

私たちの身の回りの有害化学物質

淑徳大学 人文学部 表現学科 教授 北野 大 (2016年1月7日)



化学物質とは

広辞苑の定義

物質のうち、特に化学の研究対象となるような物質を区別して言う語。 化学工業で合成される物質、あるいは 人工の物質という意味で使われることが あるが、本来はそのような意味はない。

DDTの歴史

- 1) 1874年 独の化学者が合成
- 2) 1939年 ミューラー<u>(瑞西)</u>殺虫効力を発見
- 3) 1948年 ミューラー、<u>ノーベル賞</u>を受賞
- 4) 1962年 R. カーソン Silent Spring

出版

- 5) 1948年-1971年 農薬として登録
- 6) 1981年 化学物質審査規制法

第1種特定化学物質に指定

7) 2004年 POPsに指定

DDTの用途及び毒性等

```
(用途)
 ダニ、蚤、虱などの防疫および農業用殺虫剤
(毒性)
           113mg/Kg体重(ラット、経口)
1) LD-50
2) 48 LC-50 <u>0. 11ppm(コイ)</u>
3) ADI
             0.005mg/Kg/day
4) ACGIH
             1 \text{mg/m}
(環境内運命)
 難分解性、高濃縮性
(問題点)
 対象生物以外への強い毒性
```

PCBの歴史

1)1929年 米で工業化

2)1954年 国内製造開始

3)1966年 鳥類や魚類の中に検出

4)1968年 油症事件

5)1978年 化学物質審査規制法

第1種特定化学物質に指定

6)2004年 POPsに指定

(1954年~1972年の国内製造量 59,000トン)

PCB の用途及び毒性等

(用途)

電気絶縁油、感圧紙、熱媒体

(毒性)

LD-50 1,000~3,000mg/Kg体重

IARC 2A(人に対しておそらく発ガン性あり)

(環境内運命)

難分解性、高濃縮性

(問題点)

環境残留性

非意図的生成物

1) ダイオキシン類物の燃焼塩素漂白農薬の不純物

などから生成

2)トリハロメタン類 水道水の浄水過程で生成

CFCの歴史

- 1) 1931年 製造開始
- 2) 1941年 プルーストリー賞
- 3) 1970年代初め 大気中の分析
- 4) 1974年 CFCによるオゾン層の破壊及び その結果としての人及び生態系への影響の 可能性の指摘
- 5) 1985年 オゾン層保護のためのウイーン条約
- 6) 1989年 モントリオール議定書
- 7) 1996年 ノーベル賞

CFCの用途及び性状等

(用途)

冷媒、洗浄剤、発泡剤、噴射剤

(性状)

無味、無臭、無毒、不燃、熱伝導率小表面張力小、低い沸点

(環境内運命)

難分解性、低濃縮性

(問題点)

成層圏オゾンの破壊



取られた対策

1)農薬取締法の改正

2) 化学物質審査規制法の制定

3)ダイオキシン類対策特別措置法の制定

4)オゾン層保護法の制定

化学物質の審査および製造等の規制に関する法律 (1973年制定)

制定の背景と目的

1)PCB等による環境の汚染および人の健康の保護

化学工業により生産される化学物質が使用・消費・廃棄の過程で環境に 放出

- -----環境汚染の発生
- ------ 従来の工場の煙突や排水口から環境中に排出される不要な 化学物質に対する排出規制では対応が不可
- 2)カネミ油症事件の発生

化学物質への暴露

1)直接人間暴露(DHE)

経口、経皮、吸入が一般的なルート

食品添加物の摂取や化粧品の使用

2)直接環境暴露(DEE)

化学物質を意図的に環境に散布

農薬の使用や凍結防止剤の散布

3)一般環境暴露(GEE)

化学物質が一度環境へ排出された後、環境媒体(水、大気、生物)を通して 人に暴露

残留農薬、化学物質審査規制法で対象とするルート

化学物質審査規制法の改正(1)

(1986年の改正)

トリクロロエチレンの様に環境中において 分解性は認められないが、PCB類とは 異なり生物濃縮性は無く、かつ継続して 摂取される場合には人の健康に有害な 影響を与える物質も規制の対象にする

化学物質審査規制法の改正(2)

(2003年の改正)

- -----OECDのからの勧告を受け改正
- 1) 環境中の動植物への影響に着目した審査・規制 制度の導入
- 2) 難分解·高蓄積性の既存化学物質に関する 規制の導入
- 3) 環境中の放出可能性に着目した審査制度の導入
- 4) 事業者が入手した有害性情報の報告の義務づけ



この法律は人の健康を損なう恐れ又は動植物の 生息若しくは生育に支障を及ぼす恐れがある化学 物質による環境の汚染を防止するため、新規の化学 物質の製造又は輸入に際し事前にその化学物質の 性状に関し審査する制度を設けるとともに、 その有する性状等に応じ、化学物質の製造、輸入、 使用等について必要な規制を行なうことを目的とする ----2009年の改正後

化学物質の物理化学的性状の 安全性における役割

- 1. 化学物質の同定及び純度の指標 融点、沸点、スペクトル(IR,NMR,MS)
- 2. 化学物質の環境分布についての指標 水への溶解度(ws)、蒸気圧(vp)
- 3. 引き続き実施される安全性試験の ための指針 ws, vp
- 4. スクリーニング試験としての役割
 Pow(1-octanol/water の分配係数), ws
- 5. 定量的構造活性相関(QSAR) Pow, ws

易分解性試験条件の例

』 淑徳大学

(OECD TG 301C)

1)微生物源 標準活性汚泥 30mg/l

2)試験物質濃度 100mg/l

3)培養温度 25度C

4)培養期間 4週間

5)分析 BOD,DOC

本体及び変化物

6)結果の表示 分解度

結果の判定(化学物質審査規制法)

良分解性(次の2つを満足すること)

- 1)3つの試験容器のうち2つ以上でBODによる 分解度が60%以上で、かつ3つの平均値が 60%以上。
- 2)分解生成物が存在していないこと。

Bioconcentration factor(BCF) 過滤波徳大学 (2)accelerated approach

```
dCf/dt=k1Cw - k2Cf
if Cw is constant
Cf=k1/k2 \times Cw(1-e-k2t)
when steady-state is approached,
t is \infty,
Cf=k1/k2 x Cw BCF=Cf/Cw=k1/k2
k1= uptake rate constant(取り込み速度定数)
k2= depuration rate constant (排泄速度定数)
```

結果の評価と判定(化学物質審査規制法)

- 1) 高濃縮性である BCFが5、OOO倍以上
- 2)高濃縮性ではないBCFが1、000倍未満 またはlogPowが3.5未満。(QSAR参照)
- 3)BCFが1、000倍以上5、000倍未満 排泄性、部位別濃縮性データなどから判断

METI法で得られた濃縮倍率

【化学物質名】	【濃縮倍率、平衡時】
PCB	20,000
PCN	11,800
HCB	30,000
Aldrin	20,000
Dieldrin	15,000
DDT	26,000
Heptachlor	17,000
TBTO	12,000
2,4,6-Tri-tert-butylphenol	23,000
Dicofol	10,000
hexachlorobuta-1,3-diene	9,000

ヒトの健康、対象とする有害性

「継続的に摂取される場合にはヒトの健康を 損なう恐れがあるかどうか」の観点から、 下記の4種の毒性を対象

- 1) 一般毒性---28日間反復投与毒性
- 2) 生殖発生毒性
- 3) 変異原性---Ames試験、染色体異常試験
- 4) 発がん性---変異原性試験の結果より判断 赤字はスクリーニング段階での要求試験



生態毒性試験 --- OECDでの考え方

1)基礎レベル(食物連鎖上異なるレベルの3生物) ミジンコ遊泳阻害試験、繁殖試験 魚類急性毒性試験 藻類成長阻害試験

Ⅱ)発展レベル

基礎レベルの生物での試験期間の延長 基礎レベルの生物での異なった成長段階での試験 (例 early life stage)

基礎レベル以外の生物(鳥、ミミズなど)での試験 赤字は化審法での要求試験項目

水生生物に対する PNEU の専出に用いる个傩天馀叙

			種間外挿の UF	急性から慢 性への UF(ACR)	室内試験から野外への UF	不確実係数 積 UFs
3 つの栄養段階の慢性毒性試験結果 がある場合				A	10	10
2 つの栄養段階の慢性毒性試験結果 がある場合		5		10	50	
1つの栄養段階の慢性毒性試験結果 がある場合		10	NGC	10	100	
3 つの栄養段階の急性毒性試験結果 がある場合		_	ACR	10	10×ACR	
慢性毒性試験結果が欠けている栄養 段階の急性毒性試験結果が揃わない 場合		10	ACR	10	100×ACR	
ACR	藻類			20		
	ミジンコ	アミン類		100		
		アミン類以外		10		
	魚類			100		



生態影響に関する優先度の判定基準

優先度マトリックス(生態)

			有害性クラス(有害性の単位はmg/L)					
			1	2	3	4	クラス外	
			PNEC≤0.001	0.001 <pnec≤0.01< th=""><th>0.01<pnec≤0.1< th=""><th>0.1<pnec≤1< th=""><th>PNEC>1</th></pnec≤1<></th></pnec≤0.1<></th></pnec≤0.01<>	0.01 <pnec≤0.1< th=""><th>0.1<pnec≤1< th=""><th>PNEC>1</th></pnec≤1<></th></pnec≤0.1<>	0.1 <pnec≤1< th=""><th>PNEC>1</th></pnec≤1<>	PNEC>1	
暴露クラス (水域への 全国総排 出量)	1	10,000t 超	高	高	ョ	高		
	2	10,000t 以下 1,000t 超	高	高	高	中		
	3	1,000t 以下 100t 超	高	高	中	中		
	4	100t 以下 10t 超	挹	中	中	低		
	5	1t 以下 10t 超	中	中	低	低		
	クラス外	1t 以下					クラス外	

PNEC(無影響濃度mg/L):選択した値/不確実性係数積

 $(http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/ra_index.html \pounds \emptyset)$



排出量の推計

- 1) 大気、水質への排出係数を用いて算出する
- 2) 良分解性物質の暴露クラスの付与に当たっては、水域への 排出量に一定の係数O. 5を乗じた値とする
- 3) 大気への排出量についてはこの係数は用いない
- 4) 上記の係数を乗じることにより優先評価化学物質相当と 判定されなくなる良分解性物質につい手は審議会で 個別に判定
- 5) 今後新たな科学的知見が 得られた場合はこの扱いを 柔軟に見直す

第1種特定化学物質

難分解、高濃縮、長期毒性

環境への排出を回避

製造・輸入の許可制

(必要不可欠用途以外は禁止)

政令指定製品の輸入禁止

回収等措置命令

- 1)芳香族塩素化合物(PCB、PCN、HCB、ジコホル、ペンタクロロベンゼン)
- 2)芳香族臭素化合物(TBDE、PBDE, HBCDなど)
- 3)シクロヘキサン塩素化物(α、β、γHCH)
- 4)環状有機塩素化合物(アルドリン、エンドリン、 ディールドリン、クロールデン、トキサフェン)
- 5)有機錫化合物(TBTO)
- 6)パーフルオロ化合物(PFOS, PFOSーF) など

第2種特定化学物質

難分解、低濃縮、長期毒性 環境中への放出を抑制 製造・輸入数量(予定及び実績)の届け出 必要に応じて予定数量の変更命令 取り扱いについての技術指針など

- 1)脂肪族塩素化合物(トリクロロエチレン、 テトラクロロエチレン、四塩化炭素) 2)有機錫化合物(トリブチル錫化合物
- 3)トリフェニル錫化合物

POPsとは

Persistent Organic Pollutants

(残留性有機汚染物質)

環境中で<u>分解されにくく</u>、食物連鎖等により生物体内に<u>蓄積しやすく</u>、地球上で<u>長距離を移動</u>して遠い国の環境にも影響を及ぼす恐れがあり、いったん環境中に排出されると<u>私たちの体や生態系に有害な影響</u>を及ぼす恐れのある化学物質

POPs条約制定の背景(1)

- 1)1970年代、各国が化学物質の規制法を導入
- 2)カナダ-----北部地域の生物や先住民族の住民の母乳から国内で禁止または規制されている物質が高濃度で検出
- 3)1990年---国連欧州経済委員会(UNECE)の長距離越 境大気汚染条約(CLRTP)がPOPs対策委員会を設 置
- 4)1998年---14物質(POPs条約の12物質、ヘキサクロロシクロヘキサン、多環芳香族化合物)を対象としたPOPs 議定書を採択、2003年発効

POPs条約制定の背景(2)

- 1)1992年6月環境と開発に関する国際会議 (UNCED)のアジェンダ21の19章
 - -----有害化学物質の環境上の適切な管理
- 2)1995年、国連環境計画(UNEP)で12物質の 評価作業を開始することを決定
- 3)1995年10月の政府間会合 上記UNEPの決定を支持し、12物質群のPOPsを 管理するための国際条約の法的拘束力のある文書 を策定する宣言を採択

POPs条約の採択と検討委員会

```
1997年 UNEP管理理事会
POPsによる地球的規模の環境汚染を防止する観点から、使用および排出の削減に向けた条約化交渉(政府間交渉委員会)を開催することを決定
1998年 第1回会合(モントリオール)
2001年 ストックホルム POPs条約の採択
2002年8月 日本国 締結
2004年5月17日 POPs条約の発効
2009年7月 164カ国およびEUが締結
2005年 検討委員会(POPs Review Committee, POPRC)の設立(31名の専門家で構成)
2005年11月 第1回 検討委員会(POPRC 1) 開催
毎年開催
2015年10月 第11回 検討委員会(POPRC 11)開催
```

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽物学 前文(1)

残留性有機汚染物質(persistent organic pollutants)が 毒性(toxic properties)、難分解性(resist degradation)及び 生物蓄積性(bioaccumulation)を有し、ならびに大気、水及び 移動性の種(migratory species)を介して国境を越えて移動し、 放出源(place of release)から遠く離れた場所に堆積(deposited) して陸上生態系(terrestrial)及び水界(aquatic)生態系 (ecosystems)に蓄積することを認識し(recognizing),

残留性有機汚染物質に関するストックホル (4) (2)

残留性汚染物質への現地における暴露 により(resulting from local exposure)、特に開発途上国において生ずる健康上の 懸念(health concerns)、特に女性への及び 女性を介した将来の世代への影響を認識し (aware of),

残留性有機汚染物質に関するストックホルム楽熱学 前文(3)

北極の生態系及び原住民の社会(indigenous communities) が残留性有機汚染物質の食物 連鎖による蓄積(biomagnification)のため特に 危険にさらされておりならびにその伝統的な食品(traditional food)汚染が公衆衛生上の問題であることを確認し(acknowledging),

残留性有機汚染物質についての世界的規模(global action) の行動をとる必要性を意識し(conscious),

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽 巻 前文(4)

残留性有機汚染物質の排出(emissions and discharge)を削減しまたは廃絶する(reduce and/or eliminate)手段を講ずることにより、 人の健康及び環境を保護するための国際的 行動を開始することの国際連合環境計画管理 理事会の1,997年2月7日の決定19-13C に留意し(mindful),

残留性有機汚染物質に関するストックホル (4) 楽物学 前文(5)

環境に関する国際条約、特に国際貿易の対象となる特定の有害な化学物質(certain hazardous chemicals)及び駆除剤(pesticides)についての事前のかつ情報に基づく同意の手続き(prior informed consent)に関するロッテルダム条約ならびに有害廃棄物の国境を超える移動及びその処分(disposal)の規制に関するバーゼル条約の関連規定(pertinent provisions)を想起し(recalling),

また、環境及び開発に関するリオ宣言ならびにアジェンダ21の関連規定を想起し(recalling),予防(precaution)がすべての締約国(Parties)における関心の中核にあり及びこの条約に

内包されることを認識し(acknowledging),

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽物学 前文(6)

この条約と貿易及び環境の分野における他の国際協定とが相互に補完的 (mutually supportive)であることを認識し(recognizing),

諸国は国際連合憲章及び国際法の諸原則に基づき、その資源を自国の環境政策及び開発政策に従って開発する主権的権利(sovereign right)を有することならびに自国の管轄または管理の下(within their jurisdiction or control)における活動が他国の環境またはいずれの国の管轄にも属さない区域の環境を害さないことを確保する責任を有することを再確認し(reaffirming),



リオ宣言第15原則

環境を保護するため、予防的方策は、 各国によりその能力に応じて広く適用され ねばならない。深刻なあるいは不可逆的 な被害の恐れのある場合には、完全な 科学的確実性の欠如が、環境悪化を防止 するための費用対効果の大きい対策を 延期する理由として使われてはならない。

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽物学 前文(7)

開発途上国(特に後発開発途上国, least developed among them)及び移行経済国(countries with economies in transtion)の事情及び特別な必要、特にこれらの国の化学物質の管理に関する能力の強化(national capabilities) (技術移転、資金援助及び技術援助の提供並びに締約国間 (among the parties)の協力の促進を通ずるものを含む)が必要であることを考慮し(taking into account),

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽熱学 前文(8)

1994年5月6日にバルバドスで採択された開発途上にある島嶼国(small island developing states)持続可能な開発のための行動計画を十分に考慮し(taking full account),

先進国及び開発途上国の各国の能力ならびに環境および開発に関するリオ宣言の原則7に規定する共通に有しているが差異(common but differentiated resposibilities)のある責任に留意し(noting),



リオ宣言第7原則

各国は地球の生態系の健全性及び完全性を保全、保護、 修復するグローバルパートナーシップの精神に則り、 協力しなければならない。

地球環境の悪化への異なった寄与という観点から、各国は

共通のしかし差異のある責任を有する。

先進諸国は、彼らの社会が地球環境へかけている圧力及び 彼らの支配している技術及び財源の観点から、持続可能な 開発の国際的な追及において有している義務を認識する。

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条線 前文(9)

残留性有機汚染物質の排出の削減または廃絶を達成する上で、民間部門及び非政府機関が果たしうる重要な貢献について認識し(recognizing),

残留性有機汚染物質の製造者がその製品による 悪影響を軽減しならびにこのような化学物質の有害な 性質についての情報を使用者、政府及び公衆に提供 する責任を負うことの重要性を強調(underlining),し

残留性有機汚染物質に関するストックホルム 楽物学 (前文10)

残留性有機汚染物質がそのライフサイクルのすべての段階において引き起こす悪影響を防止するための措置をとる必要性を意識し(concious),

国の機関は汚染者が原則として汚染による費用を負担すべきである (polluter should, in principle, bear the cost of pollution)という 取り組み方法を考慮し、公共の利益に十分留意して(with due regard to the public)、並びに国際的な貿易及び投資を歪めることなく、環境に 関する費用の内部化(internalization of environmental costs) 及び 経済的な手段の利用(use of economic instruments)の促進に努める べきであると規定する環境及び開発に関するリオ宣言の原則16を 再確認し(reaffirming),



国の機関は汚染者が原則として汚染による 費用を負担するとの方策を考慮しつつ、 また、公益に適切に配慮し国際的な貿易及び 投資を歪めることなく、環境費用の内部化と 経済的手段の使用の促進に努めるべきである



第1条 目的

この条約は環境と開発に関する リオ宣言の原則15に規定する予防的な 取り組み方法に留意して、残留性有機 汚染物質から人の健康及び環境を保護 することを目的とする。



リオ宣言第15原則

環境を保護するため、予防的方策は、 各国によりその能力に応じて広く適用され ねばならない。深刻なあるいは不可逆的 な被害の恐れのある場合には、完全な 科学的確実性の欠如が、環境悪化を防止 するための費用対効果の大きい対策を 延期する理由として使われてはならない。

POPs条約へ追加される物質の検討手順

締約国による提案 (付属書Dに定める情報を提供)

スクリーニング

(付属書Dの選定基準で審査)

リスクプロファイルの作成 (付属書Eの情報で詳細検討)

リスク管理評価書の作成 (付属書Fの情報を考慮し検討)

> 最終決定 (付属書A、B、Cに追加)

付属書D:情報の要件と選別基準

- 化学物質の特定
- 残留性
- 生物蓄積性
- 長距離移動の可能性
- 悪影響(毒性)

付属書E: 危険性の概要

発生源、有害性評価、環境運命、モニタリング情報、現地暴露情報、など

付属書F: 社会経済上の検討 代替物質/技術の可能性、社会的影響、廃棄物処理の管理、など

締約国会議 (COP)

POPs

-委員会

POPRC

50

POPRCでの候補物質選定の進め方

- ・ 附属書D:スクリーニングクライテリア(物質特定、 残留性、生物蓄積性、毒性、長距離移動性)
- 附属書E:リスクプロファイル(発生源、有害性評価 (相互作用も)、環境内運命、モニタリング情報、 暴露情報、国内および国際的な危険性評価・ ラベル表示、有害性分類、国際条約での位置づけ)
- 附属書F: リスク管理評価 (規制措置の有効性、代替品
 - 代替技術、社会経済影響、各国規制措置など)

付属書D



(情報の要件及び選別のための基準)

- 1) 化学物質の同定(Chemical identity)
- 2) 残留性(Persistence)
- 3)生物蓄積性(Bioaccumulation)
- 4) 長距離にわたる自然の作用による移動の可能性(Potential for long range environmental transport)
- 5) 悪影響(Adverse effects)

POPs条約の対象化学物質 🍰 淑徳大学



付属書A (製造、使用、輸出入の 廃絶)	付属書B (製造、使用、輸出入の 制限)	付属書C (非意図的生成物)非意図 的放出の削減又は廃絶
Aldrin, Alpha hexachlorocycrohexane, Beta hexachlorocycrohexane, Chlordane, Chlordecone, Dieldrin, Endrin, (Endsulfan), Heptachlor, Hexabromobiphenyl, Hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, Hexachlorobenzene(HCB), Lindane, Mirex, Pentachlorobenzene (PeCB), Polychlorinated biphenyls (PCB), Tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether, Toxaphene,	DDT, Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF)	HCB, PeCB, PCB, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF)

	付属書 A	付属書B	
	個別適用除外	個別適用除外	認められる目的
製造	• 各メンバー国により登録さ		個別適用除外のような
使用	• 有効期限5年間 (COP 可能)	か5年间の延長の決定	有効期限なし

ヘキサクロロブタジエン(HCBD)

【提案国】欧州連合

用途:溶媒

COP7でAnnex Aへの追加を決定 適用除外なし

Pentachlorophenol and its salts and esters

【提案国】欧州連合

用途:農薬、殺菌剤

COP7でAnnex Aに追加を決定

【適用除外】

電柱とその腕木への使用とそのための製造



DBDE

POPRC 11でAnnex Fについて議論し 採択

COPにAnnexA、適用除外有で勧告 適用除外は今後検討

【問題点】

濃縮性の評価方法



SCCP

POPRC11でAnnex Eを採択 次回のPOPRC12でAnnex Fの検討 (経緯)

POPRC2から検討されてきた

【最大の論点】

長距離移動の結果として 現地生物に影響があるか?



ジコホル

POPRC11でAnnex Dを採択 次回のPOPRC12でAnnex Eを検討 (検討事項)

PHにより安定性が大きく異なる物質の安定性の評価

PFOAとその塩及び関連物質

POPRC11でAnnexDを採択 次回のPOPRC12でAnnexE を検討 (検討事項)

どこまでの物質を対象とするか

我らに燃ゆる希望あり

ご静聴ありがとうございました。

2016年1月7日 淑徳大学 北野 大

