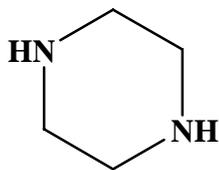


[6] ピペラジン

1. 物質に関する基本的事項

(1) 分子式・分子量・構造式

物質名：ピペラジン
(別の呼称：ヘキサヒドロピラジン、ジエチレンジアミン)
CAS 番号：110-85-0
化審法官報告示整理番号：5-953
化管法政令番号：1-258
RTECS 番号：TK7800000
分子式：C₄H₁₀N₂
分子量：86.14
換算係数：1 ppm = 3.52 mg/m³ (気体、25°C)
構造式：



(2) 物理化学的性状

本物質は無色で吸湿性の板状晶である¹⁾。

融点	106°C ²⁾
沸点	146°C(760mmHg) ²⁾
密度	1.1g/cm ³ ³⁾
蒸気圧	0.160mmHg (=21.3Pa)(20°C) ⁴⁾
分配係数(1-オクタノール/水)(log Kow)	-1.50 ⁵⁾
解離定数 (pKa)	pKa ₁ =9.7 ⁶⁾ , pKa ₂ =5.3 ⁶⁾
水溶性	自由混和 ⁷⁾

(3) 環境運命に関する基礎的事項

本物質の分解性及び濃縮性は次のとおりである。

生物分解性
<u>好氣的分解</u>
分解率：BOD 1.4%、TOC 1.0%、GC 2.8% (試験期間：2週間、被験物質濃度：100 mg/L、活性汚泥濃度：30 mg/L) ⁸⁾
化学分解性
<u>OH ラジカルとの反応性 (大気中)</u>
反応速度定数：170×10 ⁻¹² cm ³ /(分子・sec)(AOPWIN ⁹⁾ により計算)
半減期：0.38～3.8時間 (OH ラジカル濃度を3×10 ⁶ ～3×10 ⁵ 分子/cm ³ ¹⁰⁾ と仮定して計算)
生物濃縮性 (濃縮性が無いまたは低いと判断される物質 ¹¹⁾)

生物濃縮係数 (BCF) :

<0.3~(0.9) (試験生物: コイ、試験期間: 6 週間、被験物質設定、濃度: 1 mg/L)⁸⁾

<3.9 (試験生物: コイ、試験期間: 6 週間、被験物質設定濃度: 0.1 mg/L)⁸⁾

土壌吸着性

土壌吸着定数 (Koc) : 53 (PCKOCWIN¹²⁾により計算)

(4) 製造輸入量及び用途

① 生産量・輸入量等

本物質の平成7~15年における国内生産量(推定)は200t/年とされている¹³⁾。化学物質排出把握管理促進法(化管法)の製造・輸入量区分は1,000tである。

② 用途

本物質の主な用途、排出源は触媒(ウレタン用)、合成原料、試薬(アンチモン・ビスマス・金の検出試薬)とされている¹⁴⁾。また、有機または無機酸との塩は駆虫剤として使用される¹⁵⁾。

(5) 環境施策上の位置付け

本物質は化学物質審査規制法第二種監視化学物質(通し番号: 438)及び化学物質排出把握管理促進法第一種指定化学物質(政令番号: 258)として指定されている。

2. 暴露評価

生態リスクの初期評価のため、水生生物の生存・生育を確保する観点から、実測データをもとに基本的には水生生物の生息が可能な環境を保持すべき公共用水域における化学物質の暴露を評価することとし、データの信頼性を確認した上で安全側に立った評価の観点から原則として最大濃度により評価を行っている。

(1) 環境中への排出量

ピペラジンは化管法の第一種指定化学物質である。同法に基づき公表された、平成15年度の届出排出量¹⁾、届出外排出量対象業種²⁾、届出外排出量非対象業種・家庭・移動体³⁾から集計した排出量等を表2.1に示す。なお、届出外排出量非対象業種・家庭・移動体の推計はなされていなかった。

表 2.1 化管法に基づく排出量及び移動量（PRTR データ）の集計結果（平成 15 年度）

	届出				届出外（国による推計）				総排出量（kg/年）				
	排出量（kg/年）				移動量（kg/年）		排出量（kg/年）				届出 排出量	届出外 排出量	合計
	大気	公共用水域	土壌	埋立	下水道	廃棄物移動	対象業種	非対象業種	家庭	移動体			
全排出・移動量	45	16,504	0	0	24	93,259	3,462	—	—	—	16,549	3,462	20,012

業種別届出量（割合）

化学工業	35 (78.0%)	8,162 (49.5%)	0	0	24 (100%)	17,717 (19.0%)
倉庫業	10 (22.0%)	0	0	0	0	0
電気機械器具製造業	0	8,250 (50.0%)	0	0	0	24,440 (26.2%)
窯業・土石製品製造業	0	92 (0.6%)	0	0	0	0
農業製造業	0	0	0	0	0	2 (0.002%)
医薬品製造業	0	0	0	0	0	51,101 (54.8%)

総排出量の構成比(%)	
届出	届出外
83%	17%

本物質の平成15年度における環境中への総排出量は20tとなり、そのうち届出排出量は17tで全体の83%であった。届出排出量のうち0.045tが大気へ、17tが公共用水域へ排出されるとしており、公共用水域への排出量が多い。この他に下水道への移動量が0.024t、廃棄物への移動量が93tであった。届出排出量の主な排出源は、大気への排出が多い業種は化学工業（78%）であり、公共用水域への排出が多い業種は電気機械器具製造業（50%）及び化学工業（50%）であった。

表2.1に示したようにPRTRデータでは、届出排出量は媒体別に報告されているが、届出外排出量の推定は媒体別には行われていない。届出外排出量の媒体別配分を「平成15年度PRTR届出外排出量の推計方法等の詳細」⁴⁾をもとに行い、届出排出量と媒体別に合計したものを表2.2に示す。

環境中への推定排出量は、水域が20t（全体の99%超）であった。

表 2.2 環境中への推定排出量

媒体	推定排出量 (kg)
大気	55
水域	19,957
土壌	0

(2) 媒体別分配割合の予測

本物質の環境中の媒体別分配割合を、表2.1に示した環境中への排出量と下水道への移動量を基に表2.1に示した環境中への排出量と下水道への移動量を基に、USES3.0をベースに日本固有のパラメータを組み込んだMackay-Type LevelⅢ多媒体モデル⁵⁾を用いて予測した。予測の対象地域は、平成15年度環境中への推定排出量が最大であった山口県（大気への排出量0.02t、公共用水域への排出量8.1t）とした。予測結果を表2.3に示す。

本物質の環境中への排出は水域が大部分を占めており、環境中の媒体別分配割合は水域が99.2%と予測された。

表 2.3 媒体別分配割合の予測結果

媒 体	分配割合 (%)
大 気	0.0
水 域	99.2
土 壌	0.0
底 質	0.7

(注) 環境中で各媒体別に最終的に分配される割合を質量比として示したもの。

(3) 各媒体中の存在量の概要

本物質の水質及び底質中の濃度について情報の整理を行った。媒体ごとにデータの信頼性が確認された調査例のうち、より広範囲の地域で調査が実施されたものを抽出した結果を表2.4に示す。

表 2.4 各媒体中の存在状況

媒体	幾何 平均値	算術 平均値	最小値	最大値	検出 下限値	検出率	調査 地域	測定年	文献
公共用水域・淡水 $\mu\text{g/L}$	<30	<30	<30	<30	30	0/4	全国	1986	6
公共用水域・海水 $\mu\text{g/L}$	<30	<30	<30	<30	30	0/6	全国	1986	6
底質(公共用水域・淡水) $\mu\text{g/g}$	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0/3	全国	1986	6
底質(公共用水域・海水) $\mu\text{g/g}$	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.03	0/5	全国	1986	6

(4) 水生生物に対する暴露の推定（水質に係る予測環境中濃度：PEC）

本物質の水生生物に対する暴露の推定の観点から、水質中濃度を表2.5のように整理した。評価に耐えるデータは得られなかった。

表 2.5 公共用水域濃度

水 域	平 均	最 大 値
淡 水	評価に耐えるデータは得られなかった (過去のデータとして概ね 30 µg/L 未満 (1986))	評価に耐えるデータは得られなかった (過去のデータとして概ね 30 µg/L 未満 (1986))
海 水	評価に耐えるデータは得られなかった (過去のデータとして 30 µg/L 未満程度 (1986))	評価に耐えるデータは得られなかった (過去のデータとして 30 µg/L 未満程度 (1986))

注) 公共用水域・淡水は、河川河口域を含む。

3. 生態リスクの初期評価

水生生物の生態リスクに関する初期評価を行った。

(1) 水生生物に対する毒性値の概要

本物質の水生生物に対する毒性値に関する知見を収集し、その信頼性を確認したものを生物群（藻類、甲殻類、魚類及びその他）ごとに整理すると表3.1のとおりとなった。

表 3.1 水生生物に対する毒性値の概要

生物群	急性	慢性	毒性値 [µg/L]	生物名	生物分類	エンドポイント /影響内容	暴露期間 [日]	信頼性			文献 No.
								a	b	c	
藻類		○	34,200	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	緑藻類	NOEC GRO(RATE)	3			○ ^{*2}	2) ^{*3}
		○	46,000	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	緑藻類	NOEC GRO(AUG)	3			○ ^{*2}	1)
	○		91,200 ^{*1}	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	緑藻類	EC ₅₀ GRO(AUG)	3	○			1)
	○		132,000	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	緑藻類	EC ₅₀ GRO(RATE)	3	○			2) ^{*3}
甲殻類		○	32,700	<i>Daphnia magna</i>	オオミジンコ	NOEC REP	21	○			1)
	○		106,000	<i>Daphnia magna</i>	オオミジンコ	EC ₅₀ IMM	2	○			1)
魚類	○		>100,000	<i>Oryzias latipes</i>	メダカ	LC ₅₀ MOR	4	○			1) ^{*4}
その他	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

毒性値 (太字) : PNEC 算出の際に参照した知見として本文で言及したもの

毒性値 (太字下線) : PNEC 算出の根拠として採用されたもの

信頼性 : 本初期評価における信頼性ランク (a, b までを採用)

a : 毒性値は信頼できる、b : 毒性値はある程度信頼できる、c : 毒性値の信頼性は低いあるいは不明

エンドポイント

EC₅₀(Median Effective Concentration) : 半数影響濃度、LC₅₀(Median Lethal Concentration) : 半数致死濃度、

NOEC(No Observed Effect Concentration) : 無影響濃度

影響内容

GRO (Growth) : 生長 (植物)、成長 (動物)、IMM (Immobilization) : 遊泳阻害、MOR (Mortality) : 死亡、

REP (Reproduction) : 繁殖、再生産

() 内 : 試験結果の算出法

AUG (Area Under Growth Curve) : 生長曲線下の面積により求める方法 (面積法)、

RATE : 生長速度より求める方法 (速度法)

*1 原則として速度法から求めた値を採用しているため、PNEC の算出の根拠としては用いない

*2 本物質は pH を上げる特性があるため、藻類の試験は急性毒性試験としては有効であるが、慢性毒性値としての信頼性は「c」とした

*3 文献1)をもとに、試験時の実測濃度(幾何平均値)を用いて、速度法により0-72時間の毒性値を再計算したもの

*4 限度試験(毒性値を求めるのではなく、定められた濃度において毒性の有無を調べる試験)

信頼性が認められた知見のうち、生物群ごとに急性毒性値及び慢性毒性値のそれぞれについて最も小さい値を予測無影響濃度(PNEC)導出のために採用した。その知見の概要は以下のとおりである。

1) 藻類

環境省は¹⁾OECDテストガイドラインNo.201 (1984)に準拠して、緑藻類 *Pseudokirchneriella subcapitata* (旧*Selenastrum capricornutum*) の生長阻害試験をGLP試験として実施した。試験

は開放系で行われた。設定試験濃度は0、30.0、46.0、70.0、110、160、250mg/L（公比1.5）であり、試験終了時の実測濃度は設定濃度の48%～98%であった。毒性値の算出には実測濃度（試験開始時と終了時の幾何平均値）を用い、速度法による72時間半数影響濃度（EC₅₀）は132,000μg/Lであった²⁾。なお面積法による毒性値はこれより低かったが、本初期評価では原則として生長速度から求めた値を採用している。

2) 甲殻類

環境省¹⁾はOECDテストガイドラインNo.202 (1984)に準拠して、オオミジンコ*Daphnia magna*の急性遊泳阻害試験をGLP試験として実施した。試験は密閉系・半止水式（24時間換水）で行われた。設定試験濃度区は0、10.0、21.0、44.0、94.0、200 mg/L（公比2.1）であり、試験溶液の調製にはElendt M4飼育水が用いられた。被験物質の実測濃度は、24時間後も設定濃度の81%～99%が維持されていた。設定濃度に基づく48時間半数影響濃度（EC₅₀）は106,000μg/Lであった。

また、環境省¹⁾はOECDテストガイドラインNo.211 (1998)に準拠して、オオミジンコ*Daphnia magna*の繁殖試験をGLP試験として実施した。試験は密閉系の半止水式（24時間毎換水）で行われた。設定試験濃度は0、1.0、3.2、10.0、32.0、100 mg/L（公比3.2）であり、試験溶液の調製にはElendt M4飼育水が用いられた。被験物質の実測濃度は常に設定濃度の92%～130%であった。実測濃度（時間加重平均値）に基づく21日間無影響濃度（NOEC）は32,700μg/Lであった。

3) 魚類

環境省¹⁾はOECDテストガイドラインNo.203 (1992)に準拠して、メダカ*Oryzias latipes*を用いて急性毒性試験をGLP試験として実施した。この試験は密閉系の半止水式（24時間毎換水）で行われ、限度試験（設定濃度 100 mg/L）であった。試験溶液の調製には、脱塩素水が用いられた。被験物質暴露によるメダカの死亡率は0%、対照区の死亡率も0%であった。被験物質の実測濃度は24時間後においても設定濃度の99%であり、96時間半数致死濃度（LC₅₀）は設定濃度に基づき100,000 μg/L 超とされた。

(2) 予測無影響濃度（PNEC）の設定

急性毒性及び慢性毒性のそれぞれについて、上記本文で示した毒性値に情報量に応じたアセスメント係数を適用し、予測無影響濃度（PNEC）を求めた。

急性毒性値

藻類	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	生長阻害；72時間 EC ₅₀	132,000 μg/L
甲殻類	<i>Daphnia magna</i>	遊泳阻害；48時間 EC ₅₀	106,000 μg/L
魚類	<i>Oryzias latipes</i>	96時間 LC ₅₀	100,000 μg/L超

アセスメント係数：100 [3生物群（藻類、甲殻類及び魚類）の信頼できる知見が得られたため]

これらの毒性値のうち確定し最も小さい値（甲殻類の 106,000 μg/L）をアセスメント係数100

で除することにより、急性毒性値に基づくPNECとして 1,100 µg/Lが得られた。

慢性毒性値

甲殻類 *Daphnia magna* 繁殖阻害；21日間 NOEC 32,700 µg/L

アセスメント係数：100 [1生物群（甲殻類）の信頼できる知見が得られたため]

毒性値（甲殻類の32,700 µg/L）をアセスメント係数100で除することにより、慢性毒性値に基づくPNEC値として330 µg/Lが得られた。

本物質のPNECとしては、甲殻類の慢性毒性値から得られた330µg/Lを採用する。

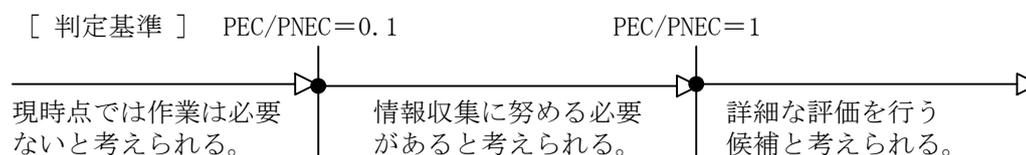
(3) 生態リスクの初期評価結果

表 3.2 生態リスクの初期評価結果

水質	平均濃度	最大濃度（PEC）	PNEC	PEC/ PNEC 比
公共用水域・淡水	評価に耐えるデータは得られなかった（過去のデータとして概ね 30 µg/L 未満（1986））	評価に耐えるデータは得られなかった（過去のデータとして概ね 30 µg/L 未満（1986））	330 µg/L	—
公共用水域・海水	評価に耐えるデータは得られなかった（過去のデータとして 30 µg/L 未満程度（1986））	評価に耐えるデータは得られなかった（過去のデータとして 30 µg/L 未満程度（1986））		—

注)：1) 環境中濃度での（ ）内の数値は測定年を示す。

2) 公共用水域・淡水は、河川河口域を含む。



現時点では評価に耐える十分なデータが得られなかったため、生態リスク評価の判定はできない。本物質の平成7～15年における国内生産量（推定）は200t/年であった。本物質のPNEC値は 330 µg/L であったが、難分解性を示し、平成15年度PRTRデータによれば水域への推定排出量は20tであり、これに基づき大部分が水域に分配すると予測されている。したがって、生産量及び環境排出量の推移を見守った上で、環境中濃度の把握の必要性を検討する必要があると考えられる。

4. 引用文献等

(1) 物質に関する基本的事項

- 1) 化学大辞典編集委員(1963) : 化学大辞典 (縮刷版) 7 共立出版 : 504-505.
- 2) Lide, D.R. ed. (2002-2003): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd ed., Boca Raton, London, New York, Washington DC, CRC Press: 3-262.
- 3) IPCS INCHEM Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations (<http://www.inchem.org/> , 2005.6.28 現在)
- 4) Howard, P.H., and Meylan, W.M. ed. (1997): Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals, Boca Raton, New York, London, Tokyo, CRC Lewis Publishers: 203.
- 5) Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D. (1995): Exploring QSAR Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington D.C., ACS Professional Reference Book:10.
- 6) EU (2004): Risk Assessment Piperazine Final Draft of 22 January 2004.
- 7) O'Neil, M.J. ed. (2001): The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc. (CD-ROM).
- 8) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 : 既存化学物質安全性点検データ (http://www.safe.nite.go.jp/japan/Haz_start.html , 2005.6.01 現在)
- 9) U.S. Environmental Protection Agency, AOPWIN™ v.1.91.
- 10) Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M., and Michalenko, E.M. ed. (1991): Handbook of Environmental Degradation Rates, Boca Raton, London, New York, Washington DC, Lewis Publishers: xiv.
- 11) 通産省公報 (1979.12.20)
- 12) U.S. Environmental Protection Agency, PCKOCWIN™ v.1.66.
- 13) 化学工業日報社(1997) : 13197 の化学商品; 化学工業日報社(1998) : 13398 の化学商品; 化学工業日報社(1999) : 13599 の化学商品; 化学工業日報社(2000) : 13700 の化学商品; 化学工業日報社(2001) : 13901 の化学商品; 化学工業日報社(2002) : 14102 の化学商品; 化学工業日報社(2003) : 14303 の化学商品; 化学工業日報社(2004) : 14504 の化学商品; 化学工業日報社(2005) : 14705 の化学商品
- 14) 環境省(2005) : PRTR データを読み解くための市民ガイドブック 化学物質による環境リスクを減らすために 平成 15 年度集計結果から
- 15) 化学工業日報社(2005) : 14705 の化学商品

(2) 暴露評価

- 1) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課(2005) : 平成 15 年度特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (化学物質排出把握管理促進法) 第 11 条に基づき開示する個別事業所データ
- 2) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課(2005) : 平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の詳細 資料 1 (<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH15/syosai/1susogiri-1.pdf>)

- 3) 製品評価技術基盤機構：届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果 算出事項（対象業種・非対象業種・家庭・移動体）別の集計 表 3-2 都道府県別

(<http://www.prtr.nite.go.jp/prtr/csv/2003a/2003a3-2.csv>)

- 4) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課(2005)：平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の詳細

(<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH15/syosai.html>)

- 5) (独)国立環境研究所(2004)：平成 15 年度新規化学物質挙動追跡調査報告書

- 6) 環境庁環境保健部保健調査室（1987）：昭和 62 年版 化学物質と環境

(3) 生態リスクの初期評価

- 1) 環境省 (2002)：平成 13 年度生態影響試験

- 2) (独) 国立環境研究所 (2005)：平成 16 年度化学物質環境リスク評価検討調査報告書