

1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロドデカンのリスク評価

目次

1	概要	3
2	対象化学物質の性状等	4
2.1	対象物質.....	4
2.2	リスク評価に用いた有害性情報.....	4
2.3	物理化学的性状等.....	4
3	製造数量等の届出情報に基づくリスク評価	5
3.1	高次捕食動物（水域生態系）の暴露シナリオ	5
3.2	暴露評価のモデル推計式.....	5
3.3	排出量の推計結果.....	6
3.4	環境中濃度のモデル推計結果.....	7
3.5	モデル推計濃度に基づくリスク評価結果.....	7
3.6	まとめ	8
4	環境モニタリング情報を用いたリスク評価	9
4.1	環境省による環境モニタリング調査結果を用いたリスク評価.....	9
4.2	環境省による有害化学物質の環境残留実態把握調査結果を用いたリスク評価.....	10
4.3	まとめ	11
5	結論	12
6	参考資料.....	12

1 概要

水域生態系の高次捕食動物(魚食性の鳥類を想定)に対するリスク評価を行った。暴露評価は、化審法の製造数量等の届出情報に基づく場合と環境モニタリング情報に基づく場合の2通りで行った。有害性情報には、ウズラの6週間の混餌投与試験におけるNOEC 5 ppm(若鳥の育成率の低下等)を用いた。このNOECを不確実係数積30(長期毒性試験の種差と実験室データから野外への外挿を考慮)で除してPNECを0.17mg/kg-foodとした。

化審法の製造数量等の届出情報を用いたリスク評価は、排出量の推計、暴露濃度(餌である魚介類中濃度)の推計、リスク評価の順に以下のように行った。第一種監視化学物質の届出情報である製造数量及び都道府県別・用途別出荷数量と、経済産業省の調査結果に基づき、製造段階と出荷先における用途別の排出源の数と取扱量を設定し、それぞれに対応する排出係数を乗じることにより、排出源ごとの水域への排出量を推計した。HBCDの出荷用途は「樹脂用難燃剤」と「繊維用難燃剤」が主であり、それらの出荷先を中心に2009年度の届出情報からは77箇所の排出源が設定され、水域への排出量は合計で約19トンと推計された。次に、排出源周辺における水域生態系の高次捕食動物の暴露シナリオと、それに沿ったモデル推計式を設定した。暴露シナリオは、排出源からHBCDが河川へ排出され、魚介類に濃縮し、魚食性の鳥類が排出源周辺の魚介類と一般環境の魚介類を1:1で採餌する等といったものである。排出源ごとに、推計した水域への排出量と物理化学的性状等の情報をモデル推計式に入力して暴露濃度(餌である魚介類中濃度)を推計した。リスク評価は、排出源ごとに、PNECと推計した暴露濃度(餌である魚介類中濃度)とを比較することで行った。暴露濃度(餌である魚介類中濃度)をPNECで除した値HQが1以上の場合をリスク懸念ありとした。その結果、繊維用難燃剤の出荷先の排出源においてリスク懸念の箇所が複数みられた。

環境モニタリング情報を用いたリスク評価には、環境省によるエコ調査の結果と、有害化学物質の環境残留実態把握調査の結果を利用した。前者は一般環境(特定の排出源の影響を受けない地域)の暴露状況を反映しているものとみなし、後者はHBCDの使用実態のある地域の暴露状況を反映しているものとみなした。これらの魚介類中濃度を用いて、PNECと比較してリスク評価を行った。その結果、一般環境ではリスク懸念のおそれのないレベルであったが、使用実態のある地域では1地点でリスク懸念の箇所がみられた。

以上を総合し、HBCDは繊維用難燃剤用途で使用されている地域では、魚介類を介した暴露経路を通じて水域生態系の高次捕食動物の生息に悪影響を及ぼす可能性が示唆されるが、ウズラの6週繁殖試験結果に基づくリスク評価結果であることを留意する必要がある。

2 対象化学物質の性状等

2.1 対象物質

HBCD には 16 の立体異性体があり、その内訳は 4 のジアステレオマー及び 12 の光学異性体である。工業グレードの HBCD は α 体、 β 体及び γ 体の 3 種類の異性体混合物である。HBCD は難分解性であり、分解生成物を生じない。

2.2 リスク評価に用いた有害性情報

リスク評価に用いた有害性情報は以下の通りである。

リスク評価に用いた有害性情報

有害性データ	不確実係数種 (UFs)	PNEC (NOEC/UFs)	備考
NOEC 5ppm (ウズラへの 6 週混餌投与(0, 5, 15, 45, 125ppm) による繁殖照明条件下 6 週間投与試験で、投与 3, 5, 6 週の親鳥の繁殖能指数の低下と投与 3~5 週以降の若鳥の死亡及びそれに伴う育成率の低下の NOEC 5ppm より。財団法人畜産生物科学安全研究所, 2009)	30 鳥類の長期毒性試験結果の NOEC に対する Assessment Factors 30 (種差と実験室データから野外への外挿)	0.17 mg/kg 餌	Assessment Factors 30 は EU のリスク評価技術ガイダンス Secondary Poisoning に基づく

なお、ウズラへの 6 週鳥類繁殖毒性試験は長期毒性に係る予備的な毒性の試験方法として検討され、HBCD について試験が行われたが、確立された試験方法ではなく、20 週鳥類繁殖毒性試験の結果と異なる可能性があるとする。

2.3 物理化学的性状等

水溶解度及び 1-オクタノール/水分係数の値は欧州化学品局による HBCD のリスク評価書から引用した。

魚への生物濃縮係数 (BCF) は、化審法の濃縮度試験の結果から求めた定常状態の値 (BCF_{ss}) を用いた。BCF_{ss} は 2 通りの濃度区ごとに定常状態の濃縮倍率 (試験期間の後半 3 回の濃縮倍率) の平均値を算出し、そのうちの大きい方の数値として求めるもので、ここでは第 2 濃度区の 10、12 及び 14 週の平均値である。

モデル推計に関連する物理化学的性状等一覧

項目	値	単位	備考
水溶解度 (20)	0.066	mg/L	α 体、 β 体及び γ 体の水溶解度の和*
1-オクタノール/水分係数 (対数値) (25)	5.625	-	工業グレードの製品 (α : β : γ = 6:8.5:79.1) の値
魚への生物濃縮係数	13050	L/kg	α 体と推定
	6478		β 体と推定
	1695		γ 体と推定

* α 体、 β 体及び γ 体それぞれの水溶解度: 0.0488mg/L, 0.0147mg/L 及び 0.0021mg/L

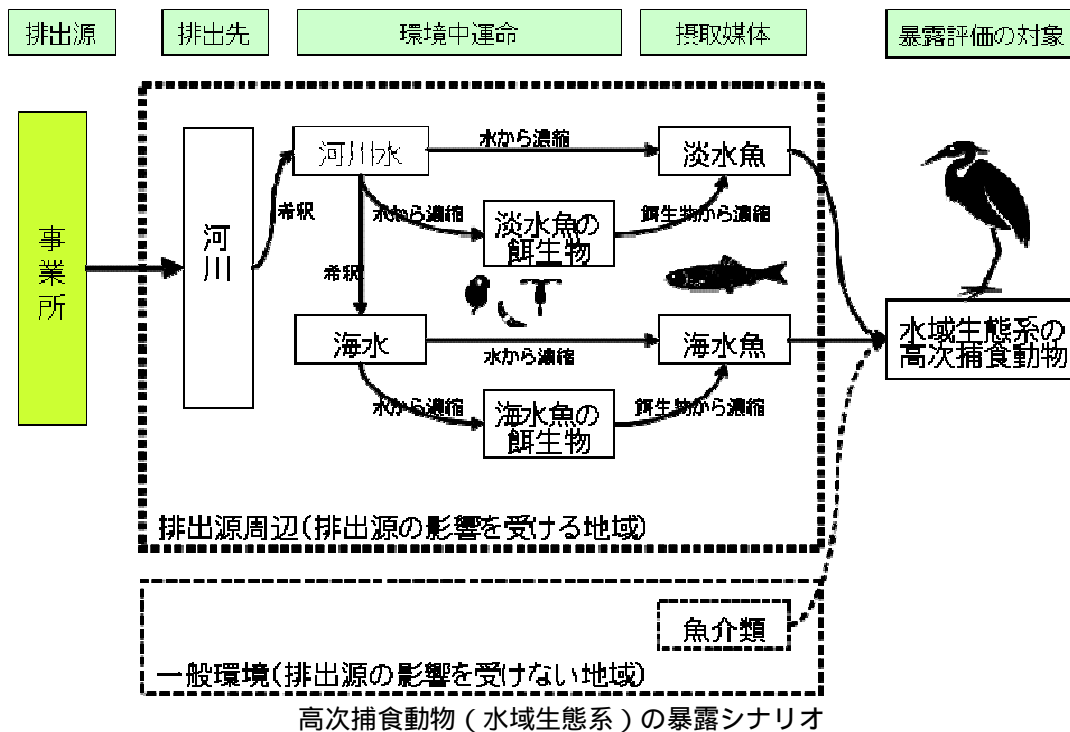
3 製造数量等の届出情報に基づくリスク評価

第一種監視化学物質としての化審法の届出情報である製造数量等に基づき排出量を推計し、それを基に環境中濃度及び高次捕食動物（水域生態系）の暴露濃度を数理モデルで推計し、リスク評価を行った。排出量の推計は経済産業省指定の条件で行った。

3.1 高次捕食動物（水域生態系）の暴露シナリオ

高次捕食動物（水域生態系）のリスク評価は、PNEC（2.2 参照）と餌（魚）中濃度で表わされる暴露濃度を比較することにより行う。水域生態系において、以下の仮定を置き、下図のような食物連鎖を介した魚介類の摂取の暴露シナリオを設定した。

- ・ 餌はすべて魚介類
- ・ 排出源周辺と一般環境における採餌比率は 1 : 1
- ・ 排出源周辺の淡水魚と海水魚の捕食比率は 1 : 1
- ・ 排出源周辺の魚介類中濃度 一般環境の魚介類中濃度
(一般環境経由の暴露は無視できる)
- ・ 餌経由の暴露 呼吸・飲水経由の暴露
(呼吸・飲水経由の暴露は無視できる)



3.2 暴露評価のモデル推計式

3.1 の暴露シナリオに基づき、排出源ごとの水域への排出量（3.3 参照）と HBCD の性状（2.3 参照）により、排出源周辺における水域環境中濃度及び高次捕食動物（水域生態系）への暴露濃

度である餌(魚)中濃度を以下の式を用いて推計した。

魚介類中の濃度推計では、水からの濃縮と餌からの濃縮の両経路を考慮した。これは、脂溶性が高い物質の場合、餌経由の暴露経路も重要な化学物質の取り込み経路となるためである。

$$\text{餌(魚)中濃度} = (\text{淡水魚中濃度} + \text{海水魚中濃度}) / 2 / 2$$

$$\text{淡水魚中濃度} = \text{河川水中濃度} \times \text{BCF} \times \text{BMF}$$

$$\text{河川水中濃度} = \text{水域への排出量} / \text{河川流量}$$

(河川水中濃度が HBCD の水溶解度を超えない範囲で設定。)

河川流量：一級河川の長期平水流量の全地点の 50%tile の 20.85[m³/sec]

(国土交通省河川局編 一級河川流量年表(2002年)より。

長期平水流量は「1年を通じて185日はこれを下らない日流量」のこと。)

$$\text{海水魚中濃度} = \text{海水中濃度} \times \text{BCF} \times \text{BMF}$$

$$\text{海水中濃度} = \text{河川水中濃度} / 10$$

(分母の10は海域希釈率。海水中濃度は河川水中濃度が10倍に希釈されると仮定。)

モデル推計に用いる BCF は、化審法における濃縮度試験に用いた試験サンプルの3種の異性体の組成比(体:体:体=12.0:10.1:72.2)から導出した加重平均値「3652」とした。濃縮度試験で示されている組成比の他に複数の HBCD の組成比が得られており、BCF の加重平均値を異なる組成比から算出し比較したところ、採用した値が最大であった。この BCF に基づき、餌経由の濃縮係数(BMF)はEUの技術ガイダンスのデフォルト設定に基づき、「3」とした。

3.3 排出量の推計結果

化審法の届出情報である製造数量及び都道府県別・用途別出荷数量と、経済産業省の調査結果に基づき、製造段階と出荷先における用途別の排出源の数と取扱量を設定し、それぞれに対応する排出係数を乗じることにより、排出源ごとの排出量を推計した。

HBCD は樹脂用難燃剤及び繊維用難燃剤としての用途が主であり、「その他」という用途も届け出られている。経済産業省の調査により、製造段階以降のライフステージには、「樹脂用難燃剤」については樹脂原料と混合し発泡ポリスチレンを作製する段階(工業的使用段階)、「繊維用難燃剤」については防炎剤を調合する段階(調合段階)及び染料と調合された薬剤による染色・防炎処理をする段階(工業的使用段階)があり、それぞれの用途・ライフステージ別に排出源の数と排出係数が設定された。「その他」の用途については、繊維用難燃剤と同様に調合段階及び工業的使用段階のライフステージを設定し、排出係数については排出係数一覧表¹から選択した。

以上のように設定した2008年度及び2009年度の用途別ライフステージ別の排出源の数を下表に示す。

¹ 平成21年度環境対応技術開発等(改正化審法における化学物質のリスク評価スキームに関する調査)調査報告書 化審法における優先評価化学物質に関するリスク評価の技術ガイダンス(案)(平成22年3月、独立行政法人製品評価技術基盤機構)

製造数量及び用途別出荷数量から設定される排出源の数

用途等	2008年度				2009年度			
	製造	調合	工業的使用	計	製造	調合	工業的使用	計
製造	1	-	-	1	1	-	-	1
樹脂用難燃剤	-	-	16	16	-	-	13	13
繊維用難燃剤	-	6	67	73	-	5	56	61
その他	-	1	1	2	-	1	1	2
排出源の合計	92				77			

これらの排出源ごとの取扱量（製造数量又は用途・ライフステージ別排出源へのお荷数量）に排出係数を乗じて、排出源ごとに水域への排出量の推計を行った。2008年度及び2009年度の水域への排出量の合計はそれぞれ約22トン及び約19トンと推計された。排出源ごとの水域への排出量の分布を下表に示す。

排出源ごとの水域への排出量の分布

水域への排出量[kg]	2008年度	2009年度
～1	17	14
1～10	20	20
10～100	27	21
100～1000	24	17
1000～	4	5
排出源箇所数の合計	92	77

3.4 環境中濃度のモデル推計結果

2.3に示した物理化学的性状等と3.3で求めた推計排出量を3.2のモデル推計式に入力し、排出源ごとの水域に排出した場合の環境中濃度等を推計した。このうち餌(魚)中濃度をリスク評価に使用した。排出源ごとの餌(魚)中濃度の分布を下表に示す。

排出源ごとの餌(魚)中濃度の分布

		2008年度	2009年度
餌(魚)中濃度 [mg/kg]	～0.001	5	4
	0.001～0.01	23	19
	0.01～0.1	20	17
	0.1～1	28	25
	1～10	13	10
	10～100	3	2
排出源箇所数の合計		92	77

3.5 モデル推計濃度に基づくリスク評価結果

リスク評価は2.2示したPNECと3.4で求めたモデル推計による餌(魚)中濃度とを比較することにより行った。下表に排出源ごとのリスク評価結果をHQの分布で示す。HQは餌(魚)中濃度をPNECで除した値であり、HQが1以上の場合をリスク懸念ありとする。

排出源ごとの高次捕食動物（水域生態系）のリスク評価結果（HQ の分布）

		2008年度	2009年度
HQ	～1(リスク懸念なし)	57	49
	1～10	25	20
	10～100	8	7
	100～1000	2	1
	1000～	0	0
リスク懸念箇所数の合計		35	28

次に、用途ごと・ライフステージ別のリスク懸念箇所数の分布を示す。繊維用難燃剤用途の調合段階及び工業的使用段階にリスク懸念箇所がみられた。

高次捕食動物（水域生態系）のリスク評価結果概要

	2008年度		2009年度	
	排出源数	リスク懸念箇所数	排出源数	リスク懸念箇所数
製造	1	0	1	0
樹脂用難燃剤 工業的使用	16	0	13	0
繊維用難燃剤 調合	6	1	5	2
繊維用難燃剤 工業的使用	67	34	56	26
その他 調合	1	0	1	0
その他 工業的使用	1	0	1	0
計	92	35	77	28

リスク懸念ありとなった排出源の存在する都道府県数は、2008年度及び2009年度それぞれ19及び16であった。

3.6 まとめ

以上より、化審法の製造数量等の届出情報に基づくリスク評価では、繊維用難燃剤の使用段階における排出源の周辺において、相対的にリスクが高いことが推察される。

なお、製造数量等の届出情報を用いた推計によるリスク評価結果は、リスクが懸念される汚染地域がないかを監視するために用途とライフステージで排出源を絞り込んでいくための指標であり、以下に示すような多くの仮定に基づいており、推計されたその結果を以て実環境での状況を反映していると解釈すべきものではない。

- ・ 繊維用難燃剤の調合段階の排出係数は1事業所での値を同用途の全ての排出源に適用
- ・ 繊維用難燃剤の工業的使用段階の排出係数は複数事業所の平均値を使用
- ・ 河川流量はデフォルトの値
- ・ 魚介類中濃度推計に一律のBCFとBMFを使用（環境中の魚介類中濃度は、魚種（食性、脂肪含有量、寿命等が様々）や化学物質に暴露されている期間（生物の齢、汚染地域での滞留時間などに依存）によって濃縮の程度がばらばらなことが推察される一方、モデル推計では一律の定常到達濃度を求めている。）

4 環境モニタリング情報を用いたリスク評価

環境モニタリング情報は、環境省による 2003 年度及び 2004 年度の環境モニタリング調査（化学物質と環境）の結果と環境省による 2009 年度の有害化学物質の環境汚染実態把握調査の結果がある。これらの魚介類中濃度を用いて、PNEC と比較してリスク評価を行った。

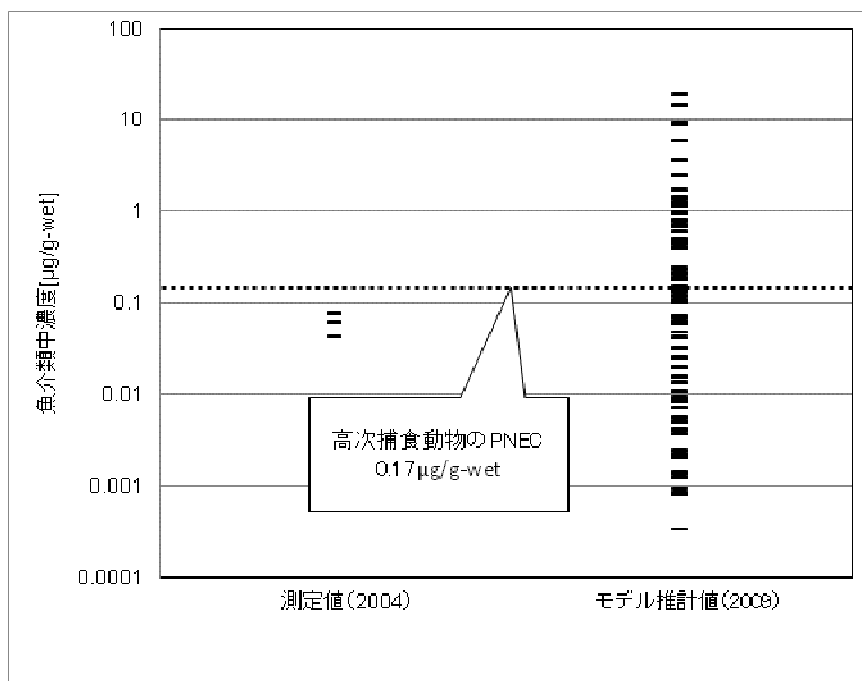
4.1 環境省による環境モニタリング調査結果を用いたリスク評価

環境省による環境モニタリング調査では、水質、底質及び水生生物(魚介類)について測定されており、測定年と測定値は以下に示す通りであった。水生生物については 2004 年度に 1 地点で検出されている。

環境省による環境モニタリング調査の結果

調査年度 (公表年度)	水質(μg/L)		底質(ng/g-dry)		水生生物(ng/g-wet)	
	範囲 (検出地点 /測定地点)	検出下限値	範囲 (検出地点 /測定地点)	検出下限値	範囲 (検出地点 /測定地点)	検出下限値
2003年度 (2004年度)	- (0/20)	0.087	85-140 (1/15)	23		
2004年度 (2005年度)					43-77 (1/6)	7.1

これらのモニタリング調査は、調査地点と 3.3 で設定した排出源の都道府県との対応からみて、一般環境（特定の排出源の影響を受けない地域）のもののみとした。一般環境のリスクの状況を概観するため、高次捕食動物の主要暴露経路に係る餌(魚)中濃度について、高次捕食動物の PNEC との比較を図示し、あわせて 3.1 の餌(魚)中濃度（2009 年度の推計結果のみ）も図示した。この図から環境モニタリング調査による水生生物(魚介類)中濃度レベルは高次捕食動物の PNEC より低いことがわかる。



環境モニタリング測定値（水生生物(魚介類)）と餌(魚)中濃度推計値の比較

4.2 環境省による有害化学物質の環境残留実態把握調査結果を用いたリスク評価

環境省による有害化学物質の環境残留実態把握調査は、日本国内で相当量を製造・輸入されている物質の各媒体における環境残留の実態を把握するもので、調査地点は過去の HBCD の検出履歴等から選定されていた。調査地点 5 地点の、水質中、底質中及び魚介類中濃度を調査している。この調査では、調査地点ごとに 2 箇所の採取点で水質、底質及び魚介類の検体採取（1 検体ずつ。魚介類については 1 生物種 1 検体ずつ）を行い、それぞれの検体について前処理、分析を行っている。全調査地点において底質及び魚介類から HBCD が検出されており、水質については 4 地点で HBCD が検出されていた。

このモニタリング調査は、調査地点と 3.3 で設定した排出源の都道府県の対応からみて、1 地点（D 川河口）を除き、使用実態のある地域のもののみとした。

高次捕食動物（水域生態系）を対象として、暴露経路は魚介類摂取のみとし、調査地点の魚介類のみを餌とするシナリオでリスク評価を行った（ワーストケースのシナリオ）。なお、この調査では各異性体の濃度が示されているが、ここでは PNEC との比較のために各異性体の濃度を加算し、Total-HBCD の濃度とした。その際に検出下限以下であった場合は「0」として扱った。

環境省による環境汚染実態把握調査を用いたリスク評価結果
(調査地点の魚介類のみを餌とするシナリオ)

調査地点	生物種	餌(魚介類)中濃度[ng/g food] Total-HBCD濃度(各異性体の濃度)	HQ
D川河口	マルタウグイ	12.379 ($\alpha = 8.4, \beta = 0.079, \gamma = 3.9$)	0.073
	モクズガニ	0.26 ($\alpha = 0.14, \beta = \text{ND}, \gamma = 0.12$)	0.0015
E川下流	コイ	42.5 ($\alpha = 34, \beta = 1.0, \gamma = 7.5$)	0.25
	カラス貝	1.23 ($\alpha = 0.73, \beta = \text{ND}, \gamma = 0.50$)	0.0072
B港	アイナメ	33.97 ($\alpha = 3.0, \beta = 0.49, \gamma = 0.48$)	0.023
	ムラサキガイ	19.3 ($\alpha = 7.3, \beta = 1.0, \gamma = 11$)	0.11
G川河口	川ガニ	710 ($\alpha = 530, \beta = 10, \gamma = 170$)	4.2
	アズキ貝	160.5 ($\alpha = 150, \beta = 1.6, \gamma = 8.9$)	0.94
I川下流	カマツカ	67.2 ($\alpha = 24, \beta = 2.2, \gamma = 41$)	0.40
	カワナ	31.9 ($\alpha = 6.8, \beta = 1.1, \gamma = 24$)	0.19

α, β, γ はそれぞれ α 体、 β 体、 γ 体のこと

NDは検出下限値($\alpha = 0.069 \text{ ng/g-wet}, \beta = 0.059 \text{ ng/g-wet}, \gamma = 0.049 \text{ ng/g-wet}$)

ワーストケースのシナリオでリスク懸念となった地点が1地点あったため、調査地点の魚介類と一般環境の魚介類を1:1の割合で摂取シナリオでもリスク評価を行った。具体的には、調査地点の魚介類として、ワーストケースのシナリオでリスク懸念となったG川河口の川ガニの710ng/gを用い、一般環境の魚介類中濃度として、水質資料からHBCDが検出されず魚介類中濃度が最も低かったD川河口のモクズガニの0.26ng/gを用いてリスク評価を行った。その結果、この場合もG川河口はリスク懸念ありとなった。

G川河口の川ガニと一般環境の魚介類を1:1で摂取する場合の餌(魚介類)中濃度

$$= (0.26 + 710) / 2 = 355 \text{ ng/g}$$

$$\text{HQ} = 355.26 / \text{PNEC}(= 170 \text{ ng/g}) = 2.1$$

なお、この調査で採取された生物種の中には、直接水域の高次捕食動物に捕食されない種、あるいは水域生態系食物連鎖を通じても水域の高次捕食動物に捕食されない種と考えられる種が含まれるが、ここでは対象地域の魚介類の濃度レベルを代表しているものとみなした。

4.3 まとめ

一般環境において、環境省により過去に水質、底質、水生生物の環境モニタリング調査が行われており、底質と水生生物(魚介類)で検出されている。2004年度の魚介類中濃度のモニタリング調査では1地点で検出されており、魚介類中濃度と、高次捕食動物(水域生態系)のPNECとの比較では懸念のおそれがないレベルである。

一方、同じく環境省による2009年度の有害化学物質の環境残留実態把握調査では水質資料については4地点、底質及び魚介類からは全調査地点5地点においてHBCDが検出されている。高次捕食動物(水域生態系)のPNECとの比較で、5地点中1地点がリスク懸念ありと見積もられた。

5 結論

6 週鳥類繁殖毒性試験結果に基づき、化審法の届出情報である製造・輸入数量等を用いたリスク評価及び環境省によるモニタリング情報を用いたリスク評価を行った。

製造・輸入数量等を用いた、モデル推計により環境中濃度を推計して行うリスク評価の結果から、繊維用難燃剤用途の排出源周辺に複数の懸念箇所が見られた。

環境モニタリング情報を用いたリスク評価結果から、一般環境では底質及び魚介類において HBCD が検出される地点がみられたがリスク懸念のないレベルであった。一方、HBCD の使用実態のある地域のモニタリング調査では水質中、底質中あるいは魚介類中に HBCD が検出され、調査地点 5 地点中 1 地点でリスク懸念ありであった。

以上を総合すると、HBCD が繊維用難燃剤用途で使用されている地域では、魚介類等の水生生物を介し高次捕食動物（水域生態系）の生息に悪影響を及ぼす可能性が示唆されるが、ウズラの 6 週鳥類繁殖毒性試験の結果に基づくリスク評価結果であることを留意する必要がある。

6 参考資料

- ・ 最終報告書 ヘキサブロモシクロドデカン[1, 2, 5, 6, 9, 10 - ヘキサブロモシクロドデカン（被験物質番号 K - 1035）にて試験実施]の微生物による分解度試験
- ・ European Chemicals Bureau（ECB：欧州化学品局）による HBCD のリスク評価書（2008）
‘ RISK ASSESSMENT Hexabromocyclododecane CAS-No.: 25637-99-4 EINECS-No.: 247-148-4 Final report May 2008 FINAL APPROVED VERSION’
- ・ 最終報告書 ヘキサブロモシクロドデカン[1, 2, 5, 6, 9, 10 - ヘキサブロモシクロドデカン（被験物質番号 K - 1035）にて試験実施]のコイにおける濃縮度試験
- ・ EU の技術ガイダンス
Technical Guidance Document on Risk Assessment. Part II, 4.3.3.2 Assessment of bioaccumulation and secondary poisoning. (2003、ECB)
- ・ 平成 20 年度難分解性・高濃縮性化学物質に係る鳥類毒性試験検討調査業務(平成 21 年 3 月、財団法人畜産生物科学安全研究所)の「試験報告書()1, 2, 5, 6, 9, 10 - ヘキサブロモシクロドデカンのウズラを用いる鳥類の繁殖照明条件下 6 週間投与試験 - 追加試験 - (試験番号：08 - 016)」
- ・ 平成 21 年度有害化学物質の環境残留実態把握業務報告書(平成 22 年 3 月、いであ株式会社)