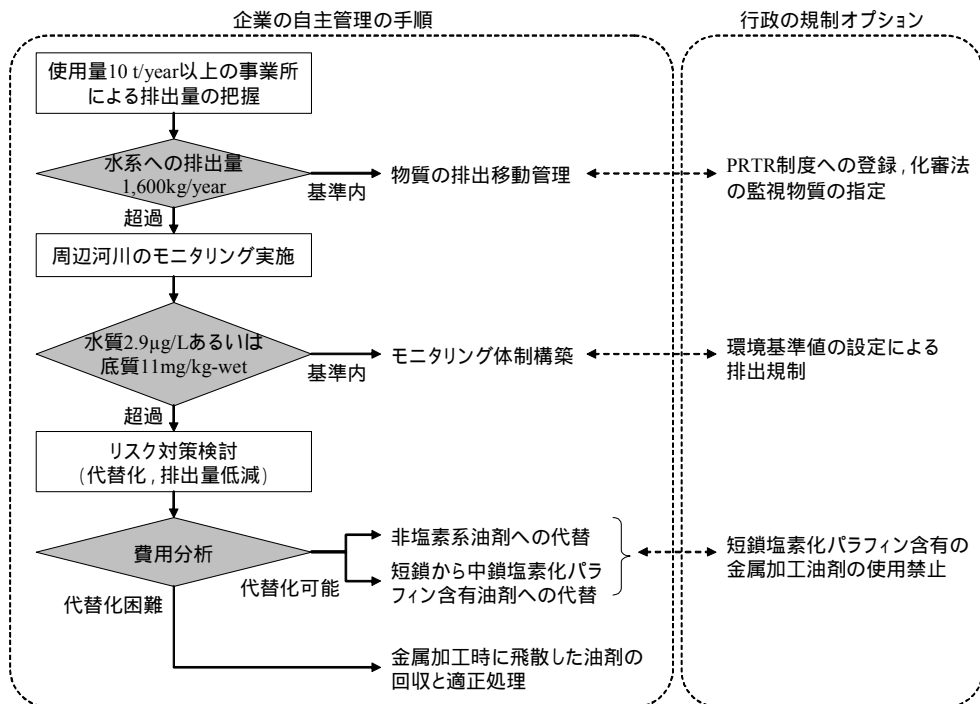


図6 企業の自主管理手順と行政の規制オプション

その上で、事業所の油剤代替に伴う費用とPRTRへの登録による費用の分析を行った。その結果、周辺河川濃度がHC<sub>5</sub>を超過する可能性がある短鎖塩素化パラフィンの使用量10t/年の事業所を対象に、中鎖塩素化パラフィンへの代替に4.8~8.7百万円/年、非塩素系への代替に8.7~12.6百万円/年の追加費用がかかると推定した(図7参照)。特に難加工工程をもつ事業所は費用大のため物質代替が困難な状況であり、まず排出削減を図ることが実現可能な方策であることを示した。

また、PRTRへの登録により行政に3.4百万円/年の追加費用が見込まれたが、企業や行政のリスクマネジメントの進展が期待されることから効果は大きい。しかし、短鎖塩素化パラフィンが第一種監視化



学物質に指定された現在，PRTR の指定化学物質リストに短鎖塩素化パラフィンに登録することの是非は将来検討すべき課題である．

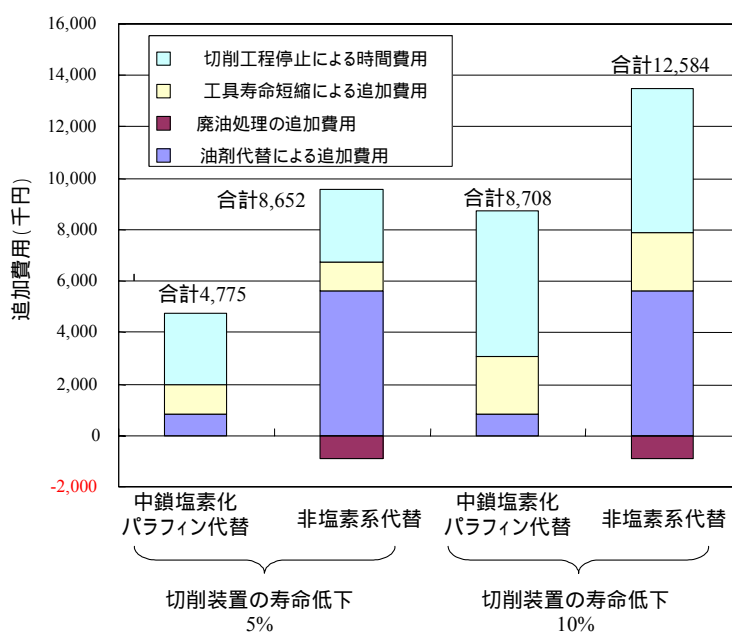


図7 金属加工油剤に含有する短鎖塩素化パラフィン 10t の代替ケースの費用分析結果

## 6. 結論

現状では，短鎖塩素化パラフィンは大部分の地域や局所において懸念されるリスクレベルではない。ただし，短鎖塩素化パラフィンを含む金属加工油剤を使用する事業所から下水処理場を経て周辺の河川に排出される経路が暴露の主要な経路と特定されたことから，さらに暴露状況を監視していく必要がある。

第一種監視化学物質は，長期毒性の判定がなされていないことから，現状では早急な使用禁止ではなく，適切なリスク管理のもとで使用されることが望ましい。このような物質群については，上記に示した様々な解析手法を用いて，情報の不足を補いながらリスク評価を実施して，適切なリスク管理レベルを設定することが重要となる。今後，第一種監視化学物質に指定された 25 の化学物質については，生産・使用実績の報告が企業に義務付けられるため，以上に示した解析よりも精度の高い暴露解析を実施することが可能となる。そして，リスクが懸念される地域や局所を特定して，地域によって重要な生物種の保全も考慮した，より詳細なリスク評価が期待される。

そして，短鎖塩素化パラフィンのようにデータが少なく，暴露状況の全体像を把握することが困難な物質については，モデル推論を援用してリスク評価を実施し，リスクマネジメントの方針を示すといった本評価のような手順が有効である。そして，この手順は新規物質によるリスク事前対応にも適用することが可能であると想定される。

## 参考文献

中西準子, 恒見清孝 (2005) 詳細リスク評価書シリーズ 5 短鎖塩素化パラフィン, NEDO 技術開発機構・産総研化学物質リスク管理研究センター共編, 丸善

## 主な引用文献

化学物質審議会 (2004). 第 34 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会資料.

EU (1999). European Risk Assessment Report, Alkanes, C<sub>10-13</sub>, Chloro-, European Union.

EU-TGD (1996). Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances.

Serrone DM, Birtley RDN, Weigand W, and Millischer R (1987). Summaries of toxicological data. Toxicology of chlorinated paraffins, *Food and Chemical Toxicology*, 25(7): 553-562.

WHO/IPCS (1996). Environmental Health Criteria 181: Chlorinated Paraffins, Geneva, World Health Organization/ International Programme on Chemical Safety.