課題名　C-1003 HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法

課題代表者名　益永 茂樹（横浜国立大学 大学院環境情報研究院 自然環境と情報部門 教授）

研究実施期間　平成22～24年度

累計予算額　72,924千円（うち24年度 22,227千円）

本研究のキーワード（5～10個以下程度）　ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、代替化学物質、ライフサイクルリスク、リスク比較、マテリアルフロー解析

研究体制

（1） HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法
（横浜国立大学）

研究概要

1．はじめに（研究背景等）

国際化学物質管理会議で採択された国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ（SAICM）では、2020年までに「化学物質のライフサイクルを通したリスク評価に基づき、費用と便益、より安全な代替物質の利用可能性とそれらの有効性に配慮しつつリスクを最小化」する必要性が明記され、各国の取り組みが始まっている。わが国でも化学物質リスク評価への取り組みがなされているが、ライフステージや用途が限られていることが多く、また、リスク懸念物質を予防的に代替する際も、総リスクの低減につながるかの事前評価がなされることはまれである。このような背景から、マテリアルフロー解析を基盤としてライフステージ毎の環境放出量と曝露量、およびそれらによる各種のリスクを網羅的に評価し、総リスクの大きいライフステージに対して対策を導入すること、さらには、代替物質／プロセス間で総リスクを比較し、適切な選択を行うことを支援するための全ライフサイクルリスクの評価事例の提示とその手法の一般化が求められている。

2．研究開発目的

製品中に含まれる化学物質による環境リスクの最小化のためには、代替案（代替物質／製品／プロセス）を対象としたライフサイクル（製造～輸送～使用～廃棄・リサイクル）を通じた総リスク比較が必要で、環境放出量と曝露量の把握に基づいてリスク削減すべきライフステージの抽出（全ライフサイクルリスク評価）と、代替案間の総リスク比較に基づいた最適案を選択する手法（代替リスク評価手法）の開発が必要である。本研究では、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約で廃絶候補物質として議論されている臭素系難燃剤 ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）を事例として、可能性のある代替物質／製品／プロセスを抽出し、それらについて全ライフサイクル・リスク評価と代替リスク比較を実施し、具体的な評価事例を提示する。さらに、これらを一般化して、全ライフサイクルを通じた代替リスク評価手法の構築を試みる。得られた情報や考え方は、横浜国立大学安心・安全の科学研究教育センターがインターネットWEBサイトで運営している「事業者の化学物質リスク自主管理の情報基盤」等に搭載し、広く各方面に提供する。

3．研究開発の方法

（1）ライフサイクルを通じた環境放出量評価手法の構築：

研究対象とする残留性化学物質について代替物質／プロセスを抽出し、マテリアルフロー解析に基づきライフステージ別環境放出量推定法を構築する。ライフステージ毎の放出係数を推定・整備するため、特に簡易実験

手法の開発を検討する。最終的には時間変化を含めた動的な環境排出量推定手法を提示する。

（2）ライフサイクルを通じた曝露評価手法の構築：
排出量から環境濃度を予測するツールの収集と整理を行い、項目①から得られた放出量に基づき環境中濃度等を推定し、モニタリング情報等による推定精度の検証を行う。さらにライフステージ毎の主要な曝露シナリオ（曝露経路）の抽出方法と曝露量の推定手法を整備し、ライフサイクルを通じた曝露評価手法を確立する。

（3）代替事例間のライフサイクルリスクの比較とリスク低減手段の提案：
HBCDを事例として、代替物質、代替製品を探索する。次いで、異なる物質、ライフステージ、およびリスクの種類を超えて曝露量からリスクに変換する手法を検討する。またライフサイクル評価も実施する。これらリスク定量化手法やライフサイクル評価に基づき、総リスクを最小にする代替案の選択を支援する代替リスク評価手法を提示する。また、HBCDのリスク最小化手段をまとめる。

4. 結果及び考察

(1) ライフサイクルを通した環境排出量評価手法の構築

1) HBCDを例とした動的マテリアルフロー解析手法
既存の動的マテリアルフロー解析手法に基づき、国際条約で廃絶（生産・使用の禁止）候補物質として議論されている臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）を事例研究対象に取り上げ、日本国内について、経年解析も含めた動的なライフサイクル・マテリアルフローを構築した。次いで、HBCDとその代替候補物質について探索した。既存情報や手法に加え、ⅰ)特許出願検索システムを用いた汎用的な代替物質候補の探索方法、ⅱ)業界ヒアリングによる代替移行シナリオの構築、ⅲ)化学物質の物理化学的性質に基づく使用量の推定方法、などを新たに導入することで、物質代替という動的な変化を考慮した動的マテリアルフロー解析手法を提案した。

2) HBCD等の定常・非定常の排出係数の整備と簡易実験による推計方法の検討
HBCDのマテリアルフローに基づき各ライフステージからの環境排出量を推定するため、排出係数の収集と推定方法について検討した。不足情報を簡易実験により推定した。
a. HBCD含有発泡ポリスチレンからの生成ガス分析
発泡ポリスチレンの1)貯蔵時、やや高温（～100℃）で発生する可燃性ガス、2)火災などの事故時、より高温で排出される有害性ガスを調査することを目的に、2種類の異なる製法の自消性発泡ポリスチレン(XPS, EPS)の各種グレードから放出される可燃性ガス、熱分解により生成する有害性ガスの発生量について、迅速熱解析装置(FTAI)と熱分解装置・ガスクロマトグラフィーを用いた実験を行った。可燃性ガスの放出ではn-ブタン、iso-ブタン、n-ペンタンなどを同定し、また放出量は、加熱温度に依存することがわかった。さらに、FTAIを用いて、微小な圧力変化を検出できるトランスデューサーによりガス放出量を圧力変化として測定した。放出ガス量は、押出法発泡ポリスチレン(XPS)が、ビーズ法発泡ポリスチレン(EPS)より多くなる傾向が観察された。有害性ガスは、最も影響の大きいCOガスに注目して検討した。HBCDを含有する発泡ポリスチレンと含有しない発泡ポリスチレンの400℃での熱分解によるCOガス発生量を比較したところ、HBCD含有品の方がCOガス発生量は多くなった。HBCD難燃剤含有ポリスチレンとリン系難燃剤含有ポリスチレンの400℃での熱分解によるCOガス発生量を比較したところ、HBCD含有品の方がCOガス発生量は多くなることが明らかとなった。
b. HBCD含有製品の焼却時の排出係数の整備のための臭素化有害化学物質の生成機構調査
焼却処理によるHBCDの分解率や、焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成傾向を調査するために、既存の廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉を構築した。構築した焼却実験炉において、HBCD含有カーテンについて焼却実験を行った結果、ブロモトルエン、ブロモベンゼン類（一臭素化体から五臭素化体）、ブロモフェノール類（一臭素化体から三臭素化体）等の芳香族化合物が高い強度で検出された。また、整備した燃焼実験炉を用いて、試薬のHBCDおよび実際のポリスチレン樹脂の燃焼実験を行い、HBCDの分解率や、焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成を測定・調査した。炉内温度800℃、滞留時間2 secで高純度HBCDを燃焼した場合の分解率は99.999983%であり、800℃、2 secでHBCD含有ポリスチレンを燃焼した場合の分解率は99.999979%であった。HBCD燃焼後の排ガス中に含まれているBr-PAHsを分析した結果、800℃、2 secで高純度HBCDを燃焼した場合、BrNap、Br_2Napが、それぞれ85 μg/m^3N、47 μg/m^3Nと、500℃と比較して濃度減少が確認されたが、500℃では検出されなかった3-BrPhe、9-BrPhe、1-BrAnt、および1,5-Br_2Antが測定された。

(2) ライフサイクルを通した曝露評価手法の構築

1）環境モニタリング情報の収集・整理とHBCD等を例としたモデル推定精度の検証・確認

マテリアルフロー解析に基づく環境放出量から環境濃度や曝露評価に繋ぐため環境シミュレーションモデルを利用する。このモデル推定精度の検証・確認のために、初めに我が国のHBCDに関する環境モニタリング情報を収集した。モニタリング情報が少ないため、マテリアルフロー解析から異なる排出源が存在すると推定された3河川を対象にモニタリング調査をおこなった。シミュレーションモデルとして国立環境研究所が公開しているMuSEMを選択し、入力パラメータを現実的な幅で変化させて曝露量を繰り返し計算し、標準的なパラメータ値（今回の曝露量予測に用いた値）を用いた場合からどの程度変化するかを整理した。オクタノール－水分配係数（log Pow）や溶解度は、実測値や推定値のばらつきも大きいことから変化させた幅も大きく、曝露量の計算結果にも大きな影響を及ぼしていることが確認され、パラメータの出典や予測方法（例：EPI Suite）の精度に配慮しつつ予測計算に使用することが重要と考えられた。逆に、計算結果にほとんど影響を及ぼさないパラメータについては、厳密な値を求めるまでの必要がないことが分かった。また、同様に発生源近傍での一般環境大気濃度を予測するMETI-LISモデルでの感度解析を行うとともに、METI-LIS Ver.3.01を使用するためのテクニカルガイダンス資料（簡易マニュアル）を作成し、社会人向けの公開講座および学内の大学院生向けの演習講義で活用した。

2) 主要な曝露シナリオのスクリーニング手法の検討

化学物質の物性から主要な曝露シナリオ（曝露経路）をスクリーニング可能にするために、代表的な物性値をクラス分けし、媒体間移行の起こりやすさや曝露シナリオを考慮する必要があるか否かをスクリーニングする手法を検討した。化学物質の有害性と曝露性を考慮することとし、PRTR対象物質を用いて、①毒性（毒性スコア）１２クラス、②排出量（排出量スコア）９クラスのクラス分け手法を決定した。③媒体間の移行（媒体移行スコア）については、曝露シナリオの各媒体間での移行や蓄積のし易さを表す代表的な物性値を選定し、その物性値に基づきその媒体間移行の起こり易さをクラス分けした。①～③のスコアを乗じた総スコアにより、優先的にリスク評価を行うべき物質をスクリーニングした。PRTR物質を対象としたスクリーニングでは、初期リスク評価書でより詳細な評価が必要とされた物質の総スコアが上位に位置したことから、本スクリーニング法の妥当性が示唆された。

さらに、HBCDおよび代替物質について媒体間移行をスコアリングし、その値から主要な曝露シナリオのスクリーニングを試み、比較考察をした。HBCDおよびHBCDの代替物質のいずれの物質もPowが比較的大きく、堆積物への移行や農作物、魚介類への移行（蓄積性大）が大きくなるが推定された。また、代替候補物質であるトリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート（TBNP）、およびトリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート（TDBPIC）は比較的特性が似ており、水中濃度が同程度であれば、HBCD以上に蓄積性が大きくなることが示唆されること、10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド（BCA）、およびアニリノジフェニルホスフェート（ADPP）は比較的特性が似ており、他より蓄積性が低く、揮発しやすくなることが示唆された。HBCDは他の物質と比較して、農作物や魚介類に移行して摂取するリスクが、多くのPRTR対象物質と比較して懸念されることが確認でき、BCAに代替することで、総リスクスコアは低減され、順位も大きく下がることが確認できた。

（3）代替オプション間のライフサイクルリスクの比較とリスク低減手段の提案

1) HBCDとその代替候補物質の動的環境排出量の推定

HBCDとその代替候補物質のライフサイクル・インベントリを、（1）で検討したマテリアルフロー解析を用いて評価した。はじめに特許出願検索システムを用いてHBCDの代替物質138物質を選定し、関連企業へのヒアリングから、既に使用されている、または使用が見込まれる12物質を絞りこんだ。最終的に、予想使用量が多く、解析に必要なデータ量がある5物質をHBCDの代替物質として選定した。結果として4つの主要なHBCD使用用途に対して5種類の代替物質が利用される可能性が高いと判断した。

次に代替物質が導入された際の将来比較をするために、HBCDの代替物質を導入した場合のシナリオとその前提条件を定めた。本研究では、HBCDが使用禁止となり、HBCDが使用されていた各用途において代替が進むシナリオと、レファレンス・シナリオとして、代替物質を導入せず将来にわたってHBCD使用量が継続する、2つのシナリオを想定した。代替シナリオにおける代替の進行は用途に依存するが、2008年頃始まり2013年に完了するとした。HBCD、およびその代替候補化合物の各ライフステージ別環境排出量は、取扱量に排出係数を乗じて算出した。取扱量は統計データから将来を外挿し、排出係数はEPI suiteによって推定した代替化合物の物性パラメータを用いてNITE排出係数一覧表から決定した。

マテリアルフロー解析の結果、代替物質の導入によってHBCDの排出量は、HBCDを継続的に使用した場合と比べて、2020年には約80％減少するが（大気および水域への排出量の合計が1.6トン/年）、HBCD使用中止後も使用中製品にHBCDが残存する（2020年で26,000トン）ため排出が続くことが推定された（図1）。一方、代替物質は、HBCDと比べその使用量が多くなるため、今後、需要量の増加にともない排出量、製品蓄積量ともに経時的に増加することが推定された。

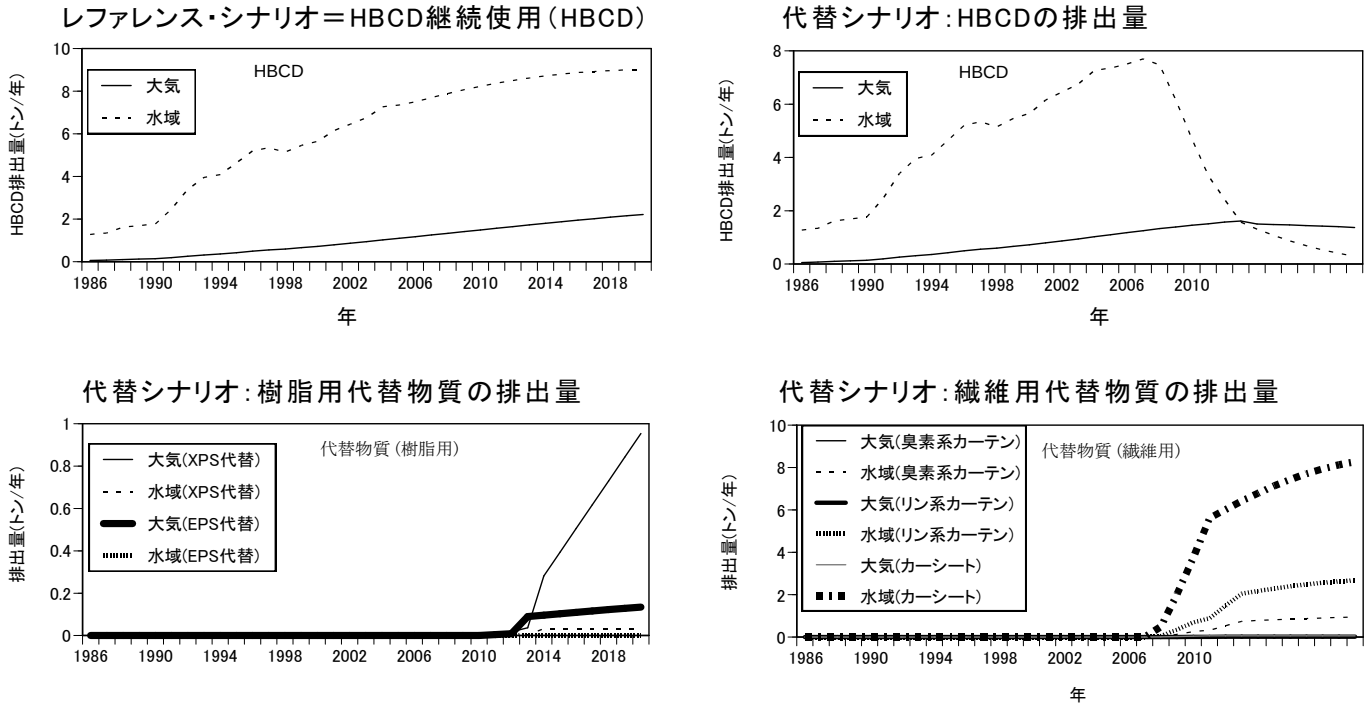


図1　レファレンス・シナリオと代替シナリオにおけるHBCDと代替物質の環境排出量の推移

2) HBCDとその代替候補物質の動的曝露量の推定手法の検討

推定した動的環境排出量、および化学物質の物理化学的情報を入力することで曝露量を推定可能な環境シミュレーションモデル（MuSEM）を用いて、一般環境経由でのヒトへの曝露量を推定した（図2）。2020年において、代替物質移行シナリオでは全代替物質（5物質）の曝露量を合計すると、HBCDを継続的に使用した場合と比較して約10%減少した。一方、用途別にみると断熱材用途からの曝露量は約90%が減少するが、繊維用途からの寄与は15%増加傾向を示すと推定された。

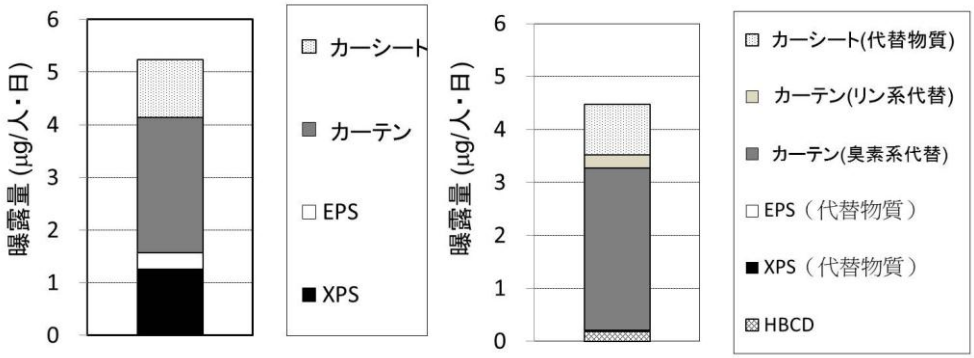


図2　2020年における曝露量比較（左図：HBCDの継続使用シナリオ、右図：代替物質への移行シナリオ）

3) HBCDとその代替候補物質のリスク比較手法の検討

HBCDとその代替候補物質のリスク比較を行うために、毒性試験の実験設計に依存しない有害性評価値を、critical effectを及ぼす濃度をベンチマーク用量として用量反応関係から数理モデルを用いて決定した後、データの不確実性により補正して参照用量*RfD*を推定する方法を検討し、提案した。また、今回抽出されたHBCD代替候補物質については、毒性情報が無いか極端に少ないため、同一エンドポイントでリスクを比較するために、有害性評価支援システム統合プラットフォーム(HESS)を用いて構造活性相関手法による代替物質の有害性推定(NOAEL)を試みた。これにより、HBCD、TBNP、およびBCAのNOAEL値が推定できたが、他の代替候補物質については信頼できる推定ができなかった。前節で推定した曝露量をもとにこれら3物質の曝露マージンを算出し

た。結果として、ヒト健康評価では、HBCDも代替物質も曝露マージンは10^5以上と十分に大きく、リスクの懸念はないと判断された。しかし、用途別にみると代替により、XPS断熱材（HBCD→TBNP）ではリスク低減、カーテン（HBCD→BCA）ではリスク増加の両方の代替であることが示唆され、事前にリスク比較を実施することの重要性が示された。

4）代替オプション間のリスク比較手法の検討

代替物質以外の対応策として、発泡ポリスチレン断熱材の代りとしてグラスウールやウレタンフォーム、難燃加工繊維の代りとして素材難燃糸の利用が考えられる。これら代替製品についてもリスクと環境影響評価項目（CO_2排出量、埋立地消費、代替コスト）をライフサイクル評価により比較した。HBCDを継続使用する基準シナリオを基準として各代替オプションによる環境負荷の増減を変化比で示した（図3）。結果として、代替物質を採用するよりも優れたオプションが存在することが示唆された。

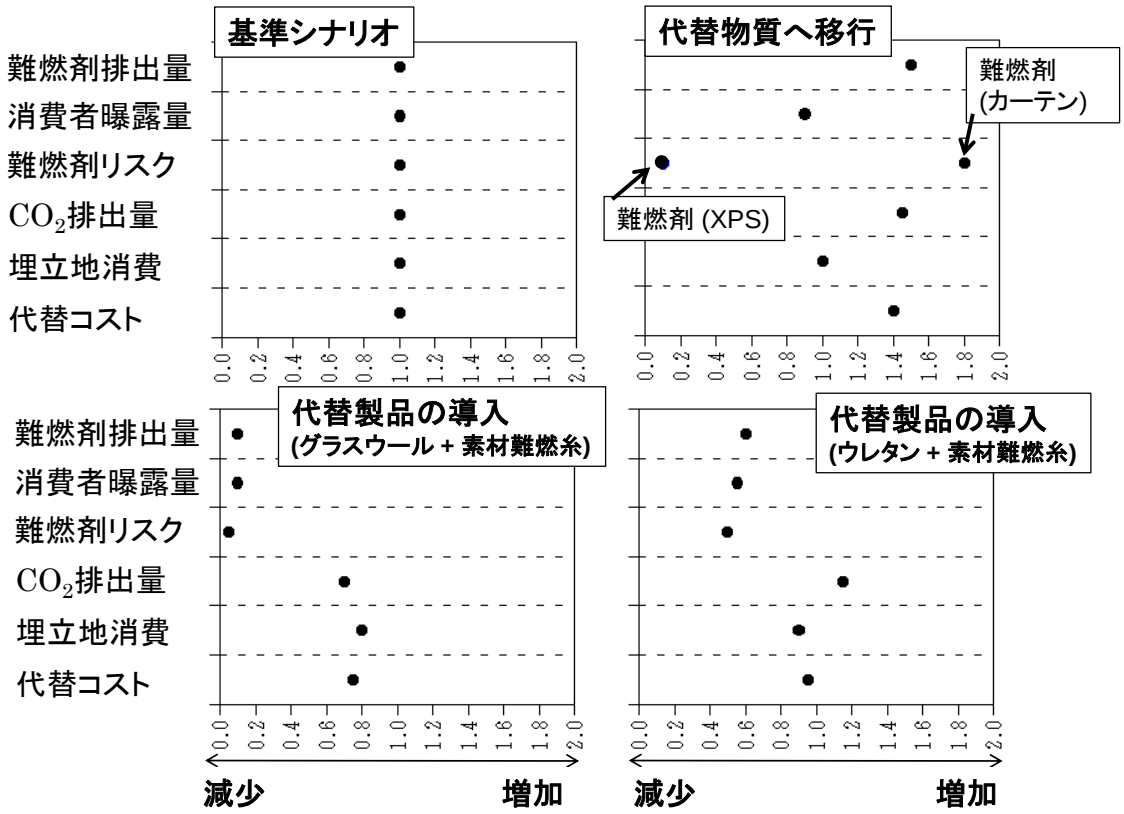


図3　各評価項目の基準シナリオに対する変化
左上図：基準シナリオ（HBCDを継続使用）
右上図：代替物質へ移行
左下図：代替製品の導入（HBCD含有製品をグラスウールで代替）
右下図：代替製品の導入（HBCD含有製品をポリウレタンフォームで代替）

研究の総括

マテリアルフロー解析を基盤した全ライフサイクルを通した化学物質のリスク評価手法を事例研究により以下が可能となった。

① リスク低減のために対策すべきライフステージの明確化
② 代替化学物質間での全ライフサイクルリスク比較
③ ライフサイクル評価の概念を考慮した環境評価項目との比較

特に、規制対象物質のマテリアルフローを構築できれば、代替候補物質については物性や毒性情報だけを揃えることで、比較的容易に事前のリスクや環境影響比較が可能になる点が本研究で提示した方法の長所である。

また、高性能な事例物質HBCDが規制された場合、より優れた代替物質が存在しないため、用途毎に多様な代替物質に移行が起こると想定された。量が少なめでも、多種類の化学物質が使用されるのは、化学物質管理の面からは問題が多い。優れた代替物質（臭素系ポリマーが候補とされている）が現れれば再統合に向かうは

ずであり、規制の導入時期を調整することでスムーズに代替を進められる可能性がある。既に利用可能な代替物質に加えて、開発動向にも注目した予測評価も必要である。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

本研究は、これまで検討事例の少なかった化学物質のライフサイクルにわたるリスク評価を、HBCDを対象として遂行するのみならず、対象化学物質と代替化合物や代替プロセスとの間のリスク比較によって、より適切なリスク低減施策立案に資する新たな考え方の提案を目指したものである。

具体的な科学的意義としては、化学物質が規制を受けた際の代替物質の探索と特定に至る手順を明らかにしたこと。そして、対象物質のマテリアルフロー解析に基づき、代替過程を考慮した汎用的な環境排出量の推定手法を構築・提示し、それらを用いたライフサイクルを通した曝露とリスク評価手法によって、リスク低減の方法を提案することができた点である。これにより、物性情報の少ない代替物質についても、対象物質のマテリアルフロー解析結果を下敷きにすることで、環境排出量と曝露量の予測が可能になり、将来予測と代替比較が可能となった。

また、毒性情報の質が異なる代替物質の間で、平等なリスク評価を行うための手順についても提案した。

事例研究したHBCDと代替候補物質については、それらのマテリアルフローの経時推移予測を行った。その結果、代替物質の導入によって2020年にはその排出量の80%以上が削減されるが、長期寿命をもつ製品中に残存すること、代替物質はHBCDに比べてその使用量が多くなるため、HBCDと代替物質の総排出量は増加すると予測された。曝露やリスクでは用途によって増減が予想され、より良い代替オプションの選択には事前代替評価が必須であることを明らかにした。

(2)環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

環境省大臣官房 廃棄物・リサイクル対策部 産業廃棄物課 適正処理・不法投棄対策室からの委託事業として、エックス都市研究所が開催する「平成23年度POPs廃棄物国際的動向等調査検討会」に益永が座長として参画した(2011年12月～2012年3月30日)。本検討会では農薬のエンドスルファンと難燃剤HBCDの日本における利用と廃棄について調査しており、本研究のHBCDマテリアルフロー解析の成果が利用された。

環境省 環境保健部 企画課 化学物質審査室からの請負調査として、みずほ情報総研株式会社が開催する「難分解性・高濃縮性化学物質に係る鳥類毒性検討会」に益永が委員として参画した(2011年12月～2012年3月30日)。本検討会ではマテリアルフロー解析に基づくHBCDの環境放出量の推定が検討され、本研究で行ったHBCDのマテリアルフローや環境排出の結果が検討の基礎情報として利用された(みずほ情報総研株式会社 平成23年度環境省請負業務報告書 平成23年度高濃縮性化学物質による生態系への影響対策検討業務報告書[平成24年3月])。

環境省 環境保健部 企画課 化学物質審査室からの請負調査として、みずほ情報総研株式会社が開催した「平成24年度ヘキサブロモシクロドデカンのリスク評価等検討会」に益永が委員とし参画した(2013年2月～2013年3月29日)。本研究の成果の一部が参照データ等として利用された(みずほ情報総研株式会社 平成24年度環境省請負業務報告書 平成24年度ヘキサブロモシクロドデカンのリスク評価等検討業務報告書[平成25年3月])。

HBCDも今後審議対象となると想定される環境省 中央環境審議会 環境保健部会における「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に関連する審議や、経済産業省化学物質審議会審査部会における化審法で化学物質の安全性評価の審議など、本研究の担当者が関係している環境省、経済産業省、および地方自治体等の化学物質管理・リスク評価に関する諸委員会において、本研究の成果に基づいて審議の深化に貢献した。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

平成25年5月の残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約第6回締約国会議(COP6)で、HBCDは同条約の附属書A(廃絶)(ただし、建築用のビーズ法発泡ポリスチレンおよび押出発泡ポリスチレン用途は除外)に追加されることが決定された。本研究におけるHBCDの代替候補物質の探索結果や、HBCDと代替候補物質との排出量やリスクの比較結果は、我が国におけるHBCD規制施策の立案に対して有用な基礎情報となると期待される。

環境省 中央環境審議会 環境保健部会における「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に関連した審議や、経済産業省化学物質審議会審査部会における「化学物質の審査および製造等の規制に関する法

律」の運用に関する審議に資するよう、今後も上記HBCD事例検討結果、および本研究で開発した代替リスク評価手法は、研究成果の発信に務めたい。また、本研究参画者が関係している環境省、経済産業省、および地方自治体等の化学物質管理・リスク評価に関する諸委員会においても、本研究成果を利用して審議の深化に貢献したい。

本研究で得られた、リスク評価に用いた情報源やリスク評価ツールの利用方法に関する知見やリスク評価研究の成果は、環境科学会のシンポジウムや本学で主催する公開講座、ホームページなどから、広く情報発信を開始している。行政においても、多様な化学物質のリスク評価の場面での情報活用が期待される。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

＜査読付き論文＞

1) Managaki S, Hondo H, Yokoyama Y, Miyake Y, Kobayashi T, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compound,* Vol. 72, 1691-1694 (2010)
"Comparative study between life-cycle HBCD and CO_2 emissions for the risk trade-off analysis"
2) Miyake Y, Managaki S, Yokoyama Y, Nakai S, Kataoka T, Nagasawa E, Shimojima M, Masunaga S, Hondo H, Kobayashi T, Kameya T, Kimura A, Nakarai T, Oka Y, Otani H and Miyake A: *Organohalogen Compound,* Vol. 72, 1613-1619 (2010)
"A comparative study of human health risks posed by a flame retarded curtain with hexabromocyclododecane (HBCD)"
3) Miyake Y, Tang L, Kobayashi T, Kameya T, Managaki S, Masunaga S, Fujimine Y, Horii Y and Amagai T: *Organohalogen Compounds* Vol. 73, 412-415 (2011).
"A Preliminary Study for Combustion of Hexabromocyclododecane (HBCD) and Its By-products (HBCD) and Its By-products"
4) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 73, 2063-2066 (2011)
"Substance Flow Analysis of HBCD, Considering the Switch to its Alternatives"
5) Managaki S, Enomoto I, Masunaga S: *Journal of Environmental Monitoring* 14[3] 901- 907 (2012) DOI: 10.1039/c2em10621c
"Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment"
6) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Nakarai T, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 74, 1510-1512 (2012)
"Exposure of HBCD and its alternative flame retardants based on substance flow analysis"
7) Oh JK, Kotani K, Managaki S, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 74, 596-599 (2012)
"Profile for hexabromocyclododecane and its degradation product in river sediment, Japan and Korea"
8) 上田裕之、小林剛、亀屋隆志、高橋ゆかり:環境情報科学論文集, Vol. 26, 79-82 (2012)
「多様な有機化合物の気相を経由した油脂および脂肪性食品への移行経路の重要性のスクリーニング評価」

(2)主な口頭発表(学会等)

1) Miyake Y., Managaki S., Yokoyama Y., Nakai S., Kataoka T., Nagasawa E., Shimojima M., Masunaga S., Hondo H., Kobayashi T., Kameya T., Kimura A., Nakarai T., Oka Y., Otani H. and Miyake A: BFR2010, Kyoto, Japan (Apr. 2010)
"Preliminary health risk assessment for hexabromocyclododecane (HBCD) in a flame retarded curtain in Japan"
2) Inoue T., Managaki S., Masunaga S.: BFR2010, Kyoto, Japan (Apr. 2010)
"Socio-economic analysis of restriction of brominated flame retardant HBCD use"
3) Managaki S., Yokoyama Y., Hondo H., Masunaga S.: SETAC Asia/Pacific Annual Meeting 2010, Guangzhou, China, pp.476-477 (June 2010)
"Analysis of brominated flame retardants from a life-cycle perspective"
4) 益永茂樹, 真名垣聡, 本藤祐樹, 横山泰一:環境科学会2010年会, 東洋大学, pp.130-131 (2010年9月)
(招待講演)
「化学物質のライフサイクルに亘るリスク評価の試み」
5) 酒井実, 畠山周作, 山田尚弘, 小林剛, 亀屋隆志, 三宅祐一:環境科学会2010年会, 東洋大学, pp.22

（2010年9月）
「環境中に排出される多様な化学物質の高懸念曝露シナリオのスクリーニング手法」
6) Miyake Y., Managaki S., Yokoyama Y., Nakai S., Kataoka T., Nagasawa E., Shimojima M., Masunaga S., Hondo H., Kobayashi T., Kameya T., Kimura A., Nakarai T., Oka Y., Otani H. and Miyake A.: Dioxin 2010, San Antonio, U.S.A. (September 2010)
"A comparative study of human health risks posed by a flame retarded curtain with hexabromocyclododecane (HBCD)"
7) Managaki S., Hondo H., Yokoyama Y., Miyake Y., Kobayashi K., Miyake A., Masunaga S.: Dioxin 2010, San Antonio, U.S.A. (September 2010)
"Comparative study between life-cycle HBCD and CO_2 emissions for the risk trade-off analysis"
8) 小谷健輔，益永茂樹：日本リスク研究学会第23回年次大会講演論文集，Vol. 23, pp.313-318 （2010年11月）
「臭素系難燃剤とリン系難燃剤のリスク比較の予備的検討」
9) Inoue T., Managaki S., Masunaga S.: Ecobalance 2010, Tokyo, Japan, pp.9-12 (November 2010)
"Comparison of social cost between brominated flame retardant HBCD and its alternatives"
10) Managaki S., Yokoyama Y., Masunaga S., Miyake Y., Kobayashi T, Miyake A., Hondo H.: Ecobalance 2010, Tokyo, Japan, pp.493-496 (November 2010)
"Risk trade-offs between brominated flame retardants and GHG emissions from life cycle perspective; Toward sustainable chemicals assessment"
11) 小林剛，山田尚弘，酒井実，三宅祐一，亀屋隆志，藤江幸一：第45回日本水環境学会年会講演集，pp. 638 (2011年3月)
「土壌環境に排出された化学物質の人への高懸念曝露シナリオのスクリーニング手法」
12) Nakarai T., Yoshino S., Nishimaru I., Kutsumi M., Miyake A.: 7th Global Congress on Process Safety (GCPS 2011), Chicago, U.S.A. (March 2011)
"Accident/incident scenarios based on life stages across the complete chemical/product life cycle"
13) Yoshino S, Nishimaru I, Kutsumi M, Miyake A: Proceedings of Global Conference on Process Safety (GCPS 2011) (March 13-16, 2011, Chicago, USA)
"Accident/Incident Scenarios based on Life Stages across the Complete Chemical/Product Life Cycle"
14) 三宅祐一，唐亮，小林剛，亀屋隆志，真名垣聡，益永茂樹，藤峰慶徳，堀井勇一，雨谷敬史：第52回大気環境学会年会，p. 525,(2011年9月、長崎)
「臭素系難燃剤HBCDの焼却による臭素化多環芳香族炭化水素類の生成調査」
15) 真名垣聡，小谷健輔，小林剛，本藤祐樹，半井豊明，三宅淳巳，益永茂樹：日本リスク研究学会第24回年次大会，p. 65-67 (2011年11月、静岡)
「サブスタンスフロー解析に基づく臭素系難燃剤HBCDの曝露解析」
16) 上田裕之，小林剛，山田尚弘，高橋ゆかり：日本リスク研究学会第24回年次大会，p. 247-250 (2011年11月、静岡)
「放射性セシウムを例とした土壌汚染由来の曝露シナリオとリスク評価のための要点整理」
17) 真名垣聡，小林剛，三宅祐一，本藤祐樹，三宅淳巳，益永茂樹：平成23年度室内環境学会学術大会，p. 224-225(2011年12月、静岡)
「消費者製品中にストックされた臭素系難燃剤HBCDの排出及び曝露分析」
18) Kotani K, Managaki S and Masunaga S: Society of Risk Analysis 2011 Annual Meeting, p. 129 (December 2011, Charleston, U.S.A.)
"A study on alternative risk assessment scheme of frame retardants"
19) Managaki S, Kotani K, Hondo H, Kobayashi T, Miyake A and Masunaga S: Society of Risk Analysis 2011 Annual Meeting, p. 139 (December 2011, Charleston, U.S.A.)
"Substance flow based risk assessment from a Life-Cycle Perspective for HBCD in Japan"
20) 上田裕之、小林剛、山田尚弘、酒井実、高橋ゆかり、亀屋隆志：第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会(2012)要旨集 p. 362-367 (2012.6.14-15; 埼玉会館)
「土壌汚染に関わる主要な暴露経路と評価手法の整理」
21) Toyoaki Nakarai, Satoru Yoshino, Satoshi Managaki, Shigeki Masunaga, Atsumi Miyake: PSAM11 ESREL 2012, Proceedings of Meeting p. 4701-4710 (25-29 June 2012, Helsinki, Finland)
"Physical Hazards Comparison Based on Flammable Gas Release for Two Kinds of Polystyrene Foams"

22) Jung-Keun Oh, Satoshi Managaki, Shigeki Masunaga: Water and Environment Technology Conference 2012 (WET2012) Program and Abstracts, p. 25 (2012.6.29-30; The University of Tokyo)
"Study on environmental behavior of HBCD and its degradation products in river sediment, Japan"
23) 呉正根，小谷健輔，真名垣聡，益永茂樹：第21回環境化学討論会（2012）要旨集(CD版) p. 340-341 (2012.7.11～13；愛媛県県民文化会館)
「河川底質におけるHBCDとその分解産物の分布」
24) 真名垣聡：第21回環境化学討論会　ランチョンセミナー（2012）（2012.7.12; 愛媛県県民文化会館）
「環境規制による動的変化を考慮した臭素系難燃剤HBCDの環境排出予測」
25) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Nakarai T, Miyake A, Masunaga S: 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2012) (2012.8.26-31; Cairns, Australia)
"Exposure of HBCD and its alternative flame retardants based on substance flow analysis"
26) Oh JK, Kotani K, Managaki S, Masunaga S: 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2012) (2012.8.26-31; Cairns, Australia)
"Profile for hexabromocyclododecane and its degradation product in river sediment, Japan and Korea"
27) 呉正根、真名垣聡、益永茂樹：環境科学会2012年会要旨集 p. 75（2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「日本における河川底質中HBCDの環境動態」
28) 小谷健輔、真名垣聡、益永茂樹：環境科学会2012年会要旨集 p. 81 （2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「有機リン系難燃剤の有害性予測モデルの開発とリスクトレードオフ解析への適用」[学会最優秀発表賞]
29) 吉野悟、半井豊明、西丸郁也、三宅淳巳：環境科学会2012年会要旨集 p. 152-153（2012年9月14日，横浜国立大学）
「フィジカル曝露シナリオに基づくHBCD含有プラスチックのハザード解析」
30) 小林剛、酒井実、上田裕之、亀屋隆志、三宅祐一：環境科学会2012年会要旨集 p. 154-155 (2012.9.13-14; 横浜国立大学)
「リスク評価のための多様な暴露シナリオの評価」
31) 益永茂樹、本藤祐樹、真名垣聡：環境科学会2012年会要旨集 p. 150-151（2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「製品中HBCDのライフサイクル評価と代替比較に基づく環境リスク低減」
32) 小谷健輔、益永茂樹：日本リスク研究学会第25回年次大会講演論文集 p.134-138 (2012.11.9-11; 滋賀大学彦根キャンパス)
「定量的健康リスク評価のための有機リン化合物のQSARモデルの開発」
33) Masunaga S: ENFIRO 2nd Workshop (2012.11.7-8, Brussels, Belgium)
"Environmental risk minimization method based on life cycle risk assessment and alternative assessment for HBCD in products" （招待講演）
34) 真名垣聡、小谷健輔、小林剛、本藤祐樹、半井豊明、三宅淳巳、益永茂樹：日本リスク研究学会第25回年次大会講演論文集 p. 292-296 (2012.11.9-11; 滋賀大学彦根キャンパス)
「製品中HBCDのライフサイクル評価：物質代替を考慮した環境リスク低減への枠組み」
35) 真名垣聡、益永茂樹、小林剛、半井豊明、三宅淳巳、本藤祐樹：第8回日本LCA 学会研究発表会 (2013.3.6-8;立命館大学びわこ・くさつキャンパス)
「代替比較に基づく難燃剤含有製品の規制影響分析」
36) 益永茂樹：「難燃剤とその代替物質のリスク」に関するワークショップ（2013.3.21、東京国際フォーラム）
「製品中HBCDのライフサイクル評価と代替比較に基づく環境リスク低減手法」

7. 研究者略歴

課題代表者:　益永　茂樹
東京大学大学院工学研究科修了、工学博士、
現在、横浜国立大学大学院環境情報研究院教授

研究参画者
1)：益永　茂樹 （同上）
2)：三宅　淳巳
横浜国立大学大学院工学研究科修了、工学博士、
現在、横浜国立大学大学院環境情報研究院教授
3)：本藤　祐樹
京都大学大学院エネルギー科学研究科修了、博士(エネルギー科学)、

現在、横浜国立大学大学院環境情報研究院教授
4):小林　剛
横浜国立大学大学院工学研究科修了、博士(工学)、
現在、横浜国立大学大学院環境情報研究院准教授

C-1003　HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法

（１）HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法

横浜国立大学
大学院環境情報研究院　　益永 茂樹・三宅 淳巳・小林 剛・本藤 祐樹

＜研究協力者＞
横浜国立大学　大学院環境情報研究院　　真名垣 聡・半井 豊明
静岡県立大学　環境科学研究所　　三宅 祐一
横浜国立大学　安心・安全の科学研究教育センター　　吉野 悟（平成23年年3月31日まで）
日本大学　生産工学部　　吉野 悟（平成23年年4月1日より）
横浜国立大学　大学院環境情報学府　院生　　呉 正根・小谷 健輔

平成22～24年度累計予算額：72,924千円
（うち、平成24年度予算額：22,227千円）
予算額は、間接経費を含む。

［要旨］
製品中化学物質の環境リスクを最小化するには、対象物質と代替案（代替物質／プロセス）双方のライフサイクルを通じたリスクの把握が重要で、そのためにはリスクを削減すべきステージの抽出（ライフサイクルリスク評価）と、代替案間の総リスク比較に基づいた最適案の選択手法（代替比較）の開発が必要となる。本研究では、臭素系難燃剤ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）とその代替案を対象に、具体的な評価事例の提示と評価手法の開発に取り組み、次の成果を得た。
（１）ライフサイクルを通した環境排出量評価手法の構築：HBCDとその代替候補物質を対象に、マテリアルフロー解析に基づいた動的環境排出量の推定手法を提案した。さらに、難燃剤含有カーテン焼却時の排出物質や、難燃剤含有プラスチックの燃焼や熱分解時（火事など不完全燃焼を想定）の生成ガスについて簡易実験による検討を行い、不足する放出データを補完した。
（２）ライフサイクルを通した曝露評価手法の構築：HBCDの環境濃度データやその分解生成物情報を収集すると共に、環境動態予測モデルの推定精度の確認と曝露シナリオのスクリーニング手法の検討のために感度解析を行い、曝露量を左右する代表的な物性値を抽出した。また、物性値などから懸念される曝露シナリオを推定する手法についてとりまとめた。
（３）代替オプション間のライフサイクルリスクの比較とリスク低減手段の提案：検討した動的排出量評価手法と曝露評価手法を用いて、HBCD継続使用、代替物質への移行、代替製品へ移行の

３つの場合で比較検討した。予測曝露量と簡易推定した有害性情報に基づいたリスク比較では、用途によりリスク低減と増大の両方が起こり得た。他方、ライフサイクル評価に基づく代替製品との比較では、代替物質への移行よりも優れたオプションの存在が示唆された。

以上、マテリアルフロー解析に基づいた代替物質や代替製品間の全ライフサイクルを通したリスクと環境影響の比較事例を通して、最良のリスク低減を選択ための手法を提示した。

［キーワード］
ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)、代替化学物質、ライフサイクルリスク、リスク比較、マテリアルフロー解析

１．はじめに

国際化学物質管理会議で採択された国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ（SAICM）では、2020年までに「化学物質のライフサイクルを通したリスク評価に基づき、費用と便益、より安全な代替物質の利用可能性とそれらの有効性に配慮しつつリスクを最小化」する必要性が明記され、各国の取り組みが始まっている。わが国でも化学物質リスク評価への取り組みがなされているが、ライフステージや用途が限られていることが多く、また、リスク懸念物質を予防的に代替する際も、総リスクの低減につながるかの事前評価がなされることはまれである。このような背景から、マテリアルフロー解析を基盤としてライフステージ毎の環境放出量と曝露量、およびそれらによる各種のリスクを網羅的に評価し、総リスクの大きいライフステージに対して対策を導入すること、さらには代替物質／プロセス間で総リスクを比較し、適切な選択を行うことを支援するための全ライフサイクルリスクの評価事例の提示とその手法の一般化が求められている。

２．研究開発目的

製品中に含まれる化学物質による環境リスクの最小化のためには、代替案（代替物質／製品／プロセス）を対象としたライフサイクル（製造～輸送～使用～廃棄・リサイクル）を通じた総リスク比較が必要で、環境放出量と曝露量の把握に基づいてリスク削減すべきライフステージの抽出（全ライフサイクルリスク評価）と、代替案間の総リスク比較に基づいた最適案を選択する手法（代替リスク評価手法）の開発が必要である。本研究では、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約で廃絶候補物質として議論されている臭素系難燃剤 ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）を事例として、可能性のある代替物質／製品／プロセスを抽出し、それらについて全ライフサイクルリスク評価と代替リスク比較を実施し、具体的な評価事例を提示する。さらに、これらを一般化して、全ライフサイクルを通じた代替リスク評価手法の構築を試みる。得られた情報や考え方は、申請機関がインターネットWEBサイトで運営している「事業者の化学物質リスク自主管理の情報基盤」等に搭載し、広く各方面に提供する。

３．研究開発方法

（１）ライフサイクルを通した環境排出量評価手法の構築

HBCDを事例として動的マテリアルフロー解析手法を確立するため、はじめに既往の解析手法や、

物質代替シナリオを考慮するための課題を整理する。次に、文献調査や業界ヒアリング調査などを実施し、HBCDのマテリアルフロー解析のための基礎情報を収集し、他方、HBCDの生産量統計から年次変遷を含む動的なマテリアルフロー解析を行う。次いで、HBCDのライフサイクルを通した環境放出量を推定するため、HBCDの定常・非定常の排出係数を整備する。不足する排出係数については、火事などの非定常時の排出や廃棄段階での焼却を対象とした簡易実験装置を試作するなどして推計を試みる。

次いで、HBCDの代替物質など、新規化合物を含めたライフサイクル環境排出量を推定する手法の検討を行う。最終的に、代替物質／プロセスに関してマテリアルフロー解析を実行し、その結果に基づくライフステージ別環境放出量推定法を構築する。

（２）ライフサイクルを通した曝露評価手法の構築

項目（１）で推定した環境排出量を曝露評価やリスク評価に繋ぐには化学物質の環境挙動モデルなどを用いた環境中濃度のシミュレーション予測が欠かせない。そこで、環境動態予測モデルの精度に関する研究事例等を整理すると共に、予測結果を検証するための環境モニタリング情報の収集・整理を行う。HBCDに関しては環境モニタリング情報が不足することが予想されるので、HBCDの異性体別分析方法を検討した上で、日本の河川堆積物の環境モニタリングを行う。また、HBCDの環境中分解などの環境挙動の把握を目的として、立体異性体別の分析も試みる。以上の結果を利用しつつ、モデルパラメータを変化させることで、予測シミュレーションモデルの推定精度の検証・確認を行う。

曝露評価には主要な曝露シナリオの選択が欠かせない。曝露シナリオのスクリーニング手法の検討、精度向上のために、各環境媒体間での移行に関して、曝露量を左右する代表的な物性値を、その影響の大きさでクラス分けし、スコアリングする手法について検討する。この手法を用いて、曝露シナリオ毎にリスクの懸念が高い化学物質のスクリーニング手法を検討する。さらに曝露シナリオ毎に、環境への排出量情報等が公表されている化管法の旧PRTR対象物質（354物質）を例に情報を収集し、スコアリングを行って、各スコアを乗じた総スコアを算出するプログラムを作成し、化学物質の優先評価順位をリスト化する。また、HBCDの順位も判定できるように、そのスコアリングに用いる物性値を収集する。

（３）代替オプション間のライフサイクルリスクの比較とリスク低減手段の提案

HBCD等を事例として、その代替物質を特許情報や業界ヒアリングなどによって探索し、これらの間で全ライフステージを通したリスク比較手法について検討する。この中では、マテリアルフローに基づき、まず環境排出量を推定し、次いでシミュレーションモデルにより環境中濃度と曝露量について推定を行い、代替化学物質間で比較する。さらにリスク比較のため、毒性情報の整備状況が異なる物質間で平等にリスクを評価するための毒性評価手法について考察、提案すると共に、曝露評価と合わせることでライフステージを通した総リスクを比較するための代替リスク評価手法の構築を試みる。他方、HBCDを含む製品（建築用断熱材、繊維）の代替製品についても探索し、化学物質リスクに加え、他の環境影響項目（CO_2排出、埋立地など）を考慮した代替オプション間の比較方法の検討を行う。

４．結果および考察

（１）ライフサイクルを通した環境排出量評価手法の構築

１）HBCDを例とした動的マテリアルフロー解析手法の整理、改善

ライフサイクルを通した環境排出量の手法構築に先だって、動的マテリアルフロー解析に関する先行研究を調査し、HBCDのマテリアルフロー事例をまとめた。

ａ．動的マテリアルフロー解析手法

ｉ．マテリアルフロー解析の概要

ライフサイクル全体で化学物質のリスクを評価する際、解析に必要なデータを環境モニタリングや、実験による測定のみで満たすには時間・経済的コストともに多くを必要とする。また、例えば化学物質の製造や加工工場の作業環境濃度等、調査そのものが難しい場合もある。そのため、実測データのみに基づく評価の代わりに、排出量推計に基づいて媒体濃度や曝露量を予測する手法が検討されている。現在、化学物質の排出量をライフサイクル全体で推計する手法のひとつとして、マテリアルフロー（サブスタンスフローと呼ばれる場合もある）解析の有用性が国内外で検証されている。マテリアルフロー分析（Material flow analysis）は国、地域、産業部門などを単位として経済社会における物質の動きを定量化し、資源消費や環境負荷の体系的な把握によって環境資源効率や環境への排出を改善しようという手法をさす[1)]。つまり、フロー分析によってライフサイクル全体を体系的にとらえることにより、ライフステージごとの潜在リスクの把握など一連の繋がりをもった問題群を漏れなく記述できる利点がある。

これまでマテリアルフローの研究は水環境における窒素循環や、資源リサイクルの観点からレアメタル等について多くの解析がなされてきた[2)]。一方で近年ではマテリアルフロー分析で得られた環境への排出源に関する情報を環境中の挙動解明（環境濃度推定）モデルと結合する試みも見られ、環境面で重要性の高い特定の元素や化合物についてリスク評価がおこなわれはじめている[3)]。例えば、我が国では臭素系難燃剤のデカブロモジフェニルエーテルやヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）などを例に実施され、手法としての有効性が検討されている[4)]。また欧州環境省はFeasibility assessment of using the SFA methodology for chemicals information at macro levelに関する技術レポートでサブスタンスフロー分析（SFA）の各国における活用状況の調査結果を報告している。

上述したように、フロー分析によってライフサイクル全体を体系的にとらえることは、ライフステージごとの潜在リスクの把握など一連の繋がりをもった問題群を漏れなく記述できる利点がある。しかし、化学物質に注目すると、信頼性の高い曝露量の推定・解析を行うためのマテリアルフロー情報は限定的、ないしは信頼性の確保がなされていないものが数多く存在しているのが現状である。そこで、次にこれまで整理されているマテリアルフロー分析手法とその課題を整理した。

ⅱ．マテリアルフロー作成手順

マテリアルフロー分析は、一般的に次の手順により解析が行われる。

① 対象とする物質、システム（時間や空間）やプロセスの設定（前提条件）
② 対象物質のライフサイクルフローに関する定性的な情報の収集とフローの作成
③ 移動量・環境排出量等の定量的な情報の収集と解析

初めに、対象とする物質や製品、プロセスを決め、設定した項目についてシステム境界を設定する。システム境界は我が国と設定するのが最も解析が行いやすい。これは、一つには化学物質を海外で製造し、それを輸入しているケースがあるので、輸送時での排出などを考慮する必要が生じること、また、製品そのものを海外から輸入している場合や、廃棄段階での海外への使用済み製品を輸出している場合があるが、現状ではこれらに関する情報は最も不足している部分であるため、不確実性が大きくなるためである。また逆に、地域単位でフローを考える場合も同様に解析に必要な情報が整備されていないのが現状である。そのため、システム境界内に加えるか否かは定量的な推計に大きく影響を与える。

次に対象物質のライフサイクルフローに関する定性的な情報を調査する。初めにライフサイクルのステージを製造、工業使用、消費者製品使用、廃棄・リサイクル過程等に大きく分類し、それぞれのステージについて情報を集める。化学物質の場合は、複数の製品に使用されることが多いため、それぞれの用途について調査する必要がある。ただし一般的には、化学物質の使用用途は製造事業者などへのヒアリングによって情報を入手することが可能である。このようにライフステージ毎の情報を製造から廃棄まで繋げてフローを作成し、そのフローに定量的な情報を与えていく。製造や工業段階における定量的な情報（化学物質の使用量、次のステージへの移動量）は各企業が情報を管理している。一方、消費者製品使用ステージでは、使用製品の耐用期間に応じてある一定期間ストックされるため、廃棄過程への移動は使用製品の耐用期間に応じたストック（残存率）を考慮する必要がある。

排出量の推定手法としては、PRTR制度に基づく国と業界団体の排出量推定マニュアルがあるが、PRTR対象物質に限定されたものや、限られた業種に対応したもので、一般的な化学物質に適用するには課題がある。このため、PRTR対象物質でない化学物質については、各ライフステージにおける環境排出量を流入量と排出係数を乗じて算出し、単位プロセス毎にインベントリ分析を行いライフサイクルにわたる排出量を求める手法が一般的である。排出係数についてはOECD Emission Scenario Document（ESD）やEU Technical Guidance Document（TGD）が公表されており、ライフステージ毎の排出係数が提案されている。日本では（独）製品評価技術基盤機構により、EU-TGD A-Tableをベースに日本国内の実態を反映させた排出係数が検討されている。さらに、産業技術総合研究所により、物性に基づいた排出係数換算式の開発も進められている。以下に排出推計方法例についてまとめた。

【物質収支による方法】

対象物質の年間取扱量から製品としての搬出量および実測や排出係数等から算出した他の排出量、移動量を差し引いて算出する方法

排出量 ＝ 年間取扱量 ― 製造品としての搬出量 ― 他の排出量・移動量等

【実測による方法】

事業所の主要な排出口における排ガス、排水または廃棄物中の対象物質濃度を実測し、排ガス量、排水量または廃棄物量とかけ合わせて算出する方法

排出量 ＝ 排ガス(排水・廃棄物）中の対象物質濃度 × 年間の排ガス（排水・廃棄物）量

【排出係数による方法】

対象物質の年間取扱量にモデル実験などで別途算定した取扱量と排出量の比(排出係数)をかけ合わせて算出する方法

排出量 ＝ 排出係数 × 年間取扱量

【物性値を用いた計算による方法】

飽和蒸気圧や水への溶解度等により対象物質の排ガス、排水、または廃棄物中の濃度を推測し、それに排出量をかけ合わせて算出する方法

排出量 ＝ 物性値を用いた計算による排ガス(排水・廃棄物）中の推定対象物質濃度
× 年間の排ガス（排水・廃棄物）量

ⅲ．HBCDのマテリアルフロー

HBCDのマテリアルフローに関する先行研究は、EUリスク評価書 Final Draft（October 2007）[5)]のものがある。ここでは、EU域内の産業界からの製造量、用余別使用量、排出量等のデータ提供と測定値を用いて排出係数を求め、HBCDのライフステージ毎に排出量、環境中濃度を求めてリスク評価を行っている。また、2008年から2010年にかけて、我が国を対象としたHBCDのマテリアルフローが詳細に調査されている[6)]。以下に概要を示す。

HBCDは第一種監視化学物質であるため、2004年度以降は製造輸入数量と用途別出荷数量が公表されている。工業的な用途として、発泡ポリスチレンとポリエステル繊維に使用される。海外では耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）の用途があるが、日本では確認されていない。発泡ポリスチレンは断熱材として建築・土木分野で使用されているが、これらの用途には工事現場での一次保管や施工時の火災防止のため難燃性が消防法で要求されている。また、ポリエステル製カーテンの難燃剤としてもHBCDが使用され、日本では主に後加工難燃が行われている。一方、ヨーロッパでは素材難燃としてHBCDを練りこんだポリエステル難燃糸を織ってカーテンを製造している。

HBCDの製造プロセス、使用製品の取扱（用途）情報、製品のリサイクルや廃棄に関する情報、および環境中への排出経路を関係業界へのヒアリングと既存情報をもとに収集したHBCDのライフサイクルを示す（図1）。わが国においてHBCDは約40%が国内で生産されている。工業用途としては約80％が断熱材に、20％が繊維用として使用されている。工業用途として加工される断熱材は、約25%が工場内でリサイクルされている。また繊維中HBCDは58％が最終製品に移行し、残りが排水に移行し、汚泥として処分されると推定されている。断熱材は住宅等の部材として繊維はカーテンやカーシートとして使用され、一定の年月を経て固形廃棄物として廃棄・リサイクルされる。現状、製品が廃棄された後の定量的・定性的なフローは情報が限られており、不明な点

が多い。

次に2000年を対象とした場合のHBCDのライフサイクル環境排出量を示す（図2）。環境排出量は流入量と排出係数を乗じて算出されている。排出係数は我が国で整備されたHBCDの排出係数を用いている。これによると、国内需要量（2000トン）に対する日本全体の排出率は0.05%となっている。大気への排出量（0.21トン/年）に対して、水域への排出量（0.78トン/年）が多いのが特徴である。特に、繊維製品の製造時における水域への排出が最も多いと推定された。

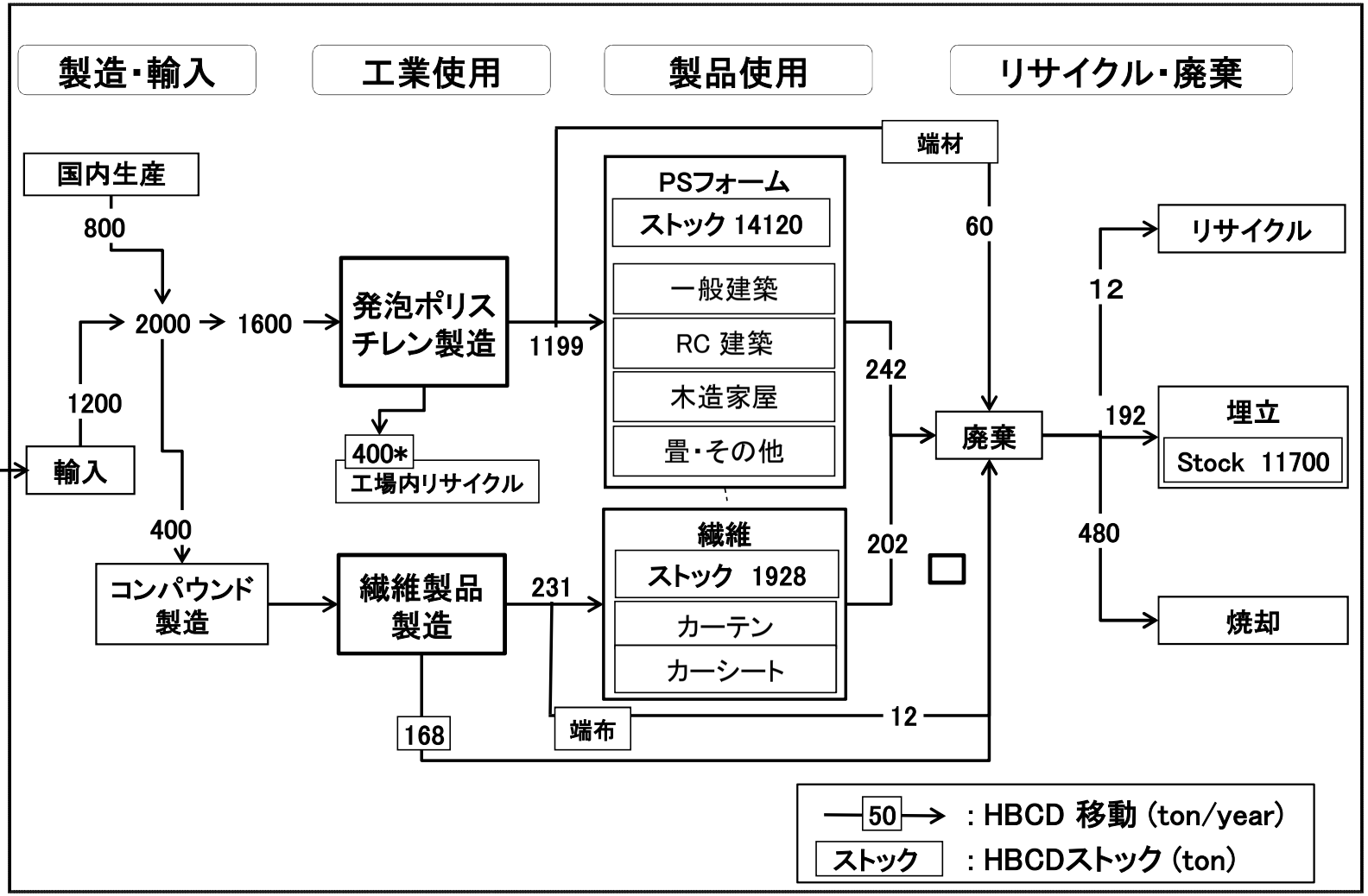


図1　HBCDのライフサイクルフロー（2000年）

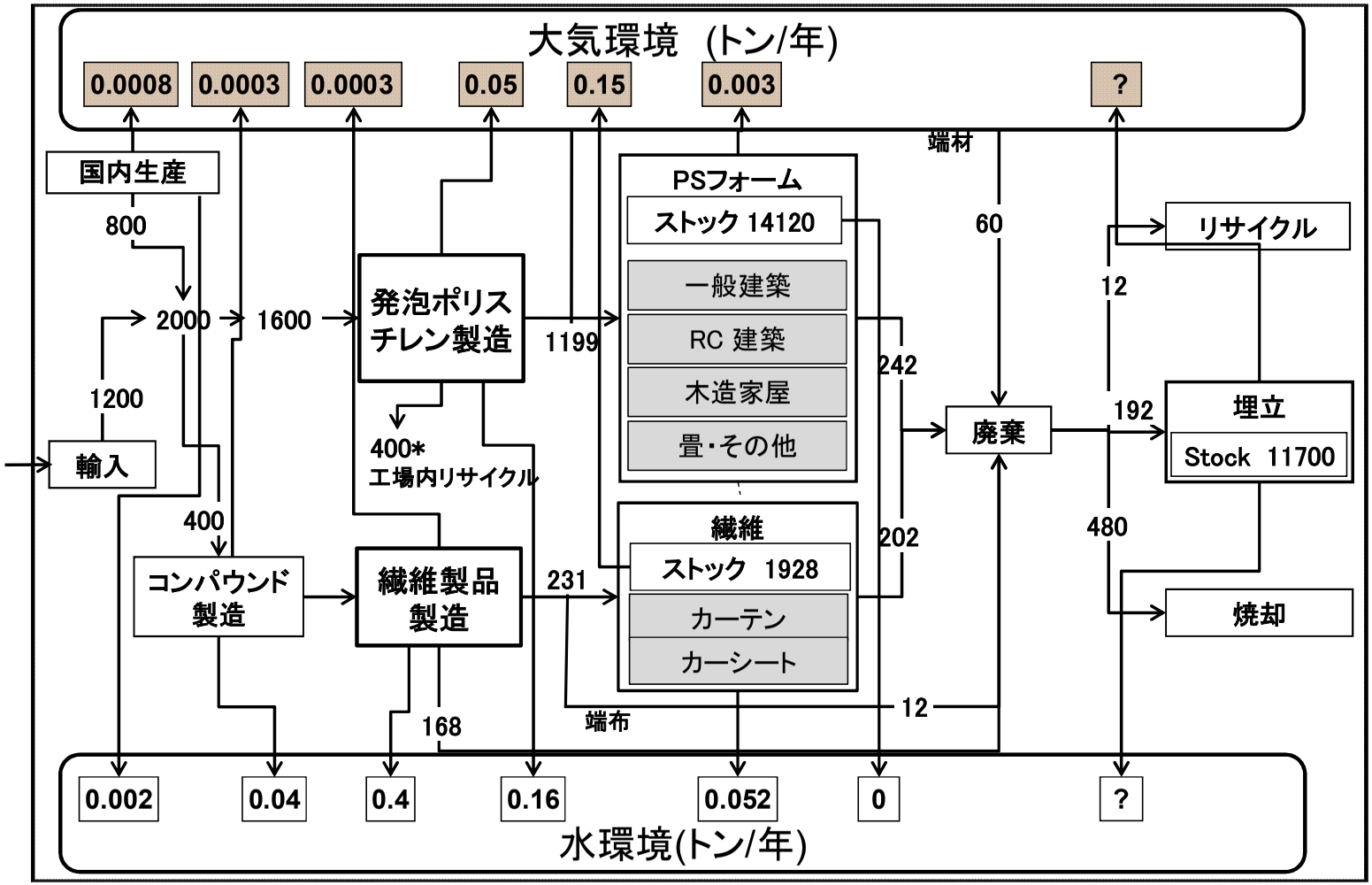


図２　HBCDの環境排出量（2000年、排出量はトン/年）

ⅳ. HBCDを含む製品を例とした廃棄・リサイクルフローの整理と改善

既存のHBCDのマテリアルフローは、ライフサイクルを通した環境排出量評価手法を構築する上で、静脈プロセス（廃棄・リサイクル）の分析が不十分であり、特に循環再利用される場合の製品中残留性化学物質の挙動（排出係数）に関するデータ蓄積の必要性が課題として挙げられた。製品中に含まれる化学物質のマテリアルフローを経年的（動的）に見る場合、その消費者製品の使用から廃棄過程への移動において使用製品の耐用期間に応じたストック（残存率）と廃棄量の変化を考慮することが重要となる。現状において、静脈プロセスは統計データを用いてある程度は推定可能である。一方で、個別の製品の静脈プロセスを量的に把握することは困難であり、その計算には常に仮定が置かれている。また、製品の廃棄・リサイクルは法令整備がなされていないのが現状である。技術上実現可能なリサイクルでも実際にはコストの面から導入が見送られている場合、逆に最新の技術を導入してリサイクルルートを確立している場合もあり、個々の現場でその状況は異なる。さらに建築用断熱材・繊維製品の全てにHBCDが含まれているかは不明であるため、本研究で対象とする「HBCDを含む製品」の廃棄・リサイクル工程が建設混合廃棄物やカーテンの廃棄・リサイクル工程と一致しているかどうかは不明である。そこで本研究では、主にHBCDを含む製品の静脈プロセスについて関連企業へのヒアリングから整理した。

HBCDのマテリアルフローに関するこれまでの調査結果から、我が国では、近年までHBCDは国内需要量の約80%が樹脂用途として押出法発泡ポリスチレン（XPS; Extruded Polystyrene）やビーズ法発泡ポリスチレン（EPS; Expanded Polystyrene）に、約20%が繊維用として、カーテンやカーシートに使われていた。従って、HBCDの静脈プロセスは、建材用断熱材、繊維製品の廃棄・リサイクル工程を把握することが重要となる。

【建材用断熱材の廃棄・リサイクルフローの整理】

建材用断熱材は、冷房・暖房のエネルギー効率を高めるために建物や冷蔵倉庫等で使用されており、壁や屋内にいわば張り付いた状態となる。その種類は、グラスウールなどの繊維系のものと、発泡プラスチック系のものに大別され、HBCDは発泡プラスチック系に含まれている。建物解体で発生する建設廃棄物は、通常、石膏ボード、畳などは分別解体され再資源化が行われる。ただし、建設設備・内装材については木質系のものを除けば建設混合廃棄物として排出されることが多く、建材用断熱材のほとんどが建設混合廃棄物として排出されている（図3）。そのため、個別の製品の静脈プロセスを量的に把握することは困難となっている。現在、建設混合廃棄物に関する統計データは国土交通省[7)]、環境省[8)]等で公的にまとめられている。これによれば、年ごとに変動はあるものの最終処分の割合が最も多く、2005年度には72%を占めている（図4）。一方で排出量は1995年度の952トンから2005年度は293トンと減少傾向にあると報告されている[7)]。

建築用断熱材、およびカーテンを含む繊維製品の静脈プロセスを関連業界の情報収集をもとに調査した。本研究で調査した建設混合廃棄物の処理フローを示す（図5）。搬入された混合廃棄物は人の手により選別がおこなわれ、破砕工程を経て処理されている。そのため、想定されるHBCDの排出・曝露経路として選別や破砕工程が考えられた。処理方法は、焼却にともなうサーマルリサイクルか、埋立が該当し、その割合は処理量の90%がサーマルリサイクル、残り10%が埋立処理となった。また、焼却処理過程においては200トン/日の廃棄物に対し、焼却灰が約20%、飛灰処理物が5～10トン、排ガスとして60,000 m^3 であった。また、発電量1400～1500 kWhが回収電力とし

て使用されていた。浅利、酒井[9)]はごみ固形燃料（RDF）を用いて、HBCDの熱操作過程における分解挙動を報告している。それによれば、主灰2.021 gに対してHBCDが0 μg、飛灰144.6 gに対してHBCD 12 μgがそれぞれ検出されている。従って、本研究で調査したフローにおいては混合廃棄物200 t/日に対して、HBCDは1日当たり、焼却灰から0 g、飛灰から0.41～0.83 g発生する計算となる。今後、混合廃棄物の組成データ（建築用断熱材の量）を考慮することでHBCDの廃棄量は推定可能である。

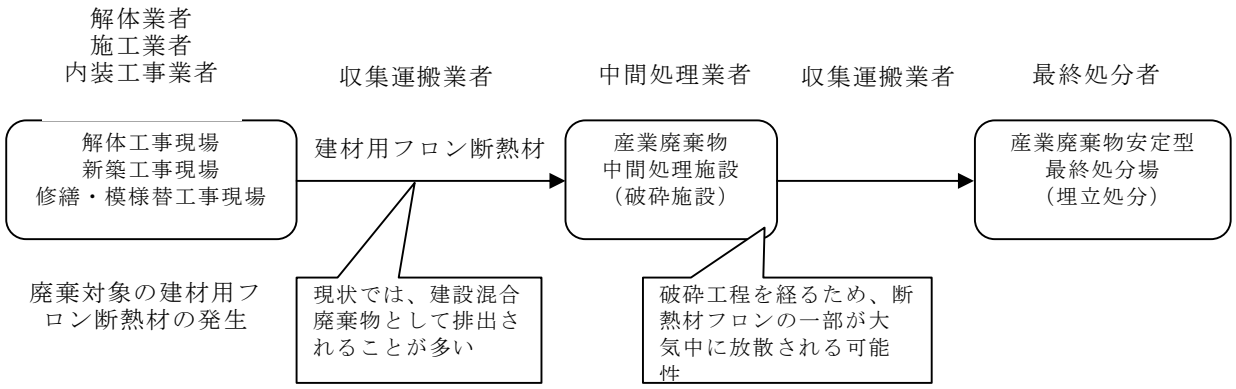


図3　建設用断熱材の処理の流れ

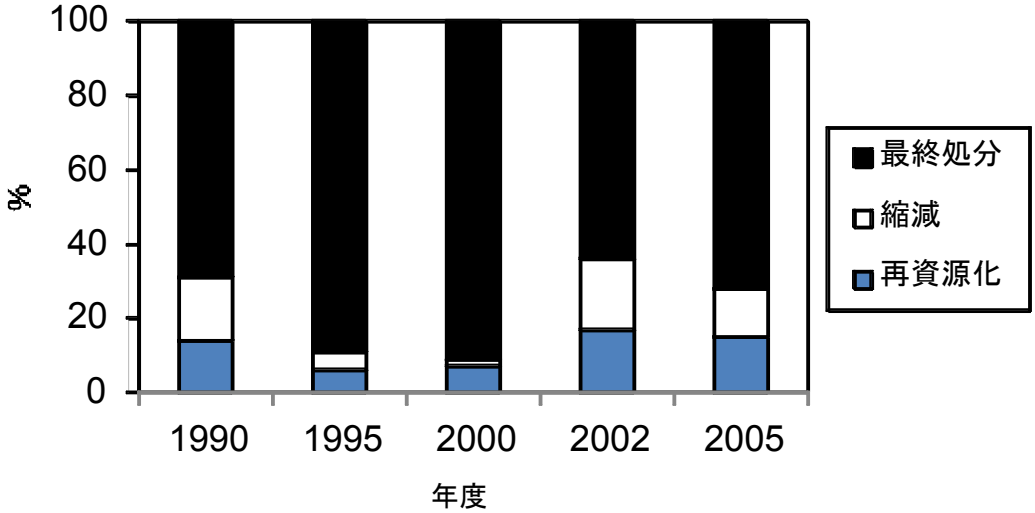


図4　建設混合廃棄物の処理状況[8)]

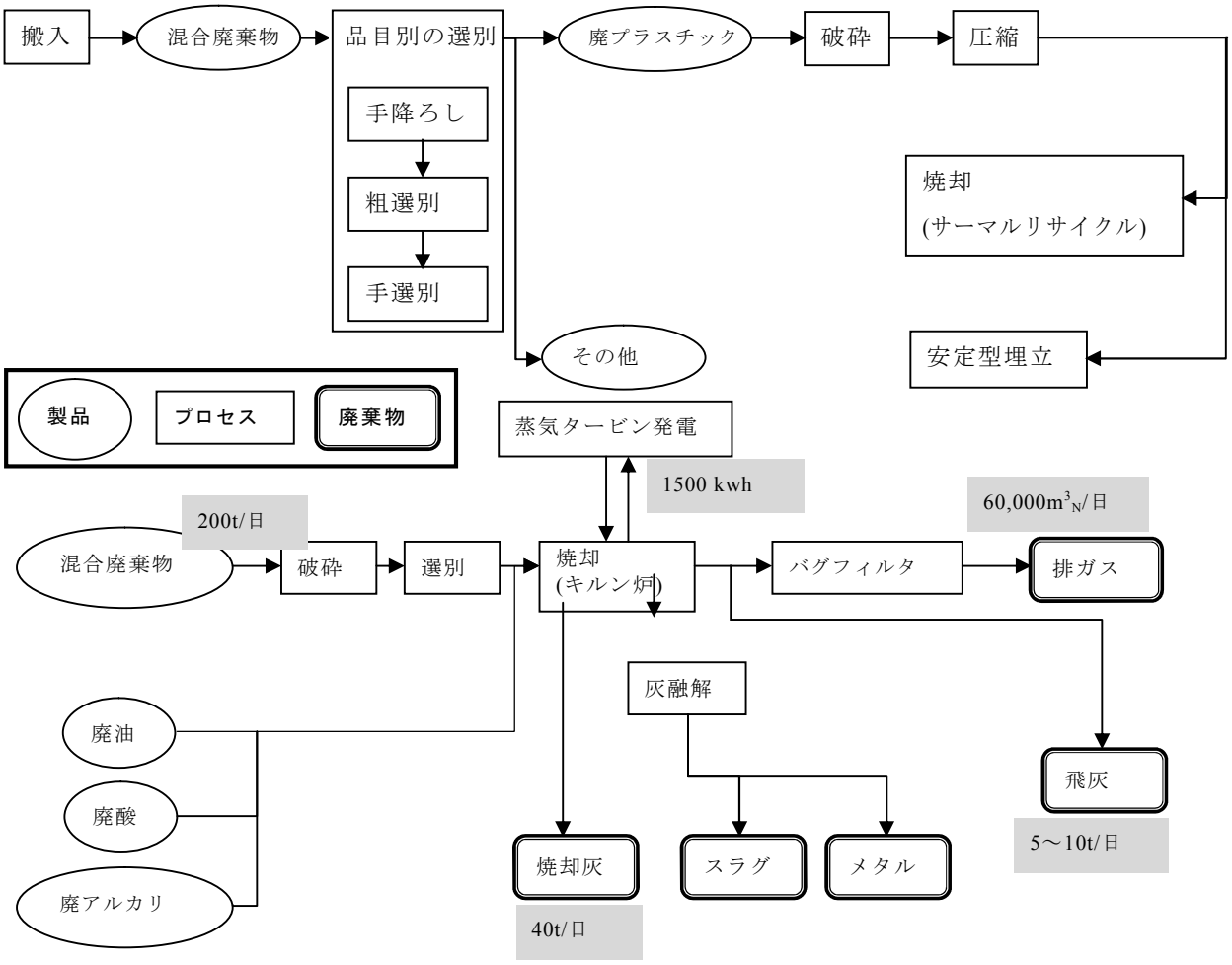


図5　建設混合廃棄物の静脈フロー（上図: 中間処理、下図：焼却処理）

【住宅用カーテンの廃棄・リサイクルフローの整理】

繊維製品の廃棄・リサイクルに関する統計データは経済産業省[10)]、中小企業基盤整備機構[11)]によってまとめられている。カーテンのライフサイクルを基に推定された値によれば、2009年では国内供給量（輸入量－輸出量 ＋ 国内製造量）は38.26 ktと推定されている。またカーテンの廃棄量（事業所からの回収量 ＋ 家庭からの回収量 ＋ 中古製品としての市場の投入量 ＋ 一般廃棄物量）29.57 ktに対し、14.20%の4.20 ktがリサイクル、リユース、リペアされていると報告されている[11)]。ただし、カーテン全体に対する難燃カーテンの占める割合は不明である。また、図6の推定量は、カーテンの量的フローを個別に把握したのではなく、家庭ゴミに含まれる繊維量等のデータを仮定して推計していることに留意が必要である。そこで、カーテン、カーシートを含む繊維製品の静脈プロセスを関連業界の情報収集をもとに調査した。

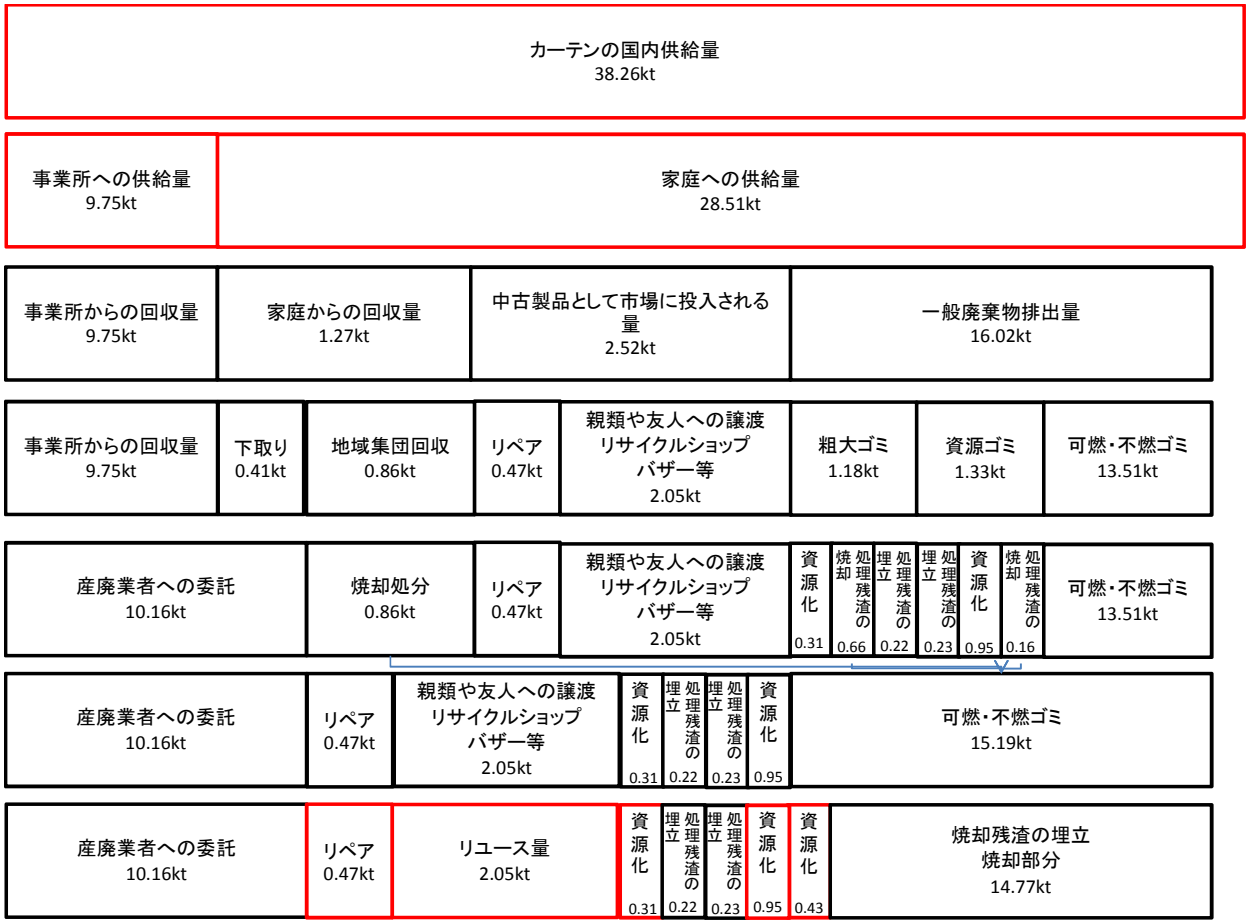


図6　カーテンのライフサイクルフロー [4)]

故繊維製品のマテリアルリサイクルフロー例を示す（図7）。自治体（家庭）から収集した製品を選別し、使用できるものはカーテンやベッドカバーとして、その他は海外で再加工して、軍手、つめ綿として再利用されていた。一方で業務用は産業廃棄物として焼却されていた。従って、HBCDを含むカーテンがリサイクルされた場合は上記の製品中に混在している可能性が想定される。本調査では、家庭から収集した故繊維1,000トン/月に対し、カーテンの割合は1%以下と推定された。従って、年間約120トンのカーテンがマテリアルリサイクルされている。ただし、カーテンのリサイクル候補製品中に含まれるHBCDの報告はないのが現状である。

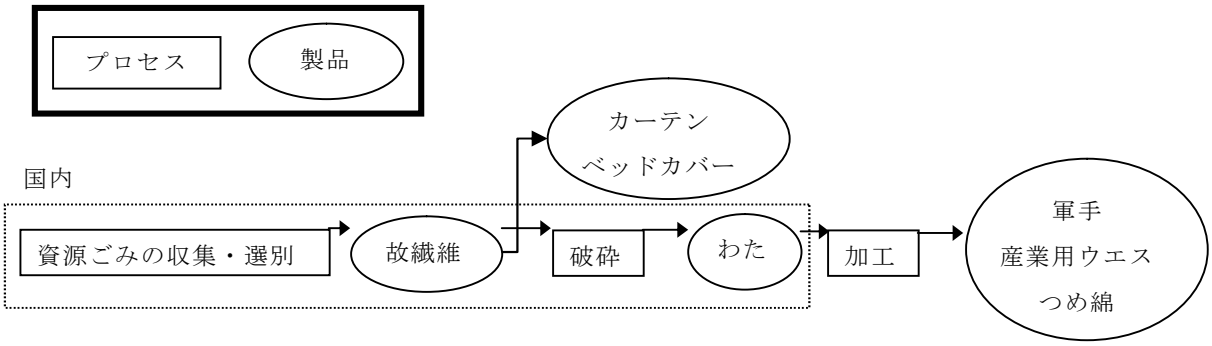


図7　繊維製品のリサイクルフローの例

次に、本研究で調査したカーテンのマテリアルリサイクルのフローを示す（図8）。カーテンの廃棄ではカーテンだけでなく、カーテン裁縫工場より、裁縫時に端材が排出する。例として、カーテン生地4,000 m^2（窓枠寸法90 cm、カーテン900枚分）/日を裁縫する工場ではその端材量は、60 kg/日と推定されている。搬入されたカーテンは人の手により選別がおこなわれ、ポリエステル繊維100%のみが使用される。処理能力は300 kg/日であるので、古カーテンは240 kg/日となる。裁断されたカーテンは熱溶融押出機内部にて溶融されるが、その過程で臭素が同時に除去されている。その後、ストランド状のカーテンが水冷されペレット化され再生樹脂として使用される。最終的に再生樹脂はバージンペレット等とともにカーテンアジャスターフックとして成形されていた。本調査では、カーテンフックの原材料として30%が端切れ、残りの70%がバージンペット（30%）と購入再生ペット材（40%）で構成されていた。また、フックの生産台数は10万本/日であった。

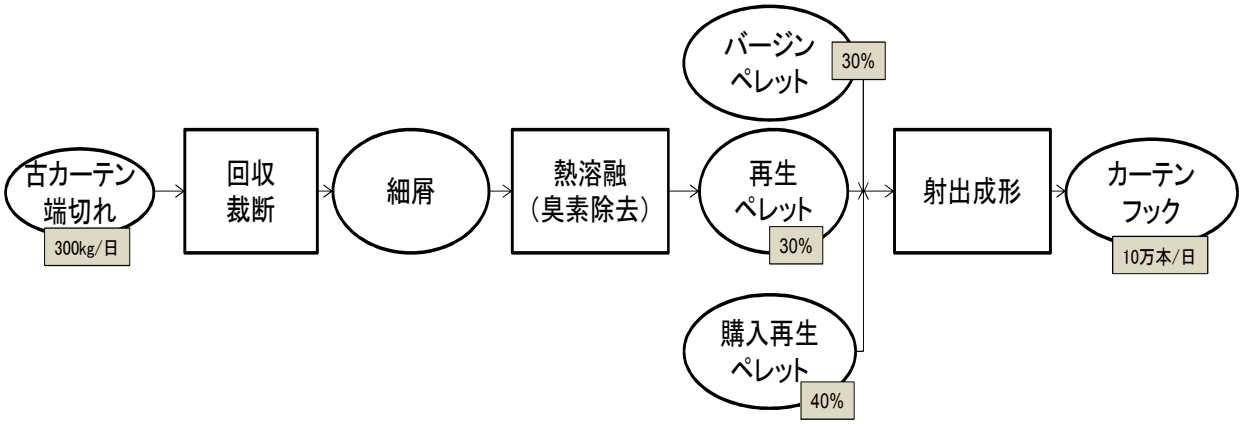


図8　カーテンのマテリアルリサイクルフローの例

このマテリアルリサイクルフローでは、熱溶融時に十分にHBCDが除去されているとの情報を得た。そこでカーテンフック中の臭素濃度を、蛍光X線（KDI社）を用いて測定した（図9）。結果、臭素10.7 ppm（n=3）が検出された。また高速液体クロマトグラフィータンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いてHBCDを分析した結果、HBCDと同定可能なピークが検出された（図10）。過去の報告ではビデオケース等の再生プラスチックからもHBCDや他の臭素系難燃剤が有意な値で検出されている。これらの結果はHBCDがリサイクル中に完全には除去を受けず、一部が再生製品中に残存し、市場に戻ってくる可能性があることを示唆している。

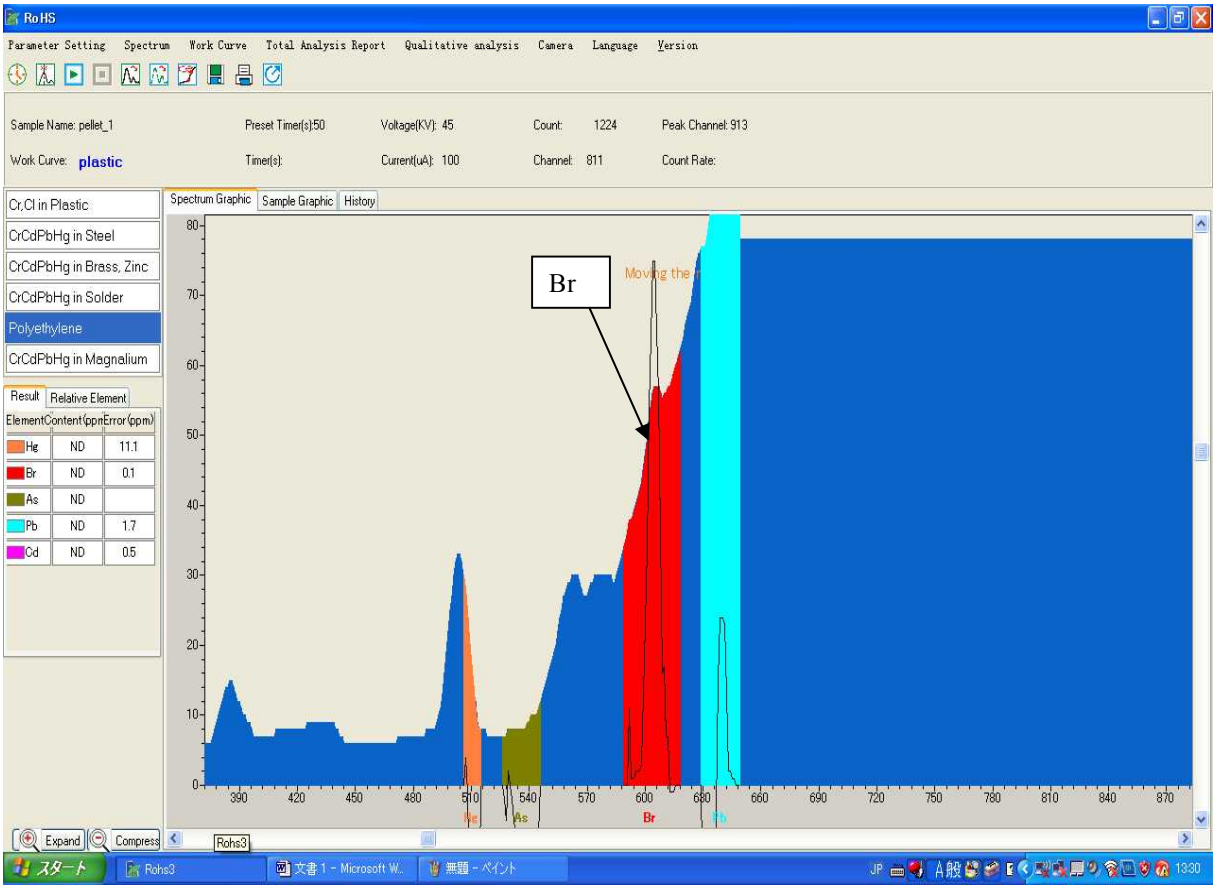


図9　蛍光X線によるカーテンフック中の臭素のクロマトグラム

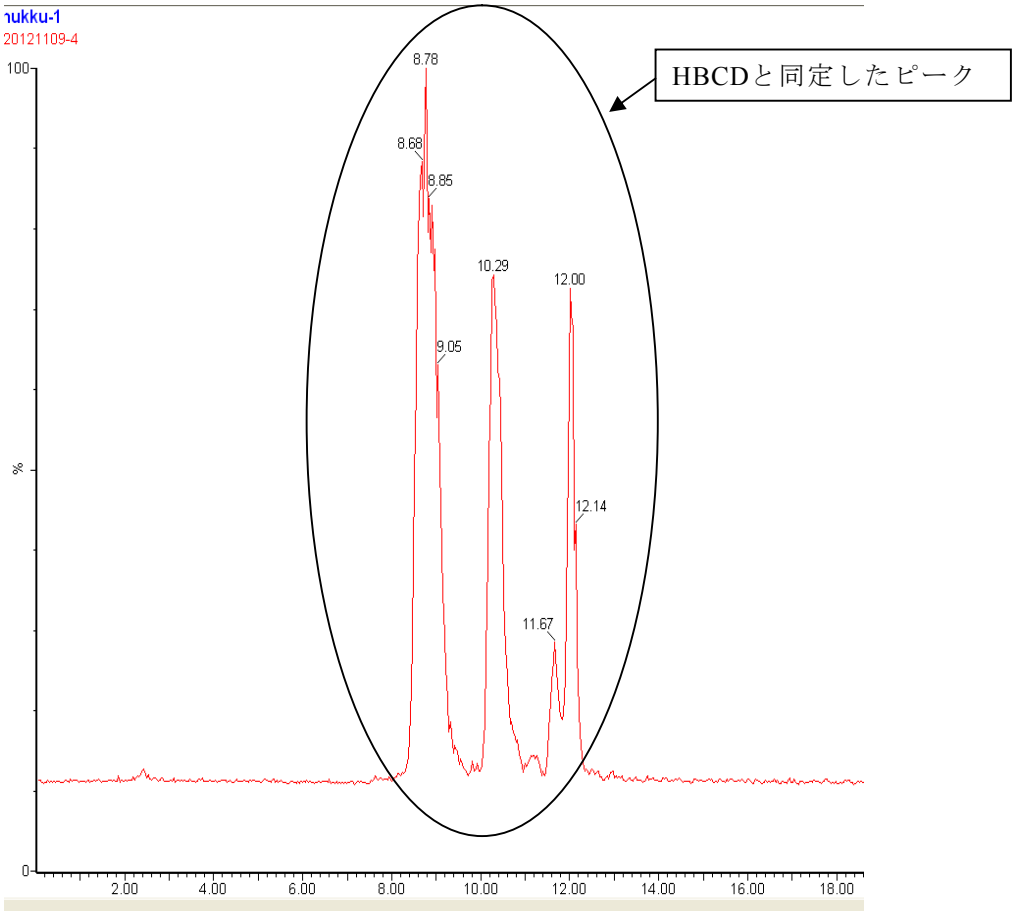


図10　カーテンフック中のHBCDクロマトグラム（LC-MS/MS）

【カーシートの廃棄・リサイクルフローの整理】

一般的にHBCDを含有するカーシート等はASR（Automobile Shredder Residue）として廃棄時に発生するゴミとして処理されている。ASRは使用済み自動車からエアバック類やフロン類、ドアなどの部品をはずし、破砕して有用金属を回収した後に残るものである。このような処理は我が国では2005年に自動車リサイクル法が施行され、自動車メーカーが取引・再資源化することが義務づけられてから一般化した。例えば2010年では使用済み自動車台数として360万台が報告されている。現状、ASRの構成（重量%）としては樹脂（33%）、発泡ウレタン（16%）に次いで繊維（15%）となっている。本調査では、ASR再資源化指定取引場所一覧に記載されている工場のひとつを実際に見学しその情報をまとめた。本研究で調査したカーシートの処理フローを示す（図11）。ASRは現在では、自動車リサイクル法の影響で精度よく分別されておりそのほとんどが焼却処理され、サーマルリサイクルに回っている。一部、使用済車の状態が良いものは海外輸出という形でマテリアルリサイクルされていたがその量を把握することはできなかった。

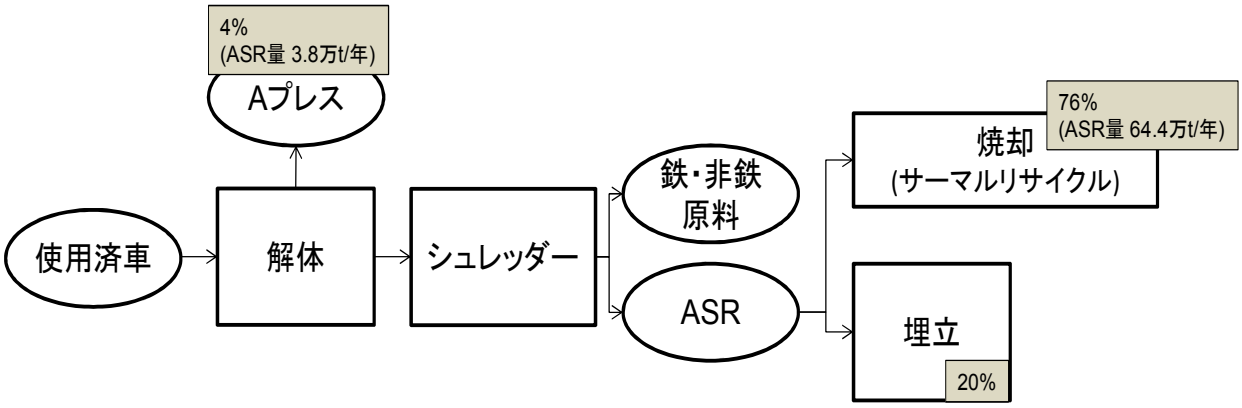


図11　自動車シュレッダーダストの廃棄・リサイクルフローの例

このように、マテリアルフローに必要なデータが整備されていないため仮定に基づいて推計する必要があるのが現状である。また収集できたとしても統計データと情報収集したデータの間に乖離が生じる場合があり、このことは両者により個別に排出量推計を行う際には、量や寄与率に差異が生じ、異なるリスク評価結果が生じ得ることを示唆している。今後、ライフサイクルリスク評価に必要な情報の抽出や不足情報の補完に加え、現在整備されている情報についてもデータの信頼性・算出根拠について妥当性を検証していくことが望まれる。

b．物質代替シナリオを導入する際の動的マテリアルフロー解析手法

マテリアルフロー解析手法は、排出係数の整備により、近年いくつかの物質で解析が進みつつあるが、その数はまだ少ない。また物質代替を考慮した時には、解析に必要な情報データの欠如や整備不足などに直面し、現状課題も多い。以下に物質代替を考慮した際のマテリアルフロー作成の課題をまとめた。

ⅰ．代替物質の選定における課題

・代替物質情報の欠如

対象物質の代替物質/プロセスの候補は産業界側で開発途中であることが多いため、利用できる公開データがほとんどないこと。

開発途中の製品については秘匿情報が含まれることから産業界側の意見を留意する必要があること。

ⅱ．前提条件の設定における課題

・データ収集における作業の煩雑さ

我が国において、化学物質のライフサイクルを通じたフローの構築に必要な情報をまとめたデータベースや収集方法は存在していない。従って化学物質のライフサイクルに関する情報は作成者自らが利用データを集め、作成する必要があり、この作業に労力が必要とされる。また、海外の文献や報告書等から一定の情報が手に入る場合もあるが、我が国の実情とかけ離れたケースを

想定している場合もあるため、関連業界へのヒアリングにより精査する必要もある。

・マテリアルフロー作成に必要なデータの欠如

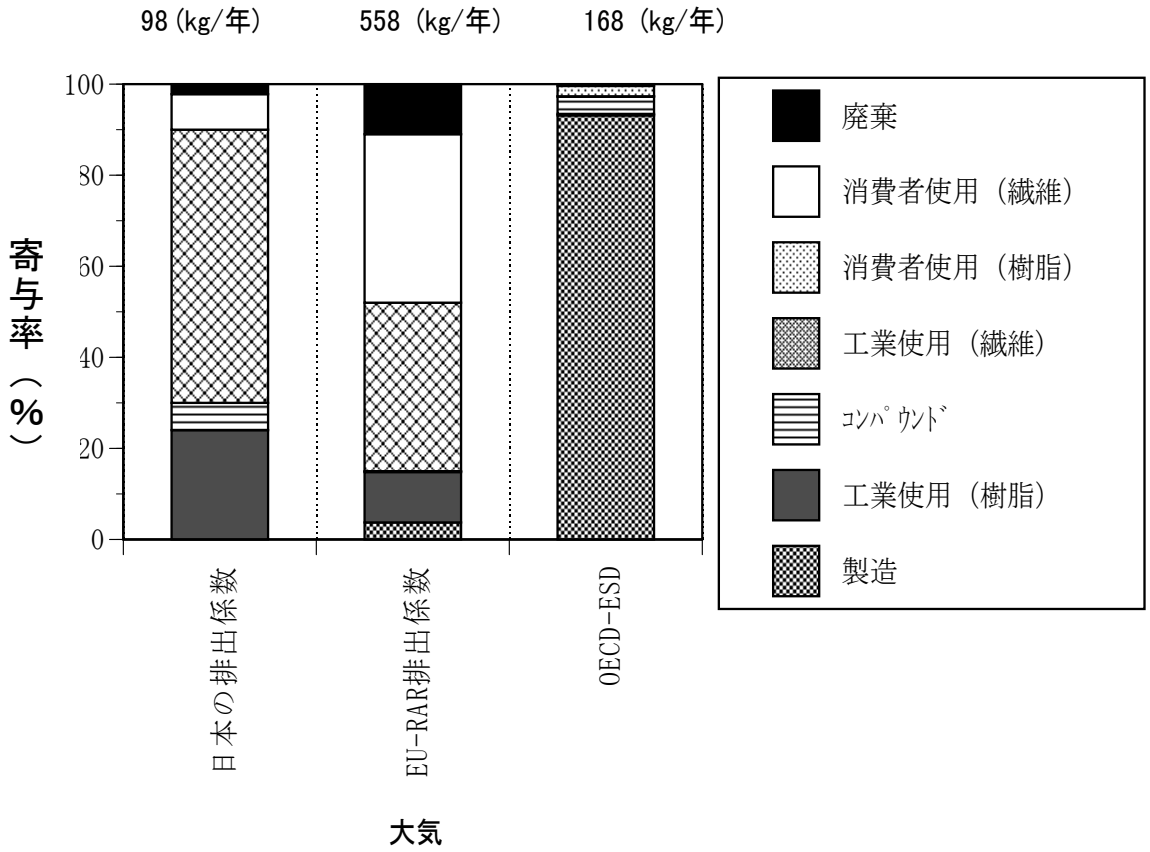
化学物質の用途によっては記載されていない他の用途もある。特に汎用性が高く用途が多岐にわたり且つその使用量が微量な場合、化学物質の用途情報は代表的なもののみ記載されていることがあることを念頭において評価する必要がある。また新規代替候補物質が導入される際、その代替率や需要量の経年変化などが不確定であるため、仮定をおく必要が生じる。

ⅲ．排出量推計における課題（排出係数の設定）

・排出係数ベースで評価する際の排出量の違い

現在、利用できる排出係数としては、（1）我が国で整備された物質固有の排出係数、（2）諸外国（例えば、EU Risk Assessment Report）に記載された物質固有の排出係数がある。しかし両排出係数ともに、一部の化学物質について排出係数が記載されているのみで、新規の代替化合物等については適用できない場合が多い。他方、物質固有ではないが、より汎用性の高い係数として（3）OECDのESD（Emission Scenario Document）の排出係数、（4）(独)製品評価技術基盤機構で整備されたNITE排出係数一覧表等がある。用途や化合物群ごとに類型化され排出係数が整備されているため、代替物質など新規の化合物についても適用可能である。しかし、物質に特化した排出係数でないため、その精度に検討の余地を残している。

実際に、HBCDを事例として複数の排出係数を用いた際の排出量の比較結果について検討した。HBCDの大気・水環境中へ排出される量を推定するために、我が国で整備されたHBCDの排出係数、EU Risk Assessment Reportに記載されたHBCDの排出係数、OECDのESDの３つのケースを考えて各ケースについて排出量を算出した。水域への排出量の寄与率と排出量の比較結果を図12に示す。推定された排出量はEU Risk Assessment Reportの排出係数を用いた場合、我が国で整備されたHBCDの排出係数を用いた場合と比べて、大気と水域の合計では20%過小評価となり、主な排出先の媒体も大きく異なる。またライフサイクル全体に対する排出量の寄与率を見ると、我が国で整備されたHBCDの排出係数を用いた場合では繊維用途への工業使用が最も多いのに対し、EU Risk Assessment Reportを用いた場合では繊維製品の消費者使用からの寄与が相対的に多くなった。このことは我が国の排出量・排出経路は欧米と比べ必ずしも同一ではないため、諸外国の排出係数を用いて排出量推計を行う際には量や寄与率に差異が生じ、異なるリスク評価結果が生じ得ることを示唆している。今後、ライフサイクルリスク評価に必要な情報の抽出や不足情報の補完に加え、現在整備されている情報についてもデータの信頼性・算出根拠について妥当性を検証していくことが望まれ、今後の課題である。



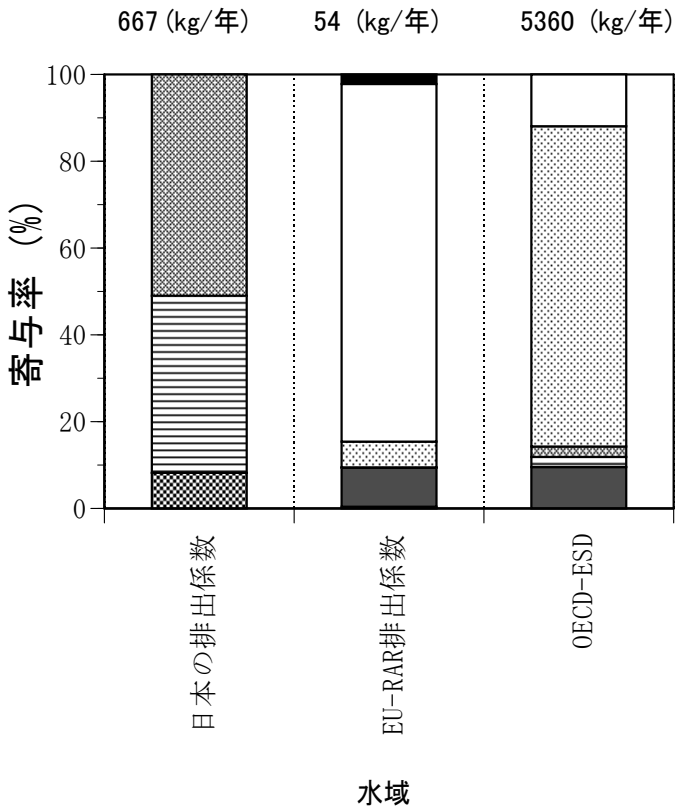


図12　大気と水域へのHBCD排出量とその寄与率

２）簡易実験などによる排出情報の収集と整備

ａ．HBCD含有発泡ポリスチレンからの生成ガス分析

発泡ポリスチレンのフィジカルリスク・シナリオ（火災など）として、1）貯蔵時、やや高温（～100℃）で発生する「可燃性ガス」によるもの、2）事故時、より高温で排出される「有害性ガス」によるものが考えられる。

図13に、発泡ポリスチレンに使われる化学品／成形品のライフステージを示す。主として「貯蔵・輸送」、「使用」および「廃棄」ステージでは、何らかの原因により発生した火災の初期に、不完全燃焼（～400℃）のため、有害性ガス（CO）が多量に発生する段階が想定される。一方、100℃付近のやや高温の状態でも、発泡剤に使われている可燃性ガスの放出が考えられ、閉空間では換気が不十分であれば火災の発生する可能性がある。

そこで、入手した2種類の製法の自消性発泡ポリスチレン（XPS、EPS）などから放出される「可燃性ガス」と熱分解により生成する「有害性ガス」の発生量について、「迅速熱解析装置(FTAI)」と「熱分解装置・ガスクロマトグラフィー」を用いて簡易実験を行った。

米国標準局（NIST）の建築研究所では、プラスチック火災時の混合ガスによる実験動物への影響を、50%致死濃度の加算性を考慮して詳細に検討している[12)]。発泡ポリスチレンには多数の化学物質が含有されており、化学種や混合比、分解過程などの違いにより生成ガスは違ってくるので、本報告では、有害性ガスとして最も影響の大きいCOガス濃度に注目して検討を行った。

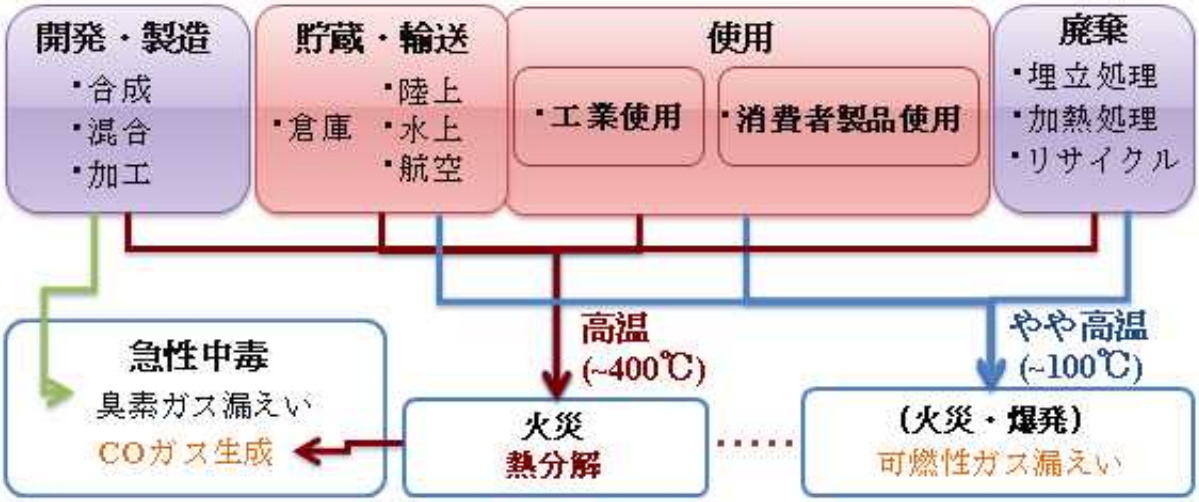


図13　化学品／成形品のライフステージと生成ガス

ｉ．貯蔵時、HBCD含有発泡ポリスチレンからの可燃性ガス

自消性発泡ポリスチレンは断熱材・建材として利用され、いずれも発泡剤を用いて発泡させているが、フロンガス代替としてブタンなどの可燃性ガスが使用されており、切断直後や大量に貯蔵するとき、換気に注意が必要であることが指摘されている。

【ガスクロマトグラフィーによる可燃性ガスの同定[13)]】

A社およびB社製の押出法発泡ポリスチレン（XPS）を90°Cで1時間加熱し、ガスクロマトグラフを用いて標準ガスと比較して、n-ブタン、iso-ブタンの生成を確認した。一方、C社およびD社製のビーズ法発泡ポリスチレン（EPS）からは、同様な条件でiso-ブタン、n-ペンタンが生成した。そこで、50°C、70°C、および120°Cでの生成ガスを、両発泡ポリスチレンで測定した結果、50°C、70°Cでは、XPSからの生成ガスの方がEPSよりも多いとの傾向が観察された。

【迅速熱解析装置による発生ガス量の比較[14)]】

迅速熱解析装置（FTAI）は、化学物質の熱分解による微量なガス発生量を、加熱前後の差圧を測定して求めることができる。図14に示すように、試料を入れるガラス容器、トランスデューサー、容器とトランスデューサーとの接合治具、シリコンオイルなどを入れた恒温槽、オイル温度・差圧測定トランスデューサーの制御装置から構成される。

まず、ガラス容器に試料を入れ、設定温度で1時間に亘りヒートアップモードで加熱し容器内外を等温状態にした後、さらに1時間加熱（テストモード）して、トランデューサーを用いて発生ガスによる圧力の変化を求めた。A社およびB社のXPS、C社のEPSを用いた実験では、既に測定したガスクロマトグラフィーによる実験結果と同様、XPSからの生成ガスの方が多いとの傾向を観察した。

発泡ポリスチレンを加熱して得られた発生ガス量を図15に示す。A社およびB社の成形品（XPS）を50℃，70℃，100℃で加熱し、その前後で測定した差圧の平均値と、C社の成形品（EPS）の差圧の平均値とを比較している。4つの発生ガス量を図示しているが、左側の2つのグラフは最初に1時間加熱（ヒートアップモード）したときの差圧で、右側の2つは、それぞれ、等温状態を1時間保った前後の差圧である。

今回、使用した試料では、いずれの場合も、ガス発生量はXPSの方が多いとの傾向が見られた。

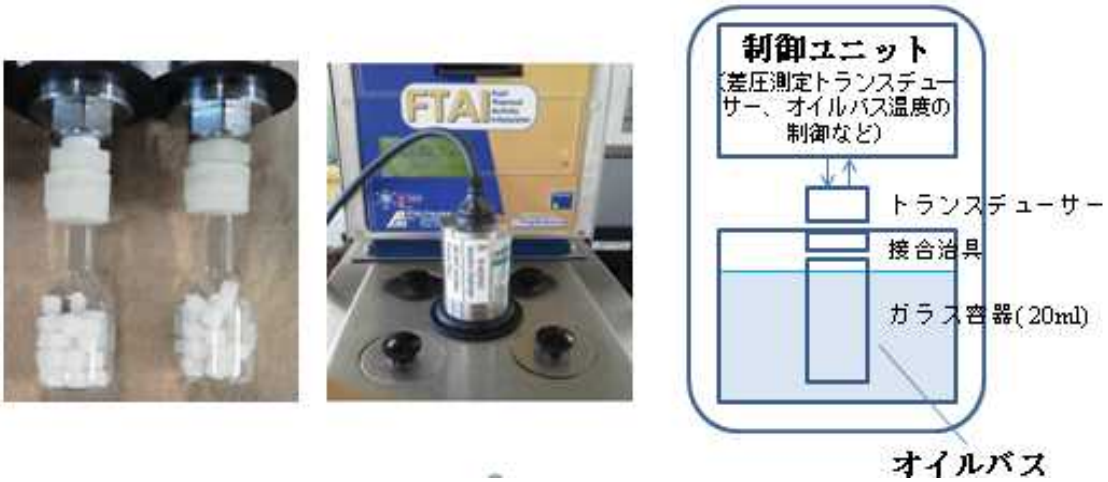
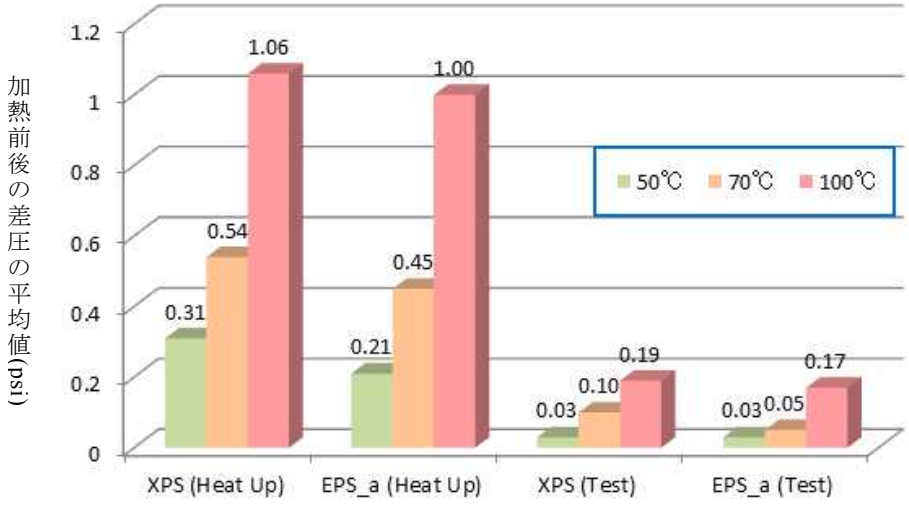


図14　FTAIによる加熱前後の差圧による発生ガス量の測定



発泡ポリスチレン加熱モード

図15　2種類の加熱モードでの発生ガス差圧の平均値

ⅱ．高温で事故時等に排出される有害性ガス

研究を開始した当初、「”HBCD含有発泡ポリスチレン”および”HBCDを含有しない発泡ポリスチレン”」、「懸濁重合ポリスチレンビーズ（EPS）」などを入手できず、ABS樹脂に2種類の難燃剤（臭素系、リン系）を混合して加熱し、発生する有害性ガスを比較した。

【2種類の難燃剤を用いたABS樹脂の比較】

難燃剤として、HBCD代替物質となる可能性のあるテトラブロモビスフェノールA（TBBPA, ALDRICH製）と縮合リン酸エステル（CPE, ADEKA製）を用い、スチレンの入ったアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（東レ製）と混合して、実験手法と評価手法の検討を行った。二つの難燃剤とも市販ABS樹脂での使用実績がある。

「生成ガスの同定」は、200℃または400℃の電気炉に密閉容器を入れ空気雰囲気で1時間保持し、捕集したガスをフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）の気体セル法で分析して行った。

200℃で、ABS樹脂ではCO_2, H_2Oの吸収スペクトルを確認し、ABS-TBBPA（80:20）ではCO、CO_2、芳香族化合物、シアン化水素の吸収スペクトルを確認した。これはTBBPAがABS樹脂と反応し、炭化層を形成しABSの熱分解を促進させたと考えられる。一方、ABS-CPE（80:20）では、見かけ上ABSと同様のスペクトルが確認された。CPEの難燃機構はCPEの分解により膜を形成し熱を遮断するため、ABSと同様のスペクトルになったと考えている。400℃では、ABS樹脂、ABS-TBBPA、ABC-CPEのどのスペクトルからもCO、CO_2、HCNによる吸収ピークを確認できた（図16）。

「生成ガスの定量」は、測圧型熱量計（HEL製 TSU）を用い、試料を空気雰囲気の密閉容器に入れ、2時間に亘り400℃で加熱し、生成ガスを捕集した後、ガスクロマトグラフ（島津製作所製（GC-2014A）を用いて行った。さらに検量線を作成してピーク面積からCOガス濃度を求めた。

400℃での加熱分解による生成したCOガス濃度は、ABS-TBBPAではABS樹脂より大きくなり、ABS-CPEは小さくなった（表1）。COとCO_2のガス濃度が増加する原因はABSと難燃剤との反応、

難燃剤自身の分解が挙げられる。また、ABS-TBBPAは熱分解後の残留物が炭化していたことから、主にABS樹脂との反応によりガス濃度が増加したと考えられる。一方、ABS-CPEは熱分後の残留物が少ないことから、主にCPEの熱分解によりCO、CO_2が生成するものと思われ、CPEが形成するリン酸膜の影響により生成ガスが抑制され、CO、CO_2のガス濃度が低下したと推定される。

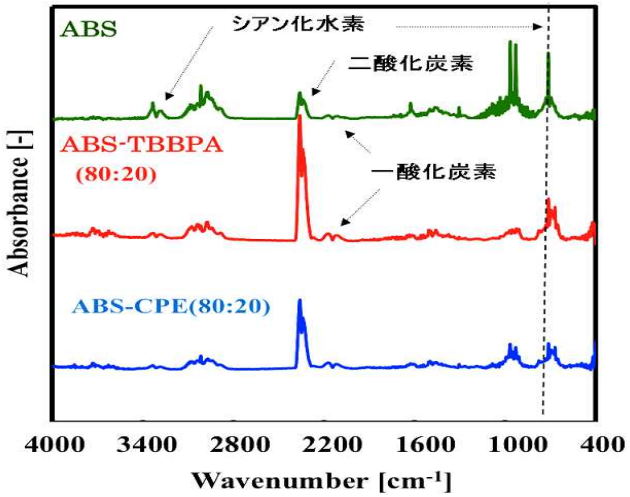


図16　400℃での加熱分解生成ガスのIRスペクトル

表1　400℃でのABS樹脂系熱分解生成ガスのCO濃度

試料	ABS	ABS-TBBA	ABS-CPE
	100	80:20	80:20
CO濃度 [ppm]	101	182	86
排出係数 [g CO/g 試料]	3.90E-07	7.07E-07	3.34E-07

【HBCD含有発泡ポリスチレンと非含有発泡ポリスチレンとの比較】

事故時に高温で排出される化学物質を分析するため400での加熱実験を行った。

使用した熱分解装置を図17に示す。試料（0.5 g）を入れたステンレス管を、セラミック製の管状電気炉内に設置する。温度制御装置を使い400℃で加熱分解させ、生成した有害性ガスをステンレス管に接続したテドラーバックを用いて採取しガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-2014A）を用いて分析した。カラムおよび充填剤はSHINCARBON ST（信和化工製）を用い、キャリアガスはヘリウムを用いた。

C社のご好意で入手することのできたビーズ法発泡ポリスチレン（HBCD含有および非含有成形品）を加熱し、COとCO_2ガス濃度を求めた結果を図18に示す。左側がCOガス濃度で、右側にCO_2ガス濃度を示す。HBCDを含有しない発泡ポリスチレン（EPS）では、400℃での加熱分解ガスの

CO濃度は0.5%だったが、これに対しHBCDを含有する発泡ポリスチレン（HBCD/EPS）では、COガス濃度は1.1%と高くなった。CO_2ガス濃度については、逆にHBCDを含有しない発泡ポリスチレンの方が高くなった。

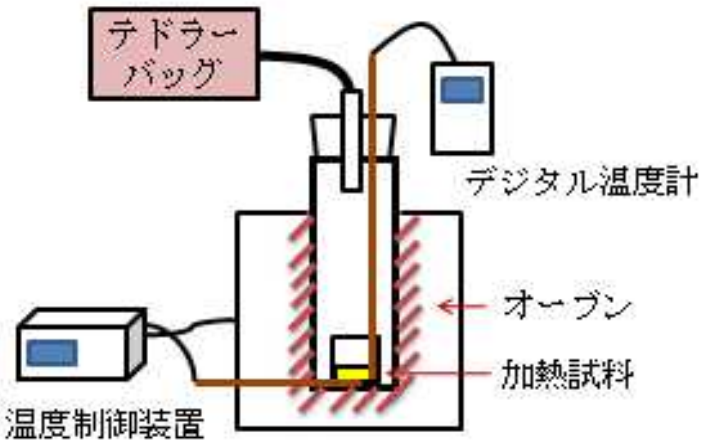


図17　熱分解装置の概要

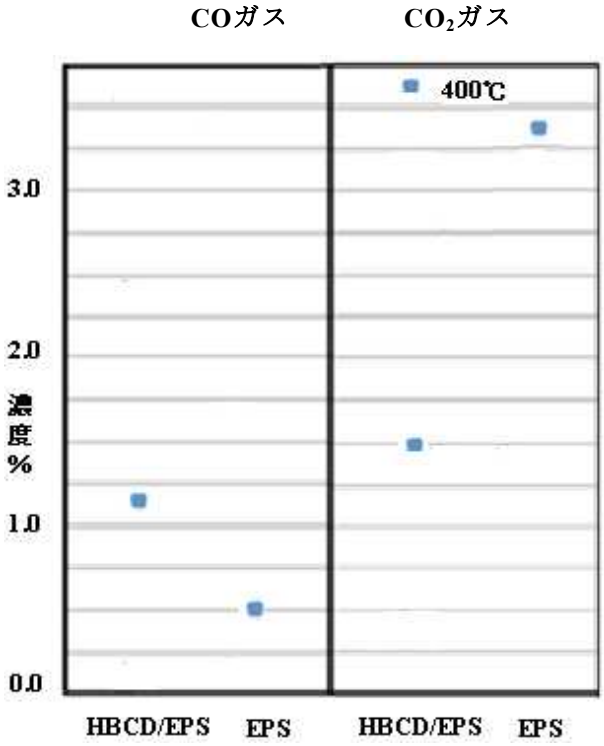


図18　400℃でのHBCD含有・非含有発泡ポリスチレンのCO, CO_2の発生量の比較

【ポリスチレンビーズとの混合による2種類の難燃剤の比較】

HBCD（和光純薬工業製：純度>97%）またはノンハロゲン・リン系のイントメッセント難燃剤FP-2200（ADEKA社製：オレフィン系樹脂用）（http://www.adk.co.jp/chemical/products/plastic/pro119c.html、http://www.adk.co.jp/news/2010/pdf/100126.pdf）を、ポリスチレンビーズに対して1 wt%混合し、図17の装置を利用して熱分解をさせ、COとCO_2濃度を求めた結果を図19に示す。

HBCD難燃剤（HBCD/PSt.）を入れたポリマー混合物では、リン系難燃剤（FP2200/PSt.）を用いた混合物より、400℃でのCOガス濃度が高くなることが観察された。一方、CO_2ガスでも同様な傾向が見られた。これに対して、300℃ではそれほどの顕著な差が見られなかった。

使用した懸濁重合ポリスチレンビーズは、E社のご好意で入手することができた。

上記実験で用いたイントメッセント系難燃剤は、含窒素・含リン系のノンハロゲン系難燃剤であり、炭化被膜（Intumescent Char）を形成してポリオレフィン樹脂に難燃性を付与するものである。

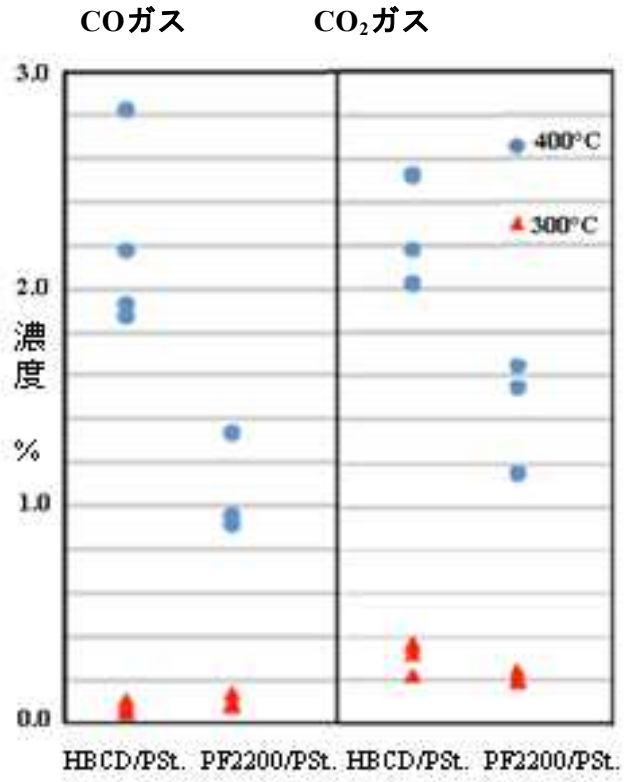


図19　HBCD/リン系難燃剤混合ポリスチレンの加熱分解（300℃、400℃）による
COとCO_2ガス濃度の比較

【ポリスチレンビーズを用いた成形品による2種類の難燃剤の比較】

懸濁重合ポリスチレンビーズと前記難燃剤との混合物を加熱して、一次発泡ビーズ（ビーズ径2.0～2.5mmφ）を作り、105℃に加熱した簡易金型（内径12mmφ）を用いて、発泡ポリスチレン

成形品を試作した。

得られた成形品2個（計140 mg）を、小型試験管（外径11 mmφ、長さ75 mm）の入ったチタン製耐熱容器（外径63.5 mmφ、ネック部内径11.5 mmφ）、温度制御器付きセラミック管状電気炉を用いて400℃に加熱し、開口部に取り付けたバルブ上部から発生ガスを直接採取し、ガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-2014A）を用いて分析した。

その結果、図18（C社発泡ポリスチレン成形品の比較）、および図19（HBCD／リン系難燃剤混合ポリスチレン）と同様に、HBCDを含む成形品の方が、高いCOガス濃度を示す傾向にあることを確認した。

ｂ．HBCD含有製品の焼却時の排出係数の整備のための簡易実験装置の試作と臭素化有害化学物質の生成機構調査

臭素系難燃剤であるHBCD含有製品の最終処分方法の一つとして挙げられる焼却処理に伴い、非意図的に様々な有害化学物質が生成し、大気中に排出されることが想定される。特に、HBCDは臭素を含む化学物質であることから、臭素化された化学物質の排出が懸念される。近年、大気汚染防止法の優先取組物質に指定されている多環芳香族炭化水素類（PAHs）に塩素または臭素が置換したハロゲン化PAHsの排出が報告されており、PAHsにハロゲン原子が置換することで有害性、環境残留性、生物蓄積性が増すことも指摘されている。

本研究では、焼却処理によるHBCDの分解率や、焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成傾向を調査するために、既存の廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉を整備するとともに、これを用いて燃焼条件の検討を行った。また、構築した焼却実験炉において、HBCD含有カーテンを試料とした予備的な焼却実験を行い、副生成している化学物質の定性分析を行った。

また、整備した燃焼実験炉を用いて、試薬のHBCDおよび実際のポリスチレン樹脂の燃焼実験を行い、HBCDの分解率や、焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成を測定・調査した。
さらに、HBCDの焼却が既存の廃棄物焼却施設での臭素化PAHsの生成にどの程度寄与するのか考察するために、既存の多様な施設（建設系廃棄物焼却施設、一般廃棄物焼却施設、化学系廃棄物焼却施設、下水汚泥焼却施設）からの排ガス捕集試料溶液中の臭素化PAHsの分析を行った。

ｉ．既存の廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉の整備および燃焼条件の検討

廃棄物焼却施設を模擬した燃焼実験炉を構築するためには、温度（500～1000℃）、ガス滞留時間（2～8 秒）、ガス雰囲気（窒素・酸素混合比）、試料負荷量（5～10 kg/h/m^3）を自由に制御する必要があり、市販の昇温型電気炉（QF-02、三菱化学アナリテック株式会社）を用いることで、温度、ガス雰囲気は容易に制御が可能であった。このため、ガス滞留時間の設定方法と、特に制御が難しい固形状試料の試料負荷量の設定方法について検討を行った。

炉内のガス滞留時間については、ガス流量と炉内容積の関係から計算できるが、炉内においては温度が大幅に変化することから、ガス体積の膨張を考慮する必要がある。炉内温度が変化した場合のガス流量は次式を用いて設定した。

$$R = V \times 1000 \div F \times 60 \times \frac{298}{273 + T}$$

ここで、　R：ガス滞留時間(s)　F：ガス流量(L/min)
T：炉内温度(℃)　V：本研究で用いた実験炉の容積(m^3)

一般的な廃棄物焼却施設のガス滞留時間Rは2～8秒であり、実験炉の容積が2.22×10^{-4} m^3（φ28 mm × 330 mm、φ18 mm × 75 mm）であることから、500℃の場合は、流量2.57 L/minで滞留時間が2秒となり、800℃の場合、流量1.85 L/minで滞留時間が2秒となる。ガス滞留時間ごとの炉内温度とガス流量の関係を図20に示す。

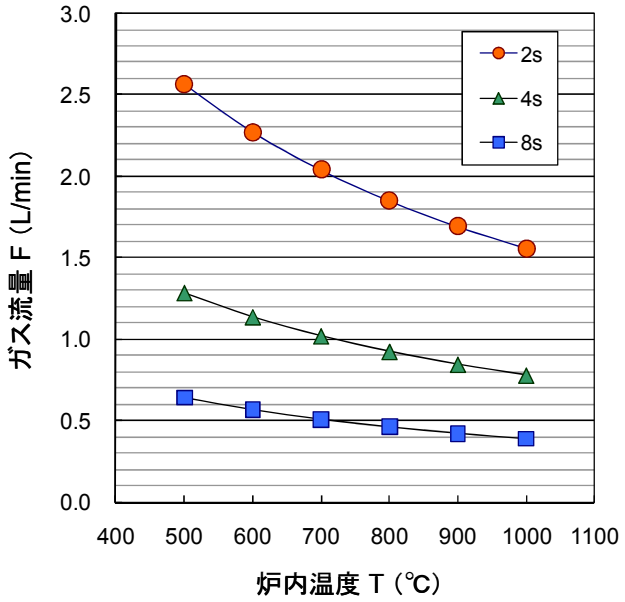


図20　ガス滞留時間毎の炉内温度とガス流量の関係

試料負荷量の設定について、一般的な廃棄物焼却施設においては、廃棄物の不完全燃焼を起こさないために、炉の容積当たりの廃棄物投入速度（試料負荷量）をほぼ一定に管理して運転している。容積V（m^3）の炉にm（g）の有機物を投入したときに、ある温度条件ではt（s）で焼却されるとすると、有機物のガス化速度をほぼ一定とみなせば、そのときの試料負荷量W（kg/h/m^3）は次式のように表すことができる。

$$W = m \times 3600 \div (t \times V \times 1000)$$

ここで、W：試料負荷量（kg/h/m^3）　m：投入した有機物量（g）
t：燃焼にかかる時間（s）　V：本研究で用いた実験炉の容積（m^3）

一般的な廃棄物焼却施設の試料負荷量Wは5～10 kg/h/m^3であり、また、予備実験から樹脂のような一般的な有機物の場合、約30秒以内で90 wt%以上がガス化することがわかっている。実験炉の容積が2.22×10^{-4} m^3（φ28 mm × 330 mm、φ18 mm × 75 mm）であることから、30秒ごとに9.25～18.5

mgの試料を投入することとした。また、具体的な試料導入方法としては、1 cm間隔に特殊な溝加工を行った石英ボート（耐熱温度：1100℃）（図21）を作成し、10ヶ所の溝に9.25～18.5 mgの試料を入れ、ボートを1 cm/30秒の速度で炉内に投入することとした。この試料導入方法により試料負荷量を一定にすることが可能であることが確認できた。

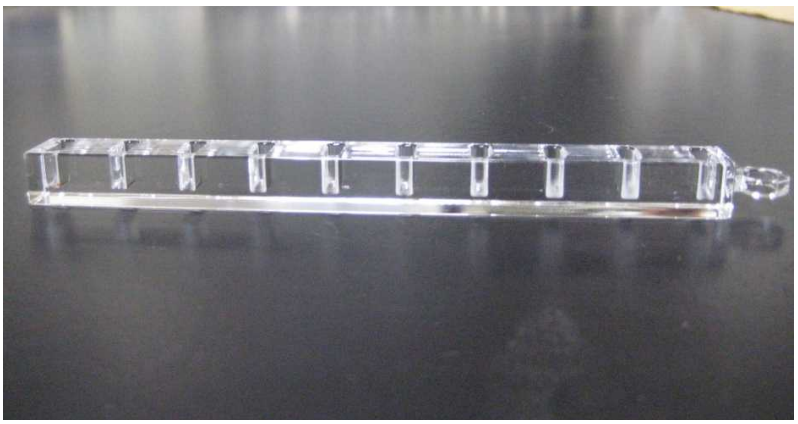


図21　特殊加工した試料導入用石英ボート

ⅱ．HBCD含有カーテンを試料とした予備的な焼却実験

構築した焼却実験炉において、HBCD含有カーテンを試料とした予備的な焼却実験を行い、副生成している化学物質の定性分析を行った。燃焼試料は、カーテン1 g当たり1.5 mgのHBCDを含有することが既知の難燃カーテンを約2 mm角に裁断したものを用いた。燃焼条件は、炉内温度を800℃、ガス滞留時間を2秒、ガス雰囲気を窒素80%、酸素20%、試料負荷量を10 kg/h/m^3とした。副生成した化学物質をロスなく捕集するために、炉の出口付近に粒子状物質を捕集するためのテフロンフィルターを設置し、その後ポリウレタンフォーム（PUF）および樹脂（XAD-2）でガス状物質を捕集した（図22）。捕集後、フィルター等はトルエンまたはジクロロメタンで抽出され、抽出液を1 mLまで濃縮し、分析試料とした。また、定性分析では、分析カラムとしてDB-5ms（60 m×0.32 mm × 0.25 μm）を用いて、四重極GC/MSによるMS Scan分析（m/z: 30～300、100～600、500～1000）を行った。

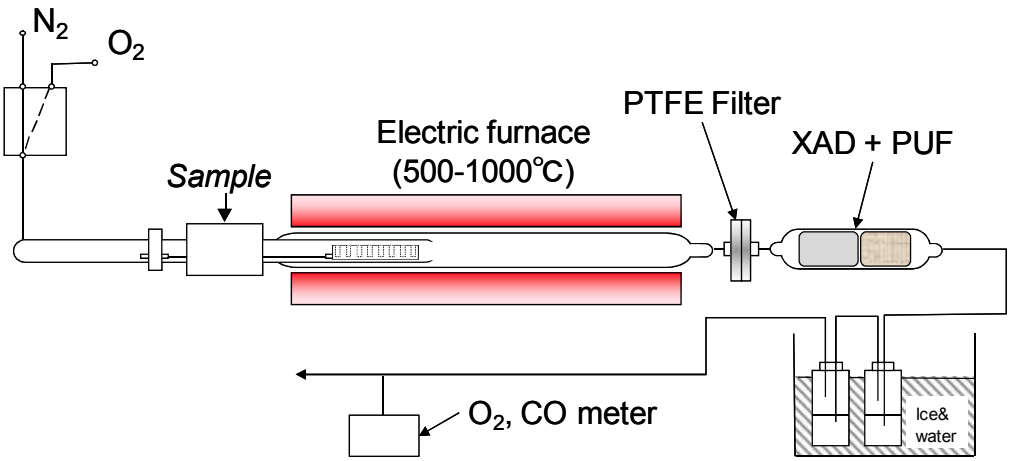


図22　昇温型電気炉と捕集方法の概略

臭素は同位体比（^{79}Br：^{81}Br＝約1：1（50.7：49.3））が非常に特徴的であるために、MS Scan分析によるマススペクトルを解析すると、臭素化合物か否かと化合物中の臭素数が容易に判定できる。この化合物中の臭素数とマススペクトルライブラリを用いた検索を併せて解析した。

MS Scan分析によるマススペクトルを解析した結果、一部にブロモヘキサンのような脂肪族化合物が検出されたが、ブロモトルエン、ブロモベンゼン類（一臭素化体から五臭素化体）、ブロモフェノール類（一臭素化体から三臭素化体）等の芳香族化合物が高い強度で検出された（図23）。また、高い有害性が指摘されている臭素化ジベンゾ－パラ－ジオキシン類（三臭素化体から四臭素化体）、臭素化ジベンゾフラン類（2臭素化体から六臭素化体）、塩素化・臭素化ジベンゾフラン類（一塩素化、一～五臭素化体および二塩素化、二臭素化体）と考えられるピークが存在していた。この燃焼実験に用いた難燃カーテンには、HBCDのみでなく、デカブロモジフェニルエーテルも混合して塗布している可能性があることがわかったため、検出された臭素化ジベンゾ－パラ－ジオキシン／ジベンゾフラン類は、HBCDの燃焼によって生成したのではなく、構造がダイオキシン類と比較的類似しているデカブロモジフェニルエーテルにより生成した可能性が示唆された。

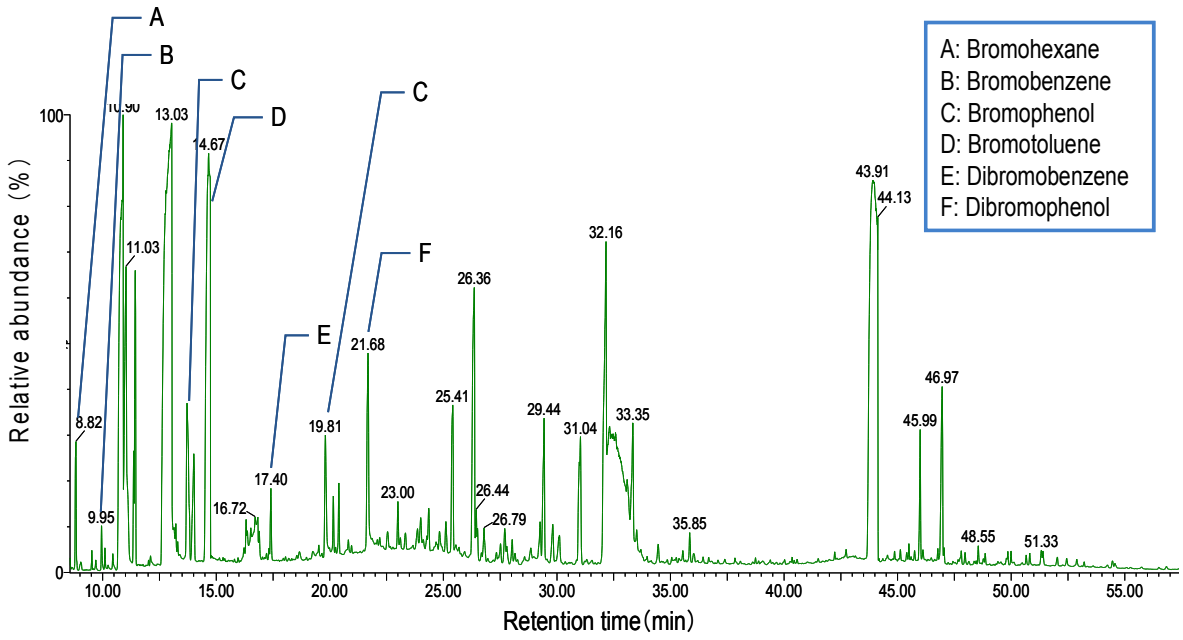


図23　MS Scan分析でのマスクロマトグラムの例（m/z：100～600）

ⅲ．試薬HBCDおよびポリスチレン樹脂の燃焼実験

燃焼実験炉を用いて、試薬の HBCD および実際のポリスチレン樹脂の燃焼実験を行い、HBCD の分解率や、焼却処理に伴い副生成する有害物質の生成を測定・調査した。調査対象の副生成物質は、近年、ダイオキシン類と類似した残留性・生態蓄積性・毒性が疑われている臭素化多環芳香族炭化水素類（Br-PAHs）とした。

実験方法を示す。燃焼試料は、高純度の粉末状の HBCD とポリスチレン 1 g 当たり 11 mg の HBCD を含有する難燃ポリスチレンを用いた。燃焼条件は、炉内温度を 500°C または 800°C、ガス滞留時間を 2 秒、ガス雰囲気を窒素 80%、酸素 20%、試料負荷量を 5 kg/h/m^3 とした。副生成した化学物質をロスなく捕集するために、炉の出口付近に粒子状物質を捕集するためのテフロンフィルターを設置し、その後ポリウレタンフォーム（PUF）および樹脂（XAD-2）でガス状物質を捕集した。捕集後、フィルター等をトルエンまたはジクロロメタンで抽出し、抽出液を 1mL まで濃縮し、分析試料とした。また、分析カラムとして DB-5ms（60 m × 0.32 mm × 0.25 μm）を用いて、四重極 GC/MS による SIM 分析を行った。

分析対象とした Br-PAHs は、ブロモナフタレン（BrNap）、ジブロモナフタレン（Br_2Nap）、ブロモフルオレン（BrFle）、ジブロモフルオレン（Br_2Fle）、ブロモフェナントレン（BrPhe）、ブロモアントラセン（BrAnt）、ジブロモアントラセン（Br_2Ant）、ブロモピレン（BrPyr）、ジブロモピレン（Br_2Pyr）、ブロモベンゾ[a]アントラセン（BrBaA）とした。

試薬 HBCD およびポリスチレン樹脂の燃焼実験の結果として、HBCD の分解率を**図 24** に、また図 25 に生成した臭素化多環芳香族炭化水素類の濃度を示した。炉内温度 500°C、滞留時間 2 sec で高純度 HBCD を燃焼した場合では、HBCD の分解率は、99.9966%であった。また、800°C、2 sec、高純度 HBCD を燃焼した場合では、分解率は 99.999983%であり、800°C、2 sec、HBCD 含有ポリ

スチレンを燃焼した場合では、分解率は 99.999979%であった。500°C での燃焼では、800°C の場合と比較して、未分解の HBCD が 100 倍程度増加した。800℃以上の高温で燃焼させることで、十分な分解率が得られることが確認できた。

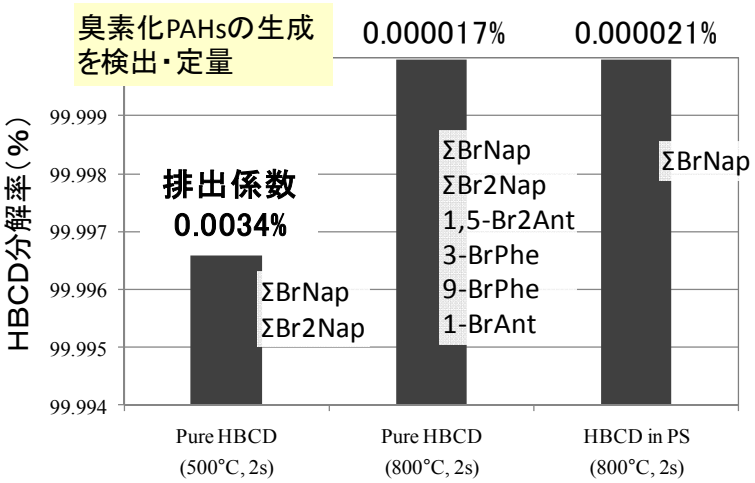


図24　HBCD燃焼実験時のHBCD分解率と副生成物質

また、HBCD 燃焼後の排ガス中に含まれている Br-PAHs を分析した結果は、500°C、2 sec で高純度 HBCD を燃焼した場合、BrNap、Br_2Nap が、それぞれ 9100 μg/m^3_N、140 μg/m^3_N と、非常に高濃度で検出された。しかし、他のハロゲン化 PAHs は検出限界値（1 μg/m^3_N）以下となった。一方、800°C、2 sec で高純度 HBCD を燃焼した場合、BrNap と Br_2Nap が、それぞれ 85 μg/m^3_N と 47 μg/m^3_N で、500°C の場合と比較して、濃度減少が確認された。しかし、500°C の場合では検出されなかった 3-BrPhe（3.2 μg/m^3_N）、9-BrPhe（3.0 μg/m^3_N）、1-BrAnt（2.4 μg/m^3_N）、および、1,5-Br_2Ant（9.3 μg/m^3_N）が検出された。Aracil[15)]らの報告によると、ナフタレン以外の PAHs は 850°C 程度で最も生成しやすいことが分かっており、ハロゲン化 PAHs の親化合物である PAHs の生成量が増加したことで、BrPhe 等の濃度が増加したことが示唆された。以上より、製品については製品によるばらつきが考えられるため、更にデータを得ることが望ましいが、HBCD および Br-PAHs のおよその排出濃度レベルを把握することができた。

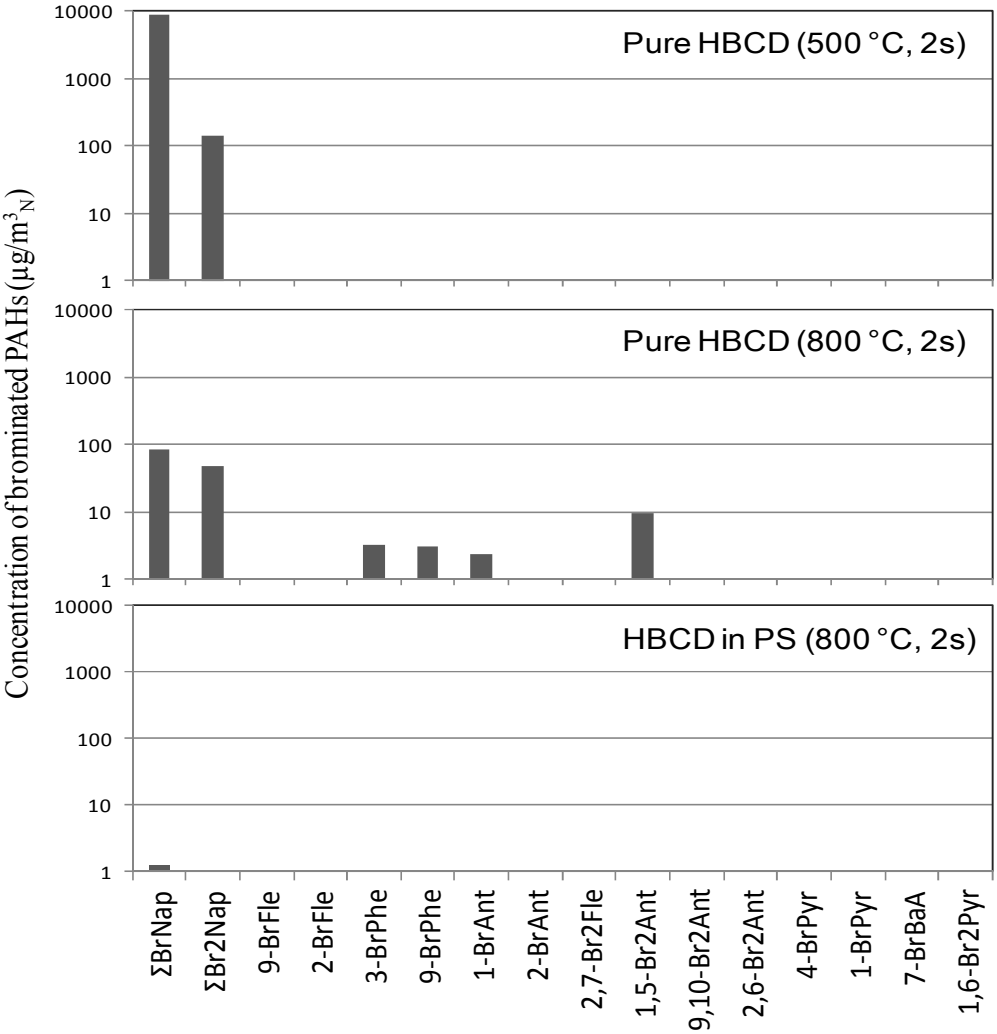


図25　HBCDの燃焼によって生成したBr-PAHsの濃度

ⅳ．廃棄物焼却施設での臭素化PAHs生成への寄与の考察

HBCD の焼却が、既存の廃棄物焼却施設における臭素化 PAHs の生成にどの程度寄与するのかを考察するため、既存の多様な施設として、建設系廃棄物焼却施設（廃プラスチック、木くず等）として 21 施設、一般廃棄物焼却施設として 11 施設、化学系廃棄物焼却施設（廃溶剤、廃塗料等）として 2 施設、下水汚泥焼却施設として 4 施設からの排ガス捕集試料を捕集した溶液中の臭素化 PAHs の分析を行い、臭素化多環芳香族の生成にどの程度影響を及ぼし得るか考察した。各施設の排ガス中臭素化 PAHs の測定結果を図 26 に示す。

臭素化 PAHs の合計濃度は、N.D.（<0.01）～1000 ng/m^3_N と幅広く、算術平均値は 100 ng/m^3_N、中央値は 9.0 ng/m^3_N となった。主要な生成物として、臭素化フェナントレン（9-BrPhe）や臭素化ピレン（1-BrPyr）が見られた。特に建設系廃棄物では臭素化 PAHs 濃度が他の施設より高かった。これは、建設系廃棄物焼却施設が比較的小規模の施設が多いことや、不均一な建設廃棄物を燃焼していることが主要な原因と考えられるが、建設廃棄物に多く臭素系の化合物が含まれていたこと、特に断熱材として用いられる HBCD 等の臭素系難燃剤を含有するポリスチレンが分別できず

に、混合したまま焼却処理されていることが影響している可能性が示唆された。しかし、前述の燃焼実験炉を用いた HBCD 含有 PS の室内燃焼実験では、適切に燃焼管理されていれば HBCD による臭素化 PAHs の生成は大きく影響しないと考えられ、他の難燃剤による影響も大きい可能性も示唆された。

HBCD の廃棄時のリスクをさらに詳細に評価するためには、これらの比較的高濃度で検出された臭素化 PAHs の毒性情報や物性情報などを整備して、詳細なリスク評価が必要であることが分かった。

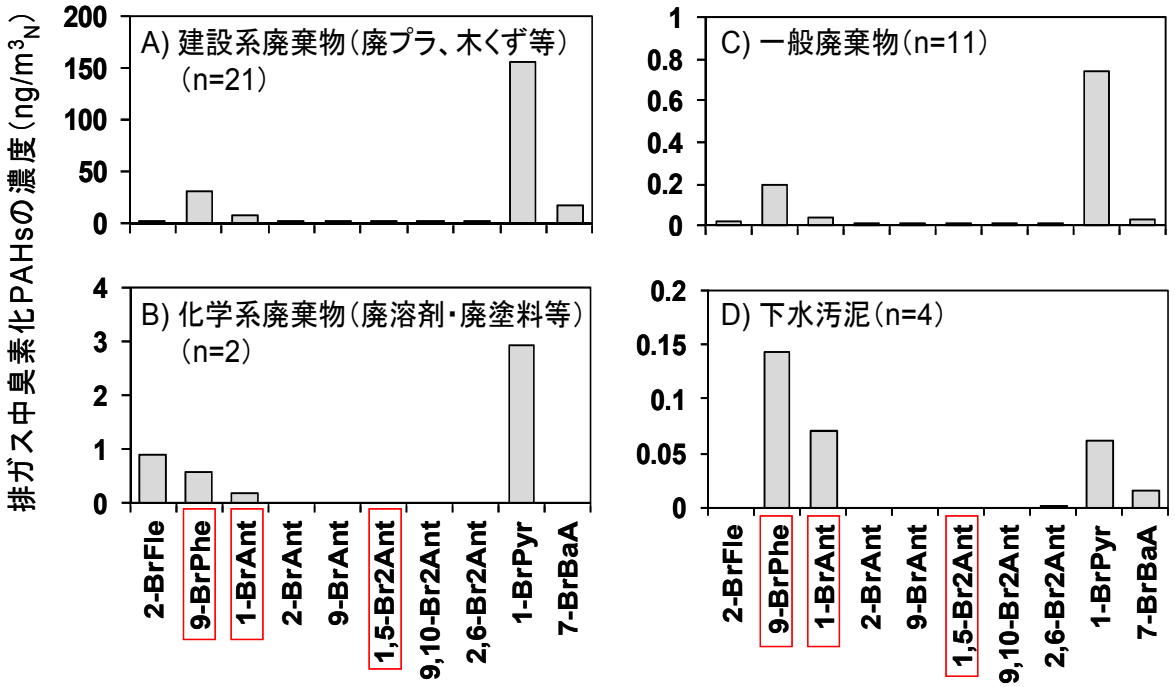


図26　各廃棄物焼却施設における通常時の排ガス中臭素化PAHsの排出実態の調査

３）動的環境排出量の推定・評価手法のまとめ

本研究ではこれまでHBCDとその代替候補物質を例にマテリアルフローを基盤とした動的環境排出量の推定をおこなうことで、代替過程を考慮した汎用的な動的環境排出量の推定方法を検討した。以下にこれまでの手順を示す（図27）。

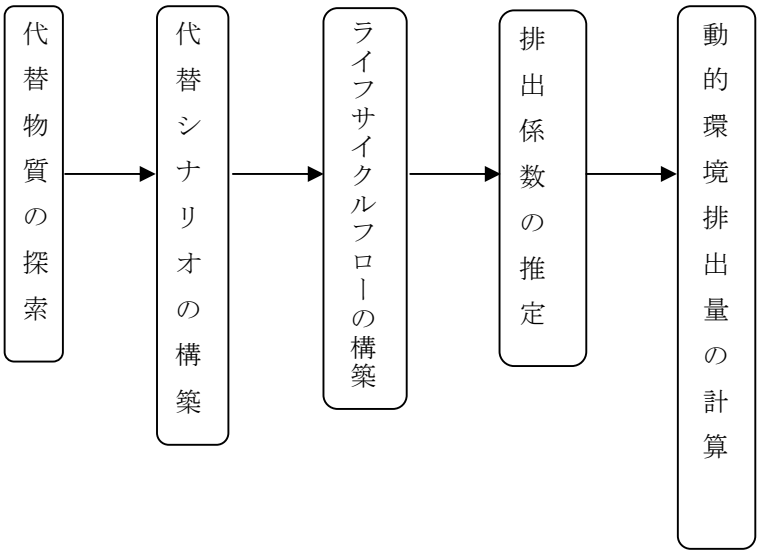


図27　動的環境排出量の推定方法

ａ．代替物質の設定

物質代替シナリオを考慮した環境排出量の推定には、はじめに代替物質の設定を行う必要がある。現状、規制候補物質の代替物質/プロセスは産業界側で開発途中であることが多いため、利用できる公開データがほとんどない。また、仮に情報を入手できたとしても開発途中の製品については秘匿情報が含まれることから産業界側の意見を留意することが求められる。従って、新規代替物質の情報収集には制限がある。一般的な臭素系とリン系の難燃剤については、日本難燃剤協会のホームページから、その種類と用途を確認することができるため、代替物質の候補をこれらの中から抽出することが可能である。また、海外の行政機関等では難燃剤の種類によってはその代替物質を公表している例もあるが、どれも一部であるため現状これらがリスク比較に使用できる可能性は少ない。

本研究では、実態ベースに即した研究をおこなうため代替候補物質の探索として、HBCD製造企業の特許出願から候補物質を抽出し、さらにHBCDを工業的に使用する企業へのヒアリングで該当する物質の選別をおこなってきた。結果、特許出願検索では138物質（樹脂用 62物質、繊維用76物質）を、企業へのヒアリングにより現在使用されている、もしくは使用予定の約12物質を候補物質として絞りこむことができた。12物質の中から、さらに関連業界へヒアリングを続け、最終的に使用予定のある数種の物質を選択した。

ｂ．代替シナリオの構築

次に、代替シナリオの構築では、環境排出量を動的に推定するために必要なパラメータ（前提条件）となる、代替物質への移行期間、製品添加量の変化（需要量の経時変化）、含有成分の変化を把握する必要がある。代替物質と同様、これらの情報は現状では産業界側で開発途中であることが多いため、利用できる公開データはほとんどない。そのため、実態を反映させるには関連業界から情報を入手する必要がある。

本研究では、HBCDから代替物質への移行期間、製品添加量の変化（需要量の経時変化）、HBCD含有製品のライフサイクルフローとの違いを関連団体が計画する報告書（1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロドデカンの自主的な環境排出削減の取組）とヒアリングから推定した。詳細は平成22年度環境研究総合推進費研究成果報告書「C-1003　HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法」の（３）−１）-bに記している。

ｃ．ライフサイクルフローの構築

マテリアルフロー作成手順（（１）−１）−ａ−ｉ）に基づいてライフサイクルを通したフローを作成し、上記の代替シナリオを組み込んだ。

ｄ．排出係数の推定

現在、利用できる排出係数として、①我が国で整備された物質固有の排出係数、②諸外国（例えば、EU Risk Assessment Report）に記載された物質固有の排出係数がある。しかし両排出係数ともに、一部の化学物質について排出係数が記載されているのみで、新規の代替化合物等については適用できない場合が多い。他方、物質固有ではないが、より汎用性の高い係数として、③OECDのESD（Emission Scenario Document）の排出係数、④（独）製品評価技術基盤機構で整備されたNITE排出係数一覧表、⑤（独）産業技術総合研究所が開発した環境排出量推算式がある。汎用性のある排出係数は、用途や化合物群ごとに類型化されて整備されているため、代替物質など新規の化合物についても適用が可能である。しかし、物質に特化した排出係数でないため、その精度については検討の余地を残しているのが現状であり、今後、様々な用途・物質群に対して検証が求められる。

本研究では、排出係数の推定に、全ての化学物質に適用可能な汎用性と網羅性を有するNITE排出係数一覧表に記載されている値を用いることとした。NITE排出係数一覧表は4プロセス（製造、調合、工業使用、製品使用）について、47用途分類、26詳細用途と、水溶解度、蒸気圧の値から類型化された排出係数の一覧表である。また、水溶解度、蒸気圧は、EPI suiteを用いてHBCD、およびそのモデル代替化合物のパラメータを推定した。この方法は全ての化学物質に適用可能な汎用的な手法である。ただしデータの信頼性に関してはパラメータ等に関して感度解析など、推定精度の検証・確認をする必要がある。また、適用したNITEの排出係数一覧表では廃棄段階が評価対象に含まれていないためその部分を将来拡張する必要がある点が課題である。

ｅ．動的環境排出量の計算

上述した各パラメータを用いることで、マテリアルフロー解析に基づいた動的（経時的）な環境排出量の推定が可能となる。特に動的に排出量を推定する場合、製品の耐用年数を考慮した蓄

積量（ストック）や埋立地からの排出が解析する上で重要となる。ストックに関しては寿命関数を用いて近似的に推定する手法が一般的に用いられている。一方で、埋立地からの化学物質の排出は時間に際して一定でない場合もあるため、経時的な変化を捉えるためには今後さらなる検証が必要である。本研究では、排出係数の推定にNITE排出係数一覧表を用いており、一覧表には廃棄段階からの排出係数は含まれていない。そこで、製品段階からの排出係数を基準として排出が化学物質の物性に比例すると仮定して係数を設定し、廃棄段階からの排出を拡張した。

（２）ライフサイクルを通した曝露評価手法の構築

１）環境モニタリング情報の収集・整理とHBCD等を例としたモデル推定精度の検証・確認

ａ．HBCDに関する基礎情報と測定情報の収集と整理

モデルの推定精度の検証・確認のために、環境モニタリング情報の収集を行った。各種、環境動態予測モデルの推定精度や後述の曝露シナリオのスクリーニング手法の検証をするための基礎情報として、情報源をとりまとめるとともに、「化学物質環境実態調査－化学物質と環境」等の情報について電子情報としてとりまとめた。また、環境動態予測モデルの精度に関する研究事例等を収集し整理した。最初にHBCDに関する情報から整理する。

ｉ．HBCDの異性体とその組成

HBCDは6組の立体異性体と4つのメソ化合物があり、理論的には16個の異性体が存在する（図9）。しかし、工業的に合成されたHBCDでは、主に、ガンマ（γ）体80～90%、アルファ（α）体8～9%、そしてベータ（β）体約6%で構成されている。しかも、これらα、β、γ-異性体にはそれぞれ立体異性体が存在する。Heeb et al. (2008) [16)]によれば、100°C以上では、(+)γ体から(+)α体へ、(-)γ体から(-)α体へのHBCDの異性化が起こると報告されており、立体異性体間での変換が指摘されている。また、環境中や製品で観察されるα、β、γ-異性体の組成割合も多様である（表2）。他方、α、β、γ-体では生物濃縮性が大きく異なることが知られており、分解性や毒性も異なることが予想される。従って、HBCDの環境挙動を理解し、モデルによる推定精度を高めるには、立体異性体も含めた環境モニタリングが必要となる。

ⅱ．HBCDの合成

HBCDの環境中での挙動を把握するため、HBCDの反応機構に関する調査を行った。HBCDは、CDT（シクロドデカトリエン）を原料として合成される。さらにCDTの主原料はブタジエンで、その三量化によって得られる。原料CDTは国産メーカーがなく、全量が輸入によって賄われている。工業的に精製されたHBCDには16種の異性体（6種のenantiomer、4種のメソ化合物）が存在することが知られている（図28）。工業用HBCDの中で最も存在量が多いとされているのはα-、β-、γ-体の3種の異性体で、これらを合わせて98%以上と報告されているが、ε-やδ-体も微量に存在するとされている。環境中での検出例や有害性情報は、α-、β-、γ-体の3種の異性体を対象として報告されていることが多い。

表2　HBCDの環境や製品の測定例

媒体	年度	場所	検出数／検体数	検出地点／調査地点	α-HBCD	β-HBCD	γ-HBCD	ΣHBCD	検出限界	単位	備考	出典
魚類	1987	日本	4/66	2/21				0.01-0.023	0.01	μg/g-wet	HBCD類として	17
水質	1987	日本	0/75	0/25				-	0.2	μg/L	HBCD類として	17
底質	1987	日本	3/69	1/23				0.2-0.09	0.02	μg/g-dry	HBCD類として	17
水質	2003	日本	0/60	0/20				-	0.087	μg/L	1,2,5,6,9,10-HBCDとして	17
底質	2003	日本	3/45	1/15				0.085-0.014	0.023	μg/g-dry	1,2,5,6,9,10-HBCDとして	17
魚類	2004	日本	3/18	1/6				0.043-0.077	0.0071	μg/g-wet	1,2,5,6,9,10-HBCDとして	17
底質	2008	鶴見川		4/4	0.2-1.3	ND-0.2	0.6-3.3	0.8-4.8	0.1	ng/g-dry		18
底質	2008	淀川		6/6	8.1-13	0.2-2.9	13-101	7.5-112	0.1	ng/g-dry		18
底質	2008	九頭竜川		8/8	16-488	5.6-153	113-1490	134-2057	0.1	ng/g-dry		18
工業用HBCD					8.5	7.9	83.9	100		%		19
工業用HBCD					12.0	10.1	72.2			%	化審法濃縮度試験	20
試薬HBCD					27.0	30.0	43.0	100		%	Wako試薬	21
工業用HBCD					5-15	<20	70-90			%	一般的な値	22
カーテン				9/9	26.9-45.2	12.3-17.4	39.5-59.1			%		23
カーテン				2/2	25.3-33.4	13.1-18.7	53.8-56.0			%		24
カーテン					10-40	5-30	50-85			%	一般的な値	22
押出し発泡ポリスチレン(XPS)				2/2	60.0-64.1	25.2-26.8	13.2-13.4			%		24
押出し発泡ポリスチレン(XPS)					60-70	20-30	10-20			%	一般的な値	22
ビーズ法発泡ポリスチレン(EPS)				3/3	11.1-15.0	15.2-17.5	68.8-73.4			%		24
ビーズ法発泡ポリスチレン(EPS)					10-20	10-20	60-80			%	一般的な値	22
自動車シート				2/2	10.4-22.1	5.1-10.0	68.4-84.0			%		24

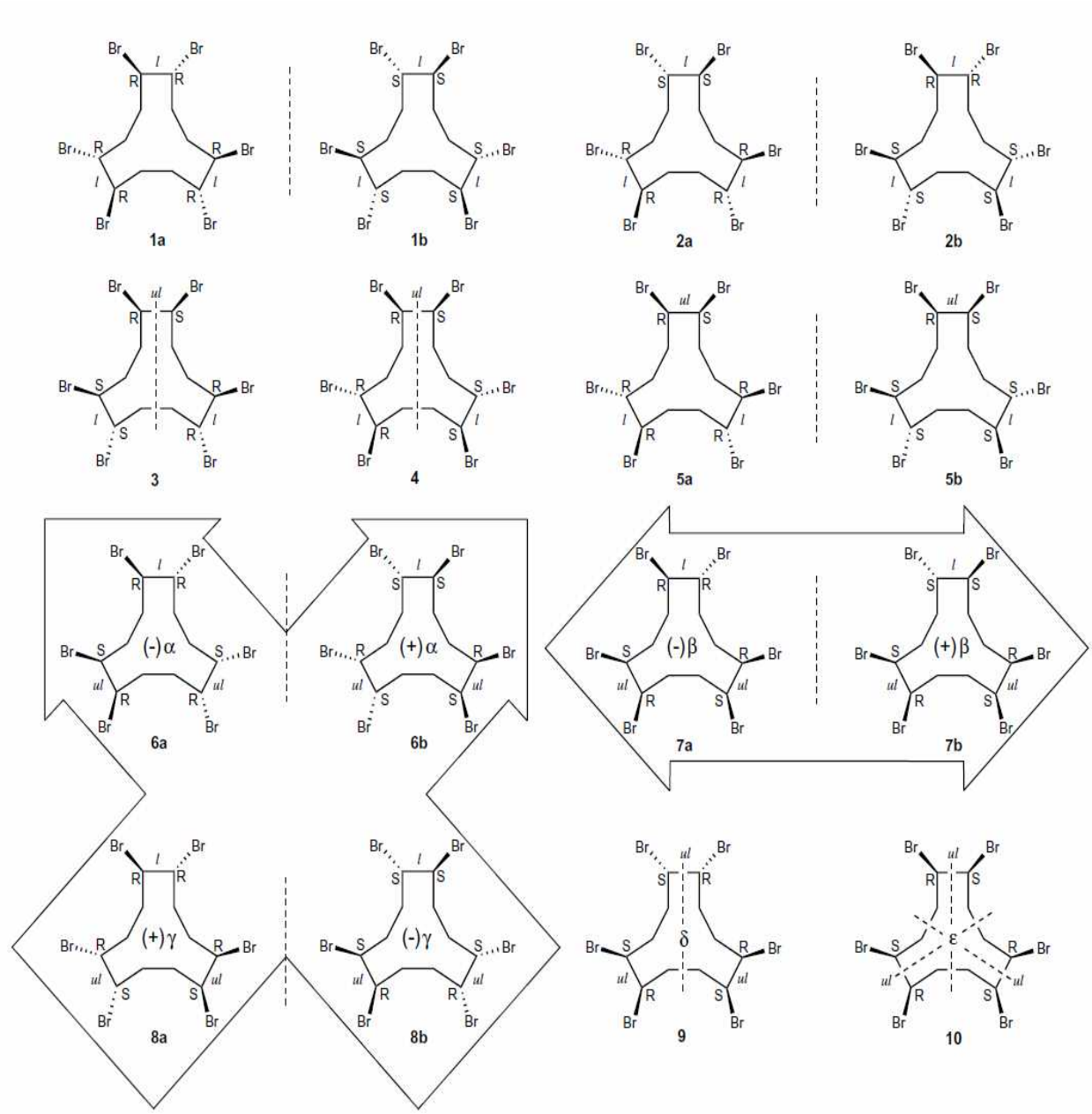


図28　HBCDの取り得るすべての異性体の構造[16)]

ⅲ．環境中におけるHBCDの反応

HBCDは環境中で光分解や微生物分解を受けることが知られており、その分解産物として臭素や臭化水素が抜けた化合物（図29）の存在が報告されている。すなわち、ペンタブロモシクロドデセン（pentabromocyclododecene: PBCD）やテトラブロモシクロドデカジエン（tetrabromocyclododecadiene: TBCD）である。一方、PBCDsやTBCDsについては工業用HBCDの不純物として存在するとする報告もある。本研究においては、実際に合成経路を調べ、NMR（核磁気共鳴）によって存在を確認した（図30）。

環境リスクを包括的に考慮するには対象物質だけにとどまらず、その分解変換産物や合成不純物質などの類縁物質まで含めて評価する必要がある。しかし、HBCDの類縁物質に関する情報はまだ少ないので、代謝産物や分解産物に関する物理化学的情報と毒性予測に関する情報がまとめられているOECDのQSAR Toolboxなどを参考にすることが考えられる。

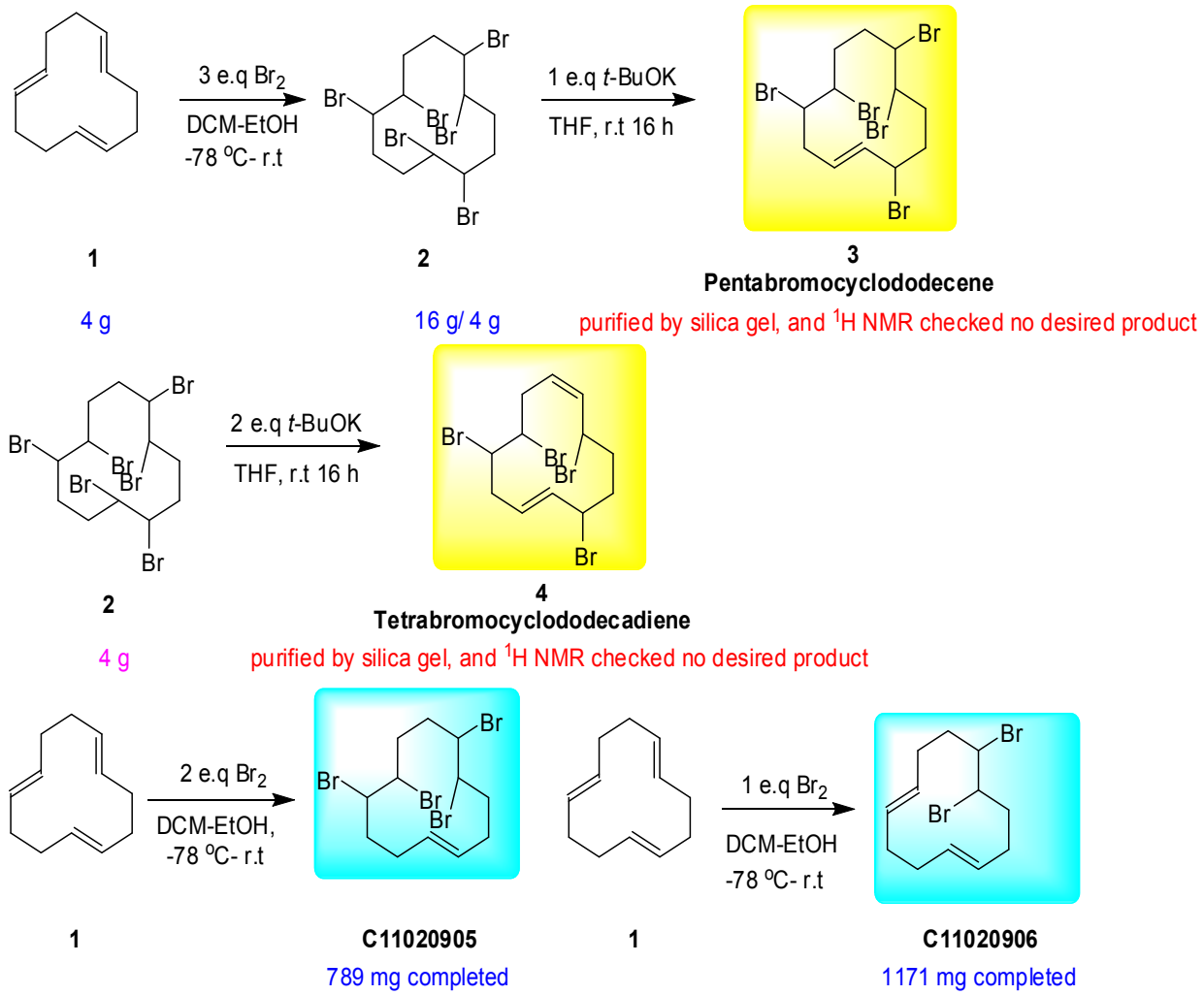


図29　環境中におけるHBCDの分解産物情報とその合成経路

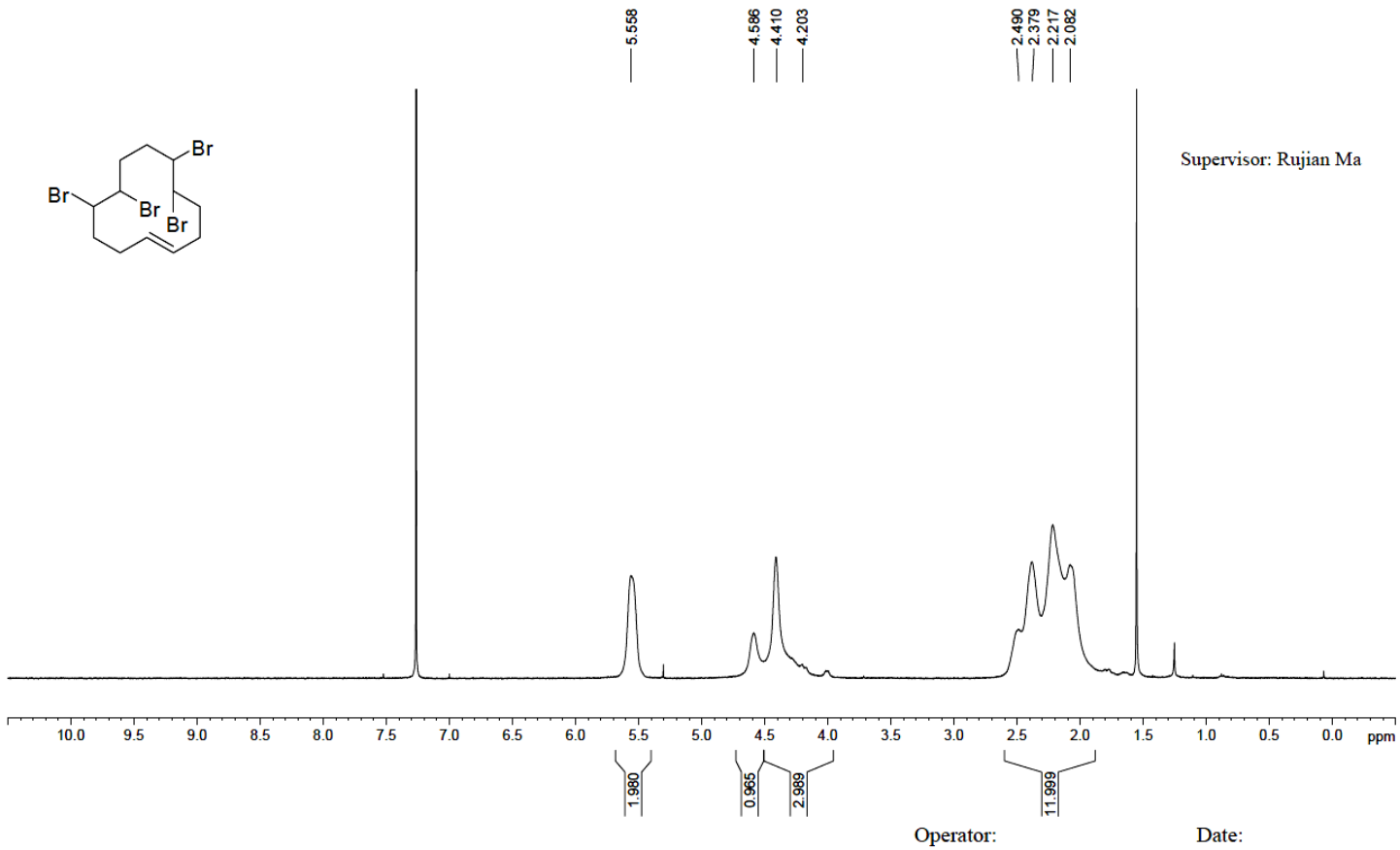


図30　HBCD反応生成物のNMRスペクトル

ｂ．モデル推定精度の検証を目的とした環境モニタリング：　汚染源の異なる３河川の調査

ｉ．調査対象河川

流域内に存在するHBCDの汚染源が全く異なる３つの河川を対象にした環境モニタリング調査を実施した。HBCDの主要な用途である発泡ポリスチレン断熱材の製造工場のある淀川（採取地点数＝5）、繊維の難燃化工工場が多数存在する九頭竜川（同＝7）、および特定のHBCD汚染源がない一般の都市河川として鶴見川（同＝4）を調査対象として選択した（図31）。

ⅱ．分析方法

ⅱ-1　水試料の分析方法

水試料1000 mLにサロゲート（$^{13}C_{12}$-α-, β-, γ-HBCD）を50 ng（1.00 mg/L, 50 μL）添加し、メタノール10 mL、精製水10 mLでコンディショニングした固相ディスク（Empore Disk SDB-XD）に約30 mL/minで吸引通水した。試料用ガラス容器は、メタノール5 mLで洗浄し、固相ディスク溶出液に合わせた。更にその容器を精製水10 mLで洗浄し、固相ディスクに通水した。通水後、固相ディスクを精製水10 mLで洗浄し、1～2分間吸引脱水した後、固相ディスクを40℃の乾燥機中で1時間乾燥した。吸引ろ過装置を再度組み立てて、受器をセットし、アセトン5 mL、続いてジクロロメタン5 mLで溶出した後、アセトン3 mLでガラス製ファンネル等を洗浄し、溶出液に合わせた。溶出液は40 °Cの窒素吹き付け装置で乾固直前まで濃縮し、メタノールで1 mLにメスアップした後、インターナル標準としてd_{18}-γ-HBCDを50 ng添加して最終試験液とした。

ⅱ-2　堆積物の分析方法

凍結乾燥した底質2 gを取り分析試料とした。サロゲート（$^{13}C_{12}$-α-, β-, γ-HBCD）50 ng（1.00 mg/L, 50 μL）を添加し、高速溶媒抽出装置（Accelerated Solvent Extractor: ASE）により抽出した。抽出溶媒としてヘキサン／ジクロロメタン（20:80, v/v）を用いた。抽出液を40 °Cの窒素吹き付け装置により5 mLまで濃縮した後、活性化シリカゲルカラムに負荷し、ヘキサン／ジクロロメタン（50:50 v/v, 40 mL）で溶出してクリーンアップした。次いで、多検体濃縮器で濃縮後、窒素ガスにて乾固し、メタノールで1 mLに定溶した。この際、イオン化サプレッションによる定量分析への影響を補正するためインターナル標準としてd_{18}-γ-HBCD 50 ngを添加した。最後にナイロンメンブレンMillexフィルターユニット（孔径0.2 μm, Millipore社）に通して濾過した。この試料10 μLをLC-MS/MS（Micromass社 Quattro Ultima）に注入して分析した。

ⅲ．結果

ⅲ-1　河川水中のHBCD濃度

繊維工場の多い九頭竜川で207-2130、淀川で2.6-29、鶴見川で6.6-57 ng/Lの河川水中濃度が観測された。α, β, γ-HBCDの異性体割合は、それぞれ17-65%、0.28-6.3%、30-82%で、特に鶴見川でα体の比率が高め（47-64%）であった（図32）。工業用HBCDにおける、それぞれ10-13%、<0.5-12%、75-89%（Becher, 2005）[25]とは異なる組成であった。Law et al. (2006)[26] は、α体はβ体やγ体より高い水溶解度を持つので、表層水における主要な異性体になると報告している。また、日本の家庭のカーテンや室内ダストの分析例[27]でもα体の比率が高いことから、家庭からの寄与の大きい鶴見川でα体の比率が高いことは整合性がある。

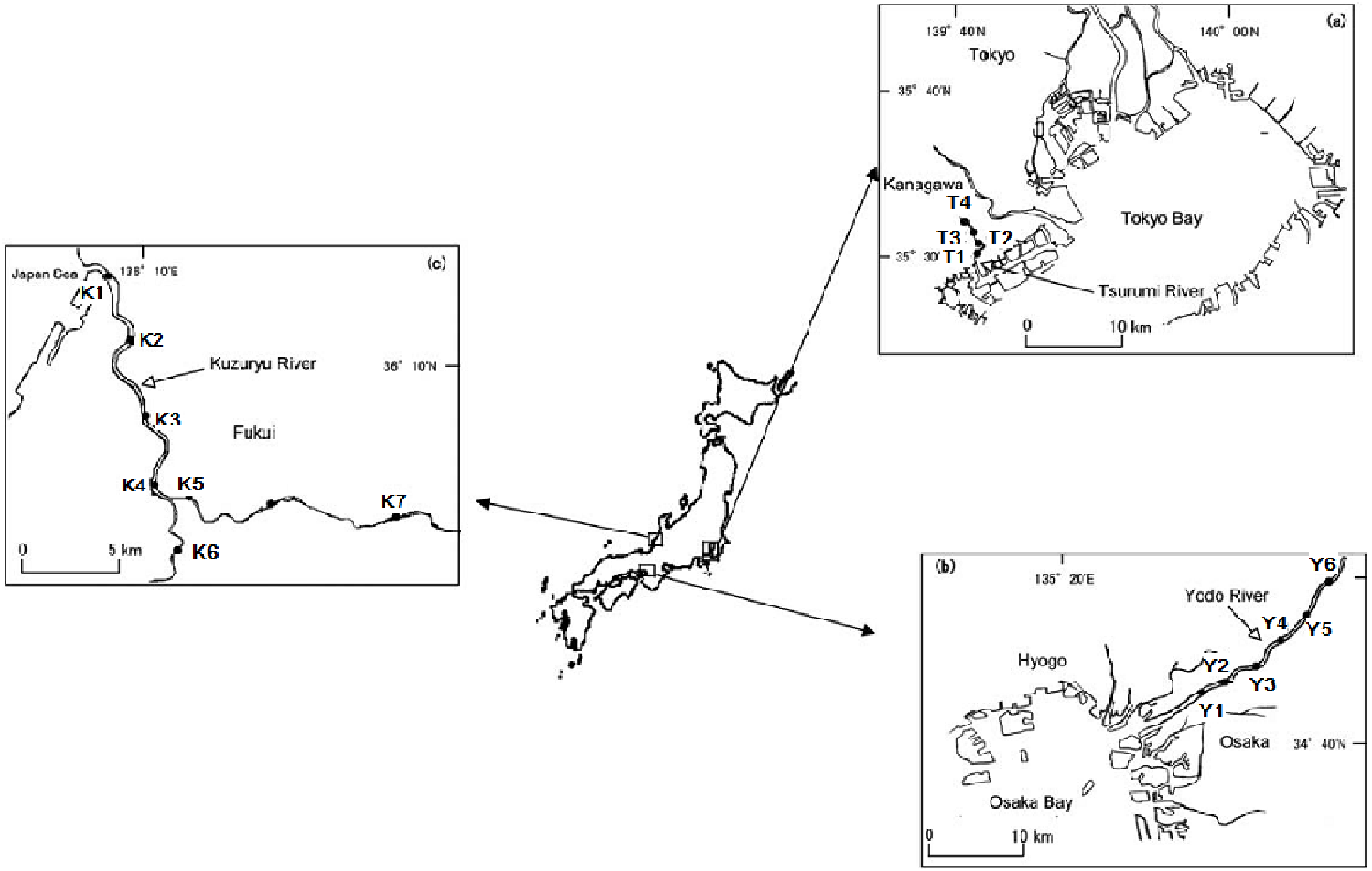


図31　河川モニタリング試料の採取地点（九頭竜川、淀川、鶴見川）

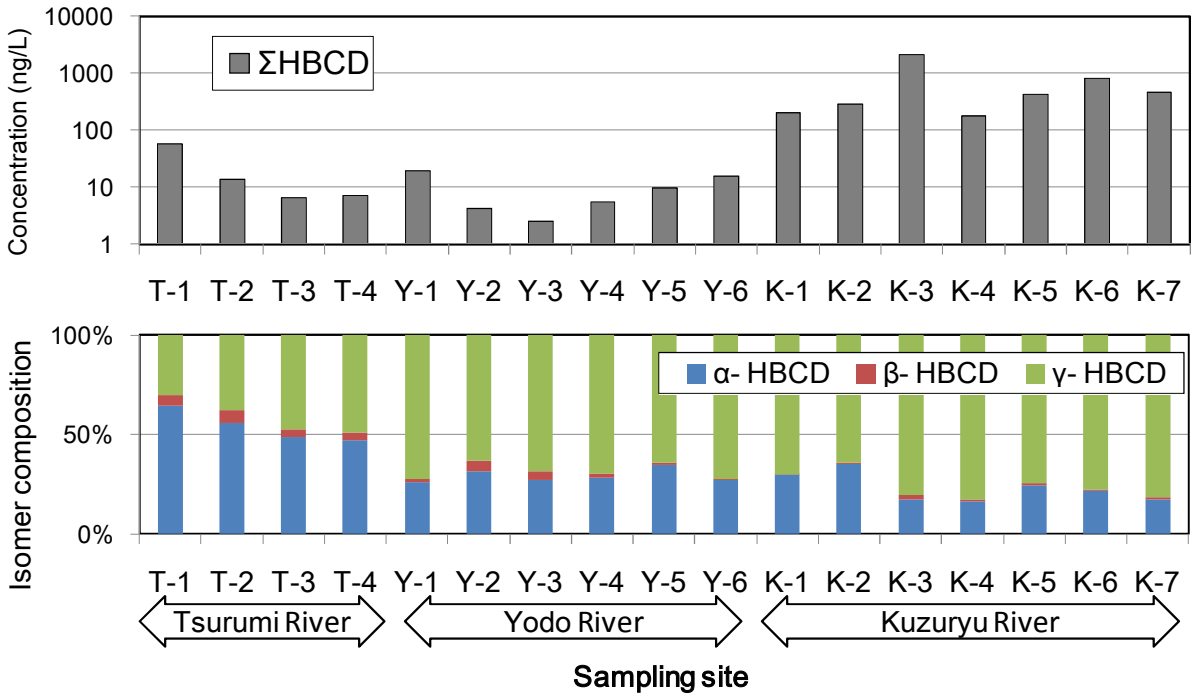


図32　河川水中のHBCD濃度（上）と異性体組成（下）

iii-2　堆積物の分析結果

堆積物中濃度は、九頭竜川で97-7800、淀川で9.7-91、鶴見川で5.7-22 ng/g-dry sedimentであった（図33）。九頭竜川で観測された濃度は世界各地の河川の値と比べても非常に高かった。同じ地点で2008年に行われた先行研究[18)]と比べると、淀川と九頭竜川では、濃度が減少する傾向が見られた一方、鶴見川では増加する傾向が見られた。このような変化の理由としては、繊維難燃化工におけるHBCDの使用は2007年度までに中止するという産業界の自主的な取り組みが反映したと見られる。他方、増加傾向であった鶴見川には特別な汚染源はなく、製品に含まれるHBCDストック量は依然として増加しているため、それらからの流入がより増加したものと考えられる。

異性体組成は、α, β, γ-HBCDで、それぞれ8.0-42%、2.2-6.6%、51-89%であり、工業用HBCDの組成割合に比べてα体の割合が高かった。また、鶴見川でα体の組成割合が他の河川より高めであった。Koppen et al. (2008) [28)] は、HBCDの製造や使用工程における熱変性によってγ体がα体に変換すると述べている。これらを総合して考察すると、濃度と異性体比の相違は、流域に存在するHBCD使用工程における熱変性とHBCD含有製品の利用形態の２つの差異に起因するものと考えられる。

iii-3　エナンチオマーの分布

HBCDには、α, β, γ-などの構造異性体だけでなく、エナンチオマー（光学異性体、立体異性体）が存在する。α, β, γ-HBCDもそれぞれがエナンチオマーを持つ。化学合成された時点でのエナンチオマーの存在比は1：1と考えられるので、この存在比が1：1からずれた場合は、生化学的な反応を受けたと考えられる。すなわち、エナンチオマー比を測定することで、生物学的な変換の有無を知ることができる。本研究ではキラルカラムを用いた分離で(－)と(＋)のエナンチオマーを定量

し、$^{13}C_{12}$ラベル化標品により補正エナンチオマー組成（Corrected Enantiomer Fraction: EF）を求めた。

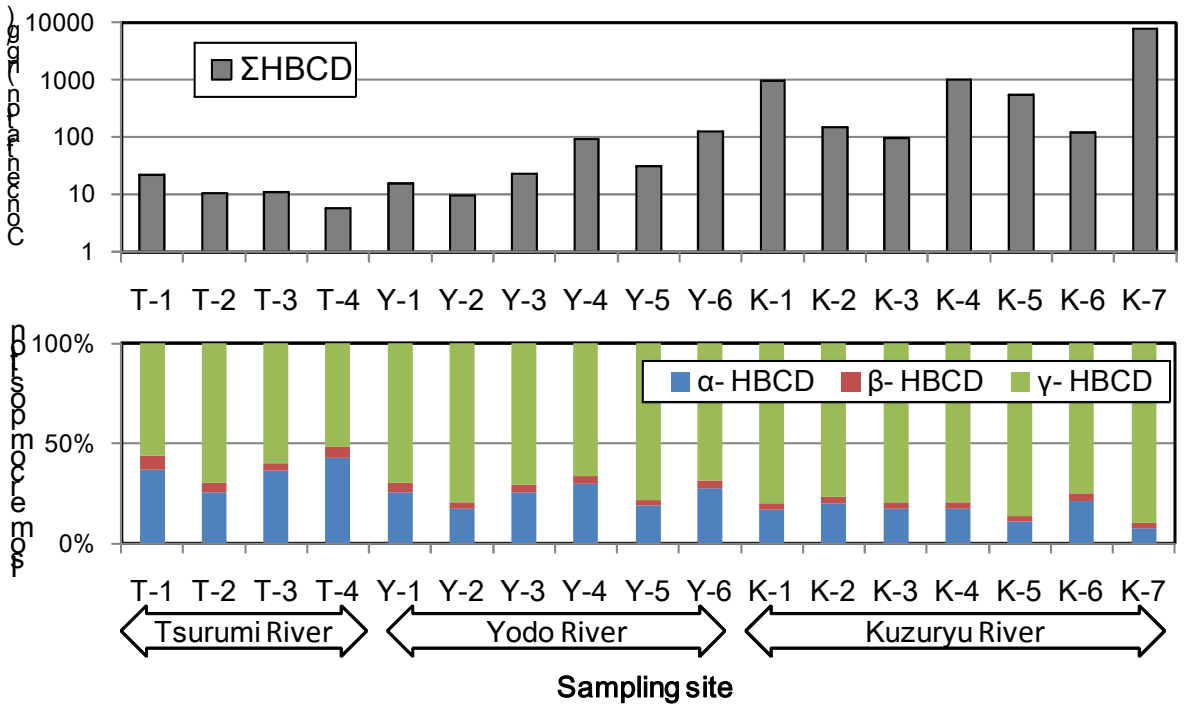


図33　河川堆積物中のHBCD濃度（上）と異性体組成（下）

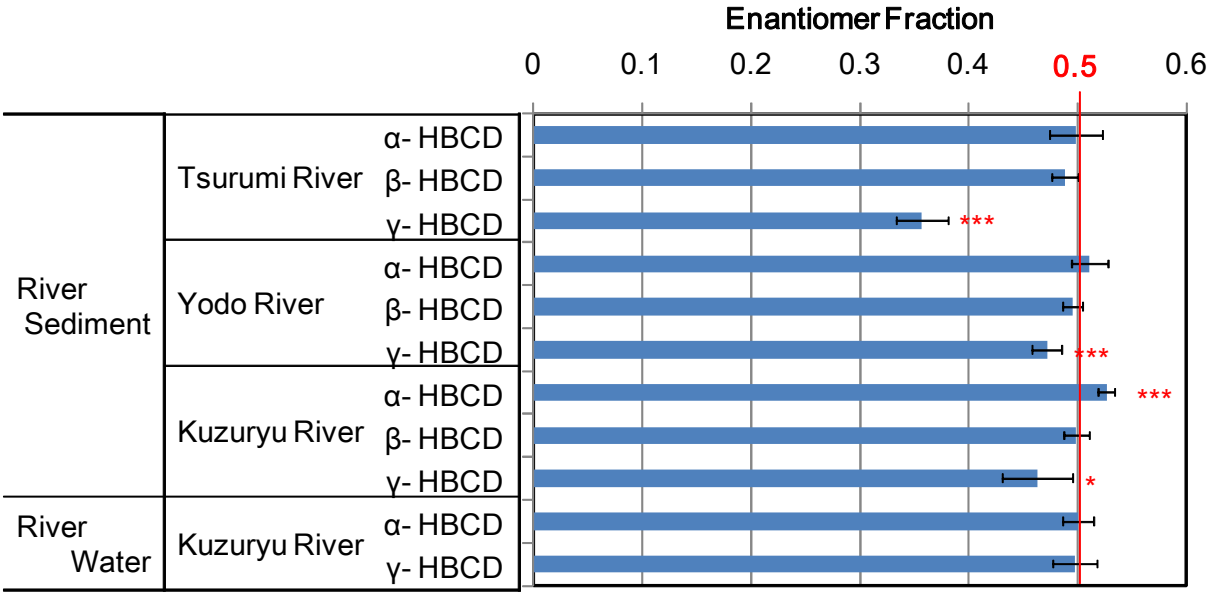


図34　河川堆積物と河川水中HBCDのエナンチオマー組成

（エラーバーは標準偏差。EF=0.5との有意差(*t*検定)：*: p<0.05; **: p<0.01; ***: p<0.005）

水試料は濃度が低いため、鶴見川と淀川では測定できなかった。九頭竜川では濃度の低いβ体を除いて定量できたが、EFは0.5に近いことから生物学的変換を受けていないと見られた。他方、堆積物試料では、鶴見川のγ体で0.36±0.02、淀川のγ体で0.47±0.01、九頭竜川のα体とγ体で、それぞれ0.53±0.01と0.46±0.03が観察され、0.5からの有意なズレが見られた（図34）。すなわち、これらの異性体では、堆積物中か、あるいは堆積物に至る環境中で生物学的な変換や分解を受けていることが示唆された。EFに関する測定例は世界的にもまだ少なく、この確認にはさらに検討が必要である。

ｃ．モデル推定精度の検証・確認

本研究では環境排出量を入力データとしてMuSEMモデルを用いて環境濃度と曝露量を推定する。計算に用いたパラメータを現実的な幅で変化させて曝露量を再計算し、標準的なパラメータの値（今回の曝露量予測で用いた値）の場合と計算値とがどの程度変化したかを検討し、表3にまとめた。ここでパラメータの幅は、実測値やQSAR（EPI Suite）による推算値を参考に設定した。なお、環境中での半減期や排出量情報に関しては、パラメータの幅を検討するための情報が少ないため、1/3倍～3倍と変化させて感度解析を行った。これより、log Powや溶解度は、実測値や推定値のばらつきも大きいことからパラメータを変化させた幅も大きく、曝露量の計算結果にも大きく影響を及ぼしていることが確認された。これらのパラメータについては、元文献やEPI Suiteの予測精度に関する情報をできる限り収集して、それらの信頼性を確認して、予測計算に使用することが重要と考えられた。逆に、計算結果にほとんど影響を及ぼさないパラメータについては、HBCDの曝露量評価では、厳密にパラメータを求める必要がないことが分かった。このようにして、モデル予測計算のためのパラメータ収集の労力も低減できることが示唆された。

同様に発生源近傍での一般環境大気濃度を予測するMETI-LISモデルでの感度解析の結果を表4にまとめた。周辺建屋の高さや煙突高さが曝露濃度に大きく影響を及ぼすことが分かった。また、METI-LIS Ver.3.01を使用するためのテクニカルガイダンス資料（簡易マニュアル）を作成し、社会人向けの公開講座および学内の大学院生向けの演習講義で活用した。

表3　MuSEMによる曝露量算出時の標準的なパラメータ値を変化させた際の曝露量の変化率

	溶解度 (mg/L) (標準値: 2.09E-05)		蒸気圧 (mmHg) (標準値: 1.68E-08)		融点 (℃) (標準値: 1.80E+02)		沸点 (℃) (標準値: 462.03)		log Pow (-) (標準値: 7.74)	
	min 2.09E-05	max 1.00E-01	min 3.36E-09	max 3.36E-08	min 170℃	max 210℃	min 400℃	max 500℃	min 5.00E+00	max 8.00E+00
空気	1.0	0.5	0.7	1.2	0.9	1.2	1.0	1.0	1.1	1.0
飲料水	1.0	5.0	1.7	0.4	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
魚介類	1.0	5.0	1.7	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0
葉菜	1.0	17.2	1.1	0.8	0.8	1.5	1.0	1.0	0.1	1.0
根菜	1.0	0.9	1.2	0.8	1.1	0.8	1.0	1.0	0.7	1.0
肉製品	1.0	16.6	1.1	0.8	0.9	1.5	1.0	1.0	0.02	1.0
乳製品	1.0	16.6	1.1	0.8	0.9	1.5	1.0	1.0	0.02	1.0
全媒体	1.0	5.1	1.7	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	1.0

	半減期 大気 (d) (標準値: 2.133)		半減期 水 (d) (標準値: 60)		半減期 土壌 (d) (標準値: 120)		半減期 底質 (d) (標準値: 541.7)	
	min 7.11E-01	max 6.40E+00	min 2.00E+01	max 1.80E+02	min 4.00E+01	max 3.60E+02	min 1.81E+07	max 1.63E+03
空気	0.8	1.1	0.9	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
飲料水	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
魚介類	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
葉菜	0.8	1.1	0.9	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
根菜	0.8	1.1	0.9	1.1	0.3	3.0	1.0	1.0
肉製品	0.8	1.1	0.9	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
乳製品	0.8	1.1	0.9	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
全媒体	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1

曝露量が標準のパラメータの値で計算した時より30%以上増加

曝露量が標準のパラメータの値で計算した時より30%以上減少

	排出量 大気 ($kg \cdot d^{-1}$) (標準値: 3.756)		排出量 淡水域 ($kg \cdot d^{-1}$) (標準値: 0.8195)		排出量 海水域 ($kg \cdot d^{-1}$) (標準値: 0.3)		排出量 土壌域_産業・都市 (kg・d-1) (標準値: 0.0001)	
	min 1.25E+00	max 1.13E+01	min 2.73E-01	max 2.46E+00	min 1.00E-01	max 9.00E-01	min 3.33E-05	max 3.00E-04
空気	0.4	2.7	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.0
飲料水	1.0	1.1	0.4	2.9	1.0	1.0	1.0	1.0
魚介類	1.0	1.1	0.4	2.9	1.0	1.0	1.0	1.0
葉菜	0.4	2.7	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.0
根菜	0.4	2.7	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.0
肉製品	0.5	2.6	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.0
乳製品	0.5	2.6	0.9	1.3	1.0	1.1	1.0	1.0
全媒体	1.0	1.1	0.4	2.9	1.0	1.0	1.0	1.0

表4　METI-LISによる標準的なパラメータ値を変化させた際の曝露量の変化率の例

	周辺建屋の高さ[m]				煙突の高さ[m]			
	標準値		6		標準値		15	
	min		max		min		max	
	3		30		3.6		231	
	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外
全期　第1時間帯平均（6:00～12:00）	1.0	1.0	7.9	2.6	4.5	2.7	0.0	0.0
全期　第2時間帯平均（12:00～18:00）	1.0	1.0	11.6	3.1	5.3	2.9	0.0	0.0
全期　第3時間帯平均（18:00～23:00）	1.0	1.0	13.4	4.6	4.5	3.5	0.0	0.0
全時間帯平均	1.0	1.0	9.8	3.1	4.4	2.9	0.0	0.0

	稼働時間				点源排出量[g/h]			
	標準値		12		標準値		156.5	
	min		max		min		max	
	8		24		52.1		470.8	
	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外	敷地境界内	敷地外
全期　第1時間帯平均（6:00～12:00）	0.7	0.7	1.5	1.7	0.3	0.3	3.0	3.0
全期　第2時間帯平均（12:00～18:00）	1.0	0.8	1.0	1.0	0.3	0.3	3.0	3.0
全期　第3時間帯平均（18:00～23:00）	0.0	0.0	2.8	2.9	0.3	0.3	3.0	3.0
全時間帯平均	0.7	0.6	2.1	2.4	0.3	0.3	3.0	3.0

２）主要な曝露シナリオのスクリーニング手法の検討、精度向上

過去において、一般環境経由の多様な曝露シナリオを抽出・整理するとともに、一般環境経由の多様な曝露シナリオをとりまとめ、各環境媒体間での移行に関して、曝露量を大きく左右する代表的な物性値を抽出・整理してきた。本研究では、化学物質の物性から主要な曝露シナリオをスクリーニングできるようにするために、代表的な物性値をその値でクラス分けし、媒体間移行の起こりやすさや曝露シナリオを考慮する必要があるか否かをスコアリングする手法について検討した。この手法を用いて、曝露シナリオ毎に、相対的にリスクを懸念すべき化学物質のスクリーニングする手法を検討することとした。

本研究では､化管法で比較的情報が蓄積されているPRTR対象物質を用いて手法の検討を行った。リスクという観点から化学物質の有害性と曝露性を考慮することとし、①毒性（毒性スコア）、②排出量（排出量スコア）、③媒体間の移行（媒体移行スコア）について、下のようにスコアリングする手法を検討し、各スコアを乗じた総スコアにより優先的にリスク評価を行うべき物質をスクリーニングすることとした。また、HBCDおよび代替物質の順位も判定できるように、各物質のスコアリングのための物性情報等を収集して、HBCD等の媒体間移行をスコアリングし、そ

の値から主要な曝露シナリオのスクリーニングを試み、比較考察をした。

ａ．毒性スコアの検討

毒性スコアは環境管理参考濃度を用いて設定することとした。環境管理参考濃度とは環境基準と同様の考え方で多くのPRTR対象物質に対して設定されたものである。環境管理参考濃度が1桁変化する毎にクラス分けを行い、毒性の弱いクラスから1から12の毒性スコアを与えることとした。人健康に対しては、大気管理参考濃度と水域管理参考濃度が算出されている。吸入曝露は大気管理参考濃度を、経口曝露は水域管理参考濃度を用いて、毒性スコアを設定した。

ｂ．排出量スコアの検討

排出量スコアはPRTR届出排出量と届出外排出量の媒体別の排出量を合計し、その排出量を用いて排出媒体毎に排出量スコアを設定することとした。PRTR届出外排出量では田への排出が推計され、排出媒体は土壌と考えられている。田への排出は、土壌への排出とは媒体間移行や分解性が異なるため分けて考えた。排出量スコアは大気と公共用水域、土壌(田以外)、土壌(田)への排出量を用いて、それぞれの媒体について排出量が1桁変化する毎にクラス分けし、排出量が0の場合のスコアは0とし、排出量の少ないクラスから1から8のスコアを与えることとした。

ｃ．媒体移行スコアの検討

媒体移行スコアは、まず曝露シナリオの各媒体間での移行や蓄積のし易さを表す代表的な物性値を選定するために、各媒体間を移行する際にどのような物性値が曝露濃度に大きく影響を及ぼすか、これまでに整理した情報を元に決定することとした。そのためにNITEの化審法のリスク評価技術ガイダンスやSimple Box 2.0で用いられている各媒体間移行に関する算出式を参考に、モンテカルロシミュレーションにより感度解析を行った。各媒体間の物質の移行量に対する物性値の感度を解析した結果から、移行量に10%以上の影響を及ぼす物性値を表5のようにまとめることができた。この結果から媒体間移行への寄与が大きかった物性値を用いて、移行量等が主に一桁ずつ変化するような値でクラス分けすることでスコアリングして、移行し易さスコアを設定した。分解が想定される媒体については、移行のし易さのスコアを分解性スコアで除して媒体移行スコアを求めた。複数の媒体間移行が考慮されている曝露シナリオでは、各媒体間の媒体移行スコアを乗じることで媒体移行スコアを求めることとした。

ｄ．総スコアの計算例と考察

検討した413の曝露シナリオについて、①毒性スコアと②排出量スコア、前述の③媒体移行スコアを物性情報などからスコアリングして、図35の式で「総スコア」を求める。この作業は非常に煩雑であるため、Microsoft Excel Visual Basicを用いてプログラムを作成し、354物質について計算を行った。各曝露シナリオにおける各物質の総スコアの算出例を表6に示す。なお、約半数のスコアは、総スコアの算出に必要な物性値や分解・毒性情報が本研究の情報源からは得られなかったため、今回は情報が不足して算出できなかった媒体移行スコアや毒性スコアについて安全側に立って最大値を与えて総スコアを算出した。この情報のない場合の取り扱いについては、今後より妥当な計算が可能になるように工夫する必要がある。

このように、総スコアを算出する考え方を提示し、多くの曝露シナリオについてスコアの算出プログラムを作成することが出来た。

表5　媒体間移行での寄与の大きい物性値リスト

MEDIA	→	MEDIA	物質の状態	現象	物性値①	物性値②	物性値③	備考
大気 or 近傍大気	→	室内空気		移行				
大気 or 近傍大気	→	河川湖沼水	GAS	ガス吸収	H	MW		※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	–			※
				粒子吸着態湿性沈着	–			※
			LIQUID	ガス吸収	H	MW		※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
			SOLID	ガス吸収	H	VP	MW	※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
大気 or 近傍大気	→	海水	GAS	ガス吸収	H	MW		※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	–			※
				粒子吸着態湿性沈着	–			※
			LIQUID	ガス吸収	H	MW		※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
			SOLID	ガス吸収	H	VP	MW	※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
大気 or 近傍大気	→	土壌	GAS	ガス吸収	H			※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	H			※
				粒子吸着態湿性沈着	H			※
			LIQUID	ガス吸収	H			※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
			SOLID	ガス吸収	H	VP		※
				ガス態昇華沈着	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
				粒子吸着態湿性沈着	VP			※
大気 or 近傍大気	→	農作物牧草	GAS	ガス吸収	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	H			※
			LIQUID	ガス吸収	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP			※
			SOLID	ガス吸収	H			※
				粒子吸着態乾性沈着	VP	MP		※
大気	→	家畜		吸入	Kow			
近傍大気	→	大気		移行	–			
近傍大気	→	家畜		吸入	Kow			
室内空気	→	油含有食品		移行	Koa			

MEDIA	→	MEDIA	現象	物性値①	物性値②	備考
地下水	→	室内空気	揮発	H	MW	
地下水	→	河川湖沼水	移行(希釈)	–		
地下水	→	海水	移行(希釈)	–		
地下水	→	水道水	浄水処理	Koc		
地下水	→	土壌	散布	–		
地下水	→	農作物牧草	吸収	Kow		
地下水	→	家畜	摂取	Kow		
河川湖沼水	→	大気	揮発	H	Kow	
河川湖沼水	→	近傍大気	揮発	H	Kow	
河川湖沼水	→	海水	希釈	–		
河川湖沼水	→	水道水	浄水処理	Koc		
河川湖沼水	→	土壌	散布	–		
河川湖沼水	→	農作物牧草	吸収	Kow		
河川湖沼水	→	家畜	摂取	Kow		
河川湖沼水	→	堆積物	吸着	Kow		
河川湖沼水	→	魚介類	摂取	BCF	logKow	
海水	→	大気	揮発	H	Kow	
海水	→	土壌	散布	–		
海水	→	堆積物	吸着	Kow		
海水	→	魚介類	摂取	BCF	logKow	
水道水	→	室内空気	揮発	H	MW	
水道水	→	土壌	散布	–		
水道水	→	農作物牧草	吸収	Kow		
水道水	→	家畜	摂取	Kow		
土壌	→	大気	揮発	H		
			巻上	logKow		
土壌	→	近傍大気	揮発	H		
			巻上	logKow		
土壌	→	室内空気	揮発	H		
土壌	→	地下水	地下浸透	logKow		
土壌	→	河川湖沼水	侵食	logKow		
			表面流出	logKow		
土壌	→	海水	侵食	logKow		
			表面流出	logKow		
土壌	→	農作物牧草	吸収	Kow		
土壌	→	家畜	摂取	Kow		
農作物牧草	→	大気	揮発	H	Kow	
農作物牧草	→	近傍大気	揮発	H	Kow	
農作物牧草	→	土壌	枯死	–		
農作物牧草	→	家畜	摂取	Kow		
家畜	→	乳製品	–	–		
家畜	→	肉類	–	–		
堆積物	→	河川湖沼水	脱離	Kow		
堆積物	→	海水	脱離	Kow		
堆積物	→	土壌	浚渫	–		
堆積物	→	魚介類	摂取	BCF		

H:ヘンリー定数, MW:分子量, MP:融点, BP:沸点, VP:蒸気圧, Kow:オクタノール/水分配係数, Koa:オクタノール/空気分配係数, Koc:有機炭素/水分配係数, BCF:生物濃縮係数
※MPおよびBPから、20℃における化学物質の状態を分類した。

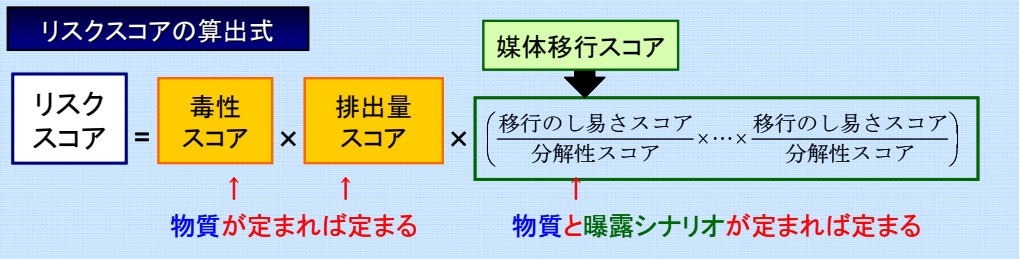


図35　リスクスコア

表6　総スコアの算出結果の例（412シナリオ、354物質）

CAS NO	旧PRTR NO	物質名	曝露シナリオ番号											
			近傍大気 河川・湖沼水 海水 魚介類	近傍大気 海水 魚介類	近傍大気 河川・湖沼水	近傍大気 河川・湖沼水	近傍大気 河川・湖沼水 海水 堆積物 魚介類	近傍大気 河川・湖沼水 水道水	近傍大気 河川・湖沼水 水道水	近傍大気 河川・湖沼水 土壌地下水 家畜 乳製品	近傍大気 河川・湖沼水 土壌 地下水 家畜 肉類	近傍大気 河川・湖沼水 土壌 農作物・牧草 家畜 乳製品	土壌 地下水 土壌 家畜 乳製品	土壌 地下水 土壌 家畜 肉類
103404-76-8	1-001-06	ZINC LACTATE	80	80	80	480	80	80	480	80	80	80	96	96
544-97-8	1-001-07	ジメチル亜鉛	2	3	40	240	2.00E-01	20	120	2	2	8.00E-01	7.00E-01	7.00E-01
557-20-0	1-001-08	ジエチル亜鉛	2	5	40	240	3.00E-01	20	120	2	2	1	2	2
79-06-1	1-002	アクリルアミド	4	12	48	96	3.00E-01	16	32	4	4	2	0	0
79-10-7	1-003	アクリル酸	2	7	27	160	2.00E-01	9	53	2	2	1	0	0
140-88-5	1-004	アクリル酸エチル	11	22	180	180	1	90	90	11	11	6	0	0
2439-35-2	1-005	アクリル酸2-(ジメチルアミノ)	13	40	160	160	1	53	53	13	13	7	0	0
96-33-3	1-006	アクリル酸メチル	11	22	180	180	1	90	90	11	11	6	0	0
107-13-1	1-007	アクリロニトリル	4	10	84	144	3.00E-01	28	48	4	4	2	0	0
107-02-8	1-008	アクロレイン	2	4	36	144	1.00E-01	12	48	2	2	8.00E-01	0	0
103-23-1	1-009	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシ	4	13	13	40	1	1	3	1	1	1	9.00E-01	9.00E-01
111-69-3	1-010	アジポニトリル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
75-07-0	1-011	アセトアルデヒド	9	28	224	224	8.00E-01	75	75	9	9	5	0	0
75-05-8	1-012	アセトニトリル	8	24	192	192	7.00E-01	64	64	8	8	4	3	3
78-67-1	1-013	2,2'-アゾビス(2-メチルプロパ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90-04-0	1-014	o-アニシジン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62-53-3	1-015	アニリン	4	11	43	128	3.00E-01	14	43	4	4	2	0	0
141-43-5	1-016	モノエタノールアミン	13	40	160	160	1	53	53	13	13	7	0	0
111-40-0	1-017	N-(2-アミノエチル)-1,2-エタン	18	36	144	144	2	72	72	18	18	14	0	0
120068-37-3	1-018	フィプロニル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	22
61-82-5	1-019	アミトロール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51276-47-2	1-020	グルホシネート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12	12
77182-82-2	1-020-01	グルホシネート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3
591-27-5	1-021	m-アミノフェノール	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
107-18-6	1-022	アリルアルコール	4	11	43	128	3.00E-01	14	43	4	4	2	0	0
106-92-3	1-023	1-アリルオキシ-2,3-エポキシ	18	36	144	144	2	72	72	18	18	9	0	0
1322-98-1	1-024-12	デシルベンゼンスルホン酸ナ	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
1331-61-9	1-024-10	ドデシルベンゼンスルホン酸ナ	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
2627-06-7	1-024-05	n-デシルベンゼンスルホン酸	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
8046-53-5	1-024-01	ALKYLBENZENE SULPHONA	384	384	384	384	384	384	384	384	384	384	576	576
22340-01-8	1-024-03	ALKYL(C12-14)MONOMETH	11	32	128	128	4	43	43	11	11	11	16	16
25155-30-0	1-024-07	n-ドデシルベンゼンスルホン酸	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
25496-01-9	1-024-13	トリデシルベンゼンスルホン酸	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
26248-24-8	1-024-08	n-トリデシルベンゼンスルホン	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
27176-87-0	1-024-17	ドデシルベンゼンスルホン酸	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
27636-75-5	1-024-06	n-ウンデシルベンゼンスルホ	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36
28346-61-0	1-024-09	ALKYLBENZENE SULPHONA	384	384	384	384	384	384	384	384	384	384	576	576
30776-59-1	1-024-14	テトラデシルベンゼンスルホン	24	48	192	192	12	96	96	24	24	24	36	36

なお、計算例として、排出媒体が近傍大気で曝露媒体である一般環境の大気に拡散し吸入曝露されるシナリオにおいて算出した総スコアの分布を図36に示す。初期リスク評価書における吸入曝露によるリスク評価の結果において、より詳細なリスク評価が必要であると判断された物質名も図36に併せて示した。初期リスク評価書でより詳細な評価が必要とされた物質の総スコアが上位に位置していることから、この曝露シナリオにおける本研究のスクリーニング手法は初期リスク評価書の結果と同様の傾向が見られ、スクリーニング手法の妥当性が示唆される。この曝露シナリオにおける総スコアが上位である物質はよりリスク評価が優先的に行われる必要があると考えられる。例えば、総スコアが240と上位に位置している1,2-ジクロロエタンについては、2007年の環境省によるモニタリング調査の結果、最大濃度が0.0071 mg/m^3 であった。1,2-ジクロロエタンの有害大気汚染物質指針値が0.0016 mg/m^3 であるので指針値を超過している地点があり、リスク評価をより優先して行うことが必要であると考えられた。

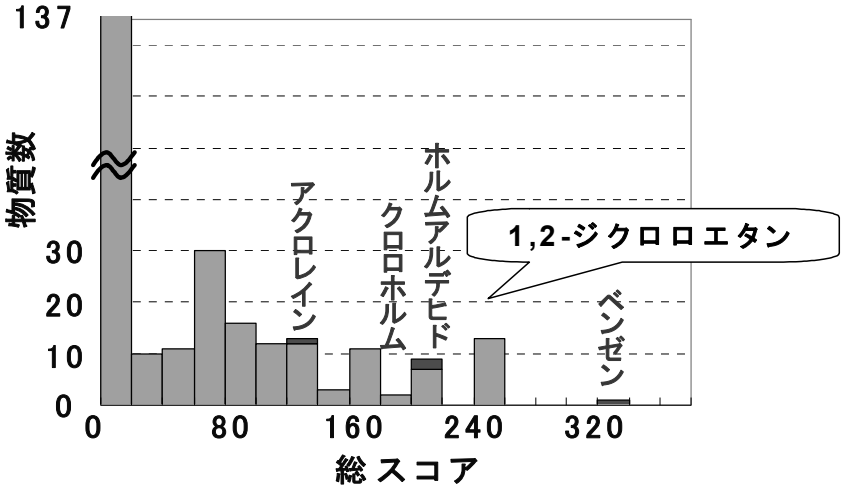
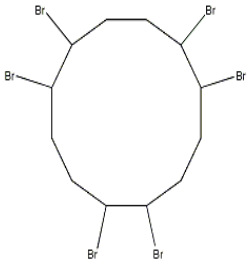


図36　総スコアの分布とスコアリング結果の妥当性の検証例
（排出媒体は近傍大気で曝露媒体を大気とした。
大気を吸入曝露するシナリオの総スコアの物質数分布を示した。）

ｅ．HBCDの物性値リスト

HBCDを対象として曝露シナリオをスクリーニングするために、HBCDの主要な物性値を収集してまとめた（表7）。K_{OC}（土壌有機炭素／水分配係数）のように情報が得られていない物性値もあるため、類似の化学物質やPowの値からスコアは類推することとした。

表7　収集したHBCDの物性情報

構造				
日本語名 英語名 CAS NO. 分子式 分子量	1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロドデカン Decabromodiphenylether 3194-55-6 C12Br10O 641.7			
項目	値	測定条件	備考	出典
沸点	>200 ℃	—	分解	http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/Publications/1999/87-7909-416-3/html/bil03_eng.htm
融点	167 ℃	—	—	Lide, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
比重又は密度	—	—	—	—
蒸気圧	4.7×10^{-7} mmHg	21℃	—	web sites ; Data from SRC PhysProp Database
(無次元)ヘンリー定数	4.6E-05 atm-m3/mol	25 ℃	estimated	web sites ; Data from SRC PhysProp Database
対水溶解度	0.0086 mg/L	25 ℃	—	web sites ; Data from SRC PhysProp Database
BCF(生物濃縮係数)	3390～16100	2.4 μg/L		J-CHECK
Log Kow	7.74	—	estimated	Philip H. Howard, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals,The Syracuse Research Co.
生分解性 BIOWIN5,6による推算値 AOPWINによる推算値 半減期	難分解 — — —			
	nite独立行政法人　製品評価技術基盤機構 http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/view/ComprehensiveInfoDisplay.jp.faces 分解性・濃縮性 http://www.safe.nite.go.jp/jcheck/direct.do?table_name=bunchiku&k_no=1035 ハザード評価シート http://www.safe.nite.go.jp/japan/sougou/data/pdf/hazard/sheet/2001-71.pdf			

ｆ．HBCDとその代替物質を例とした曝露シナリオのスクリーニングとガイダンスのとりまとめ

HBCDおよびHBCDの代替物質のスコアリング結果を表8にまとめた（ここで示したHBCD代替物質の選択については（３）節で述べる）。いずれの物質もPowが比較的大きいため、堆積物への移行や農作物、魚介類への移行（蓄積性大）が大きくなることが推定された。また、代替物質であるTBNPおよびTDBPICは比較的特性が似ており、水中濃度が同程度であれば、HBCD以上に蓄積性が大きくなることが示唆され、毒性が低いことが必要であることが分かる。また、BCAおよびADPPは比較的特性が類似しており、他より蓄積性が低く、揮発しやすくなることが示唆された。このように、多様な化学物質について、おおよその環境中挙動を把握したり比較したりするためにも、このようにスコアを整理することは有用と考えられた。

表8　HBCDおよびHBCD代替物質のスコアリング結果

		HBCD	TBNP	TBCO	TDBPIC	BCA	ADPP
①毒性スコア　１～１２	吸入	5					
	経口	4					
②排出量スコア　０～８	大気	3					
	水	2					
③-1 媒体移行スコア（移行し易さのスコア）×１～４〇							
近傍大気、大気　→　河川・湖沼水、海水		4	4	4	4	4	4
近傍大気、大気　→　土壌		3	4	2	4	2	3
近傍大気、大気　→　農作物・牧草		4	4	3	4	4	4
河川・湖沼水、海水　→　近傍大気、大気		1	1	3	1	1	1
河川・湖沼水、海水　→　堆積物		4	4	3	4	2	2
河川・湖沼水、海水　→　魚介類		4	4	4	4	1	1
土壌　→　近傍大気、大気		1	1	3	1	1	1
土壌　→　地下水		1	1	2	1	3	3
土壌　→　河川・湖沼水、海水		1	1	1	1	2	2
土壌　→　農作物		1	1	1	1	2	2
近傍大気、大気、土壌、農作物・牧草　→　家畜		4	4	4	4	1	1
室内空気　→　油含有食品		4	4	4	4	4	4
地下水、水道水　→　室内空気		1	1	4	1	1	1
河川・湖沼水、地下水　→　家畜		4	4	4	4	1	1
河川・湖沼水、地下水　→　水道水		1	1	2	1	3	3
土壌　→　室内空気		1	1	3	1	1	1
堆積物　→　河川・湖沼水、海水		1	1	2	1	3	3
堆積物　→　魚介類		4	4	4	4	1	1
田　→　河川・湖沼水、海水		2	2	2	2	2	2
③-2 媒体移行スコア（分解し易さのスコア）×１～４〇							
大気中分解		1	3	1	2	2	3
水中分解		1	1	2	1	2	2
土壌中分解		2	1	2	2	2	2

HBCD代替物質の略称は以下の通り、

TBNP：トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート
TBCO：1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン
TDBPIC：トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート
BCA：10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド
ADPP：アニリノジフェニルホスフェート

更に、HBCDおよび比較的特性の異なるBCAについて、多様な曝露シナリオの相対的な順位および総リスクスコアを算出した例を図37にまとめた。なお、ここではHBCDの全量がBCAに代替されたとして、排出量スコアは同じ値として比較を行った。HBCDは他の物質と比較して、農作物や魚介類に移行して摂取するリスクが、多くのPRTR対象物質と比較して懸念される（物質順位

が上位となる）ことが確認できる。また、BCAに代替することで、総リスクスコアは低減され、順位も大きく下がることが確認できた。また、「近傍大気」→「大気」→（吸入）のような直接的な曝露シナリオについても、毒性スコアが小さくなることにより、BCAの方がリスク低減できると考えられる。このように、本手法は多様な代替物質を検討する際の参考にできると考えられる。

また、これまでに整理した「多様な化学物質の毒性スコア、排出量スコア、媒体移行スコアの決定方法」「各曝露シナリオの総リスクスコアの算出方法」についての、広く利用するための手法を整理してとりまとめた。

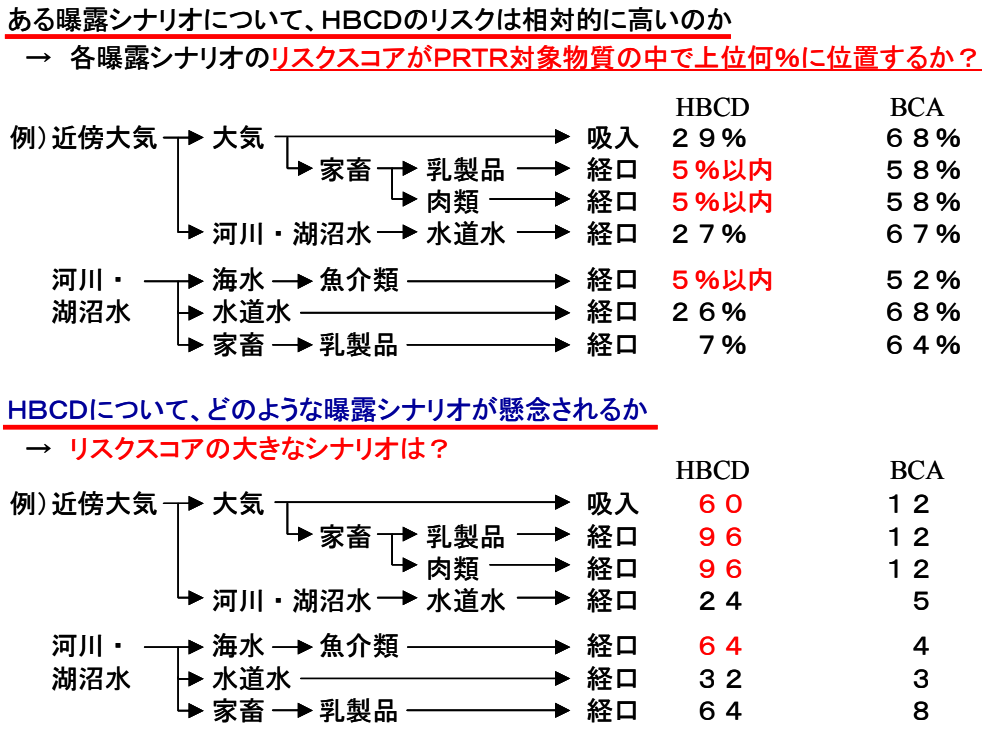


図37　HBCDおBCAの多様な曝露シナリオの相対的な順位と総リスクスコアの比較

g．気相を経由した油脂および脂肪性食品への移行経路の検討

多様な曝露シナリオについて検討する中で、これまでの化学物質のリスク評価や化学物質管理を進める上で評価されていない曝露シナリオとして、大気中に化学物質を排出する発生源の近傍環境や室内環境においては、「近傍大気」→「室内空気」→「油含有食品」→（経口摂取）という挙動が懸念されることが分かったため、この曝露経路に関する情報収集とHBCDや代替物質に関する考察を行った。

文献検索の結果、例えば、1980年代を中心にドライクリーニング等に使われていた塩素系溶剤（PCE等）がクリーニング施設の近隣の店舗や住居内のバターやマーガリン等へ気相経由で移行する事例[29~34]が報告されている。近年では防虫剤に使われている*p*-ジクロロベンゼンによる油揚げ麺への移行・濃縮が原因による異臭問題が社会問題となった事例や、築地市場移転先の豊洲で

の土壌汚染のように汚染土壌から揮発したベンゼンが生鮮食品に移行することに対する不安が大きく指摘された事例等がある。HBCDに関しても、家庭内のカーテンや断熱材の中のような身のまわりで使用されており、同様の曝露シナリオの懸念があるか否かについても曝露スコアを用いて検討・考察することとした。

多様な物質について、図38に空気への移行の起こり易さとして蒸気圧、気相から油含有食品への移行の起こり易さとしてPoa（オクタノール－空気分配係数＝Pow÷ヘンリー定数）との関係を図示した。

「○」で示すプロットは、過去に油含有食品への移行が報告された揮発性有機塩素系化合物や*p*-ジクロロベンゼンである。この図で右上に位置するほど、気化しやすく、気相から油含有食品に移行しやすいと考えられるが、HBCDのPoaは最も大きいグループであるが、蒸気圧は最も低いグループとなった。

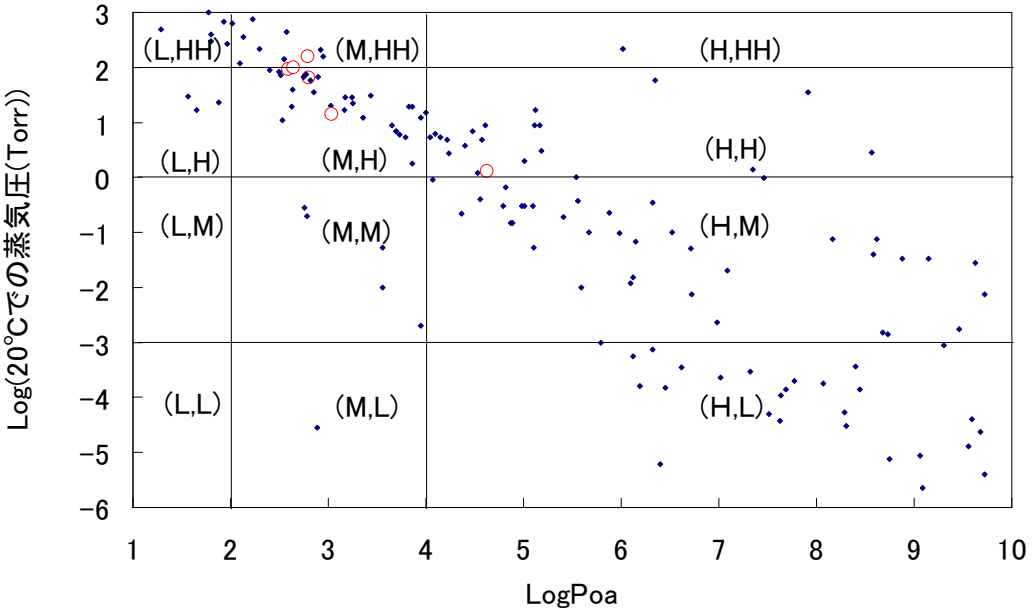


図38　様々な物質の蒸気圧とPoaとの関係と油含有食品への移行し易さの検討
図中にはスコアリングの際に用いたLog Poaにおける低、中、高の３つのクラス（L、M、H）とLog（蒸気圧）による低、中、高、極高の４つのクラス（L、M、H、HH）を（Log Poaクラス, Log（蒸気圧）クラス）として示した。

また、「近傍大気」→「室内空気」→「油含有食品」→（経口摂取）に対するHBCDの相対物質順位および総リスクスコアは、それぞれ70%および24点であり、HBCDに関しては身のまわりで使用されているものの、大きくは懸念されないと考えられた。BCAではやや揮発性は高まるが、相対物質順位および総リスクスコアは68%および48点であり、大きくは変化しない。

このように多様な曝露シナリオを評価することは、多様な化学物質に潜在するリスクを、その特性値から評価することとなり、被害を未然に防止するためには有用な手法と考えられる。

（３）代替オプション間のライフサイクルリスクの比較とリスク低減手段の提案

１）HBCDとその代替候補物質の動的環境排出量の推定

ａ．HBCDの代替候補物質の抽出

本研究では、臭素系難燃剤HBCDと、その代替候補物質を対象とした。HBCDは高分子有機材料の難燃化を目的として、火災予防対策が必要な製品に添加・含有されており、優れた難燃性を有している。一方で2012年現在、残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約の追加(候補)物質として議論がなされており、今後使用の制限やエッセンシャルユースへの指定などが予想されている。我が国では、HBCDは国内需要量の約80％が樹脂用途として押出発泡ポリスチレン（Extruded Polystyrene: XPS）やビーズ法発泡ポリスチレン（Expanded Polystyrene: EPS）に、残りの約20％が繊維用として、カーテンやカーシートに使われている。そこで、本研究ではXPS、EPS、カーテン、カーシートの4用途を対象として、HBCDの代替候補物質を検索した。

HBCDの代替候補物質は、特許出願検索によって138物質（樹脂用 62物質、繊維用76物質）が抽出され、つぎに関連企業へのヒアリングによって現在使用されている、もしくは使用予定の約12物質が候補物質として絞りこまれた。本研究ではこの中から4用途別に計5物質をHBCDのモデル代替化合物として選定した。モデル代替化合物を図39に示す。

ｂ．代替シナリオとその前提条件

HBCDとそのモデル代替化合物のライフサイクルのステージを製造、工業使用、消費者製品使用、廃棄・リサイクル過程に分類した。ライフサイクルにおける初期流入量（製造過程への流入量）は国内需要量とし、一方で輸入量は工業使用ステージから流入するとした。また本研究では諸外国からの製品輸入に伴う流入と、廃棄段階での海外への使用済み製品の輸出については対象外とした。消費者製品使用ステージでは、使用製品の耐用期間に応じてある一定期間ストックされるため、廃棄過程への移動は使用製品の耐用期間に応じたストック（残存率）を考慮した。尚、対象期間は1986年から2020年とした。

HBCDのライフサイクルフローを図40に示す。サブスタンスフローは各ステージにおける流入量、移動量（図40の実線矢印）および環境排出量（図40の破線矢印）からなる物質収支に基づく。はじめにHBCDについて、製造過程への流入量を国内生産量、工業使用過程への流入量を樹脂、繊維別に配分した2001年までの統計値に基づいて国内需要量を算出した。2001年以降の国内需要量は指数関数に当てはめて推定した。工業使用以降のステージへの流入量は前ステージからの移動量に相当する。各ライフステージにおける環境排出量は、流入量と排出係数を乗じて、単位プロセス毎にインベントリ分析を行いライフサイクルにわたる排出量を求めた。

本研究では、代替比較に基づく環境リスク低減を検討するために、以下の２つのシナリオを設定した。

ｉ．レファレンス・シナリオ（HBCD の継続使用）

対象期間（1986～2020年）内でHBCDは規制をうけず、代替物質導入はない。また需要量は全用途において製品の需要量に従って使用量が増加するケースをレファレンス・シナリオとした。

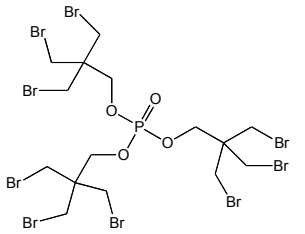
ⅱ．代替シナリオ（HBCD の規制に伴い代替物質を導入）

HBCDが使用禁止となり、HBCDを使用する4用途において、代替化がおこなわれるケースを仮定した。はじめに、代替シナリオの共通の前提条件として、製品中に含まれるHBCDと代替物質の難燃性は同等であると仮定した。以下に仮定した代替物質の前提条件を示す。

【XPS（押出発泡ポリスチレン）用HBCDのモデル代替化合物：TBNP】

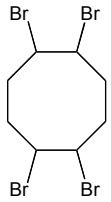
- 代替率：2013 年度末までに 100%が HBCD から TBNP に代替される。
- 使用量倍率：同等の難燃性を確保するために必要な製品中 TBNP 量は HBCD の 1.3 倍とする。

XPS用モデル代替化合物



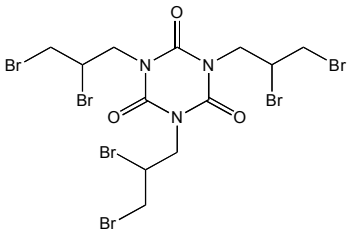
TBNP
トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート
CAS;19186-97-1

EPS用モデル代替化合物

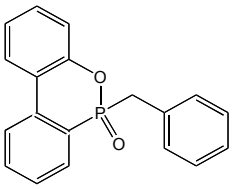


TBCO
1,2,5,6-テトラブロモシクロオクタン
CAS; 3194-57-8

カーテン用モデル代替化合物

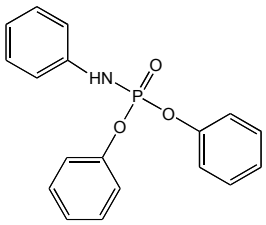


TDBPIC
トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート
CAS; 52434-90-9



BCA
10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド

カーシート用モデル代替化合物



ADPP
アニリノジフェニルホスフェート

図39　HBCDのモデル代替化合物

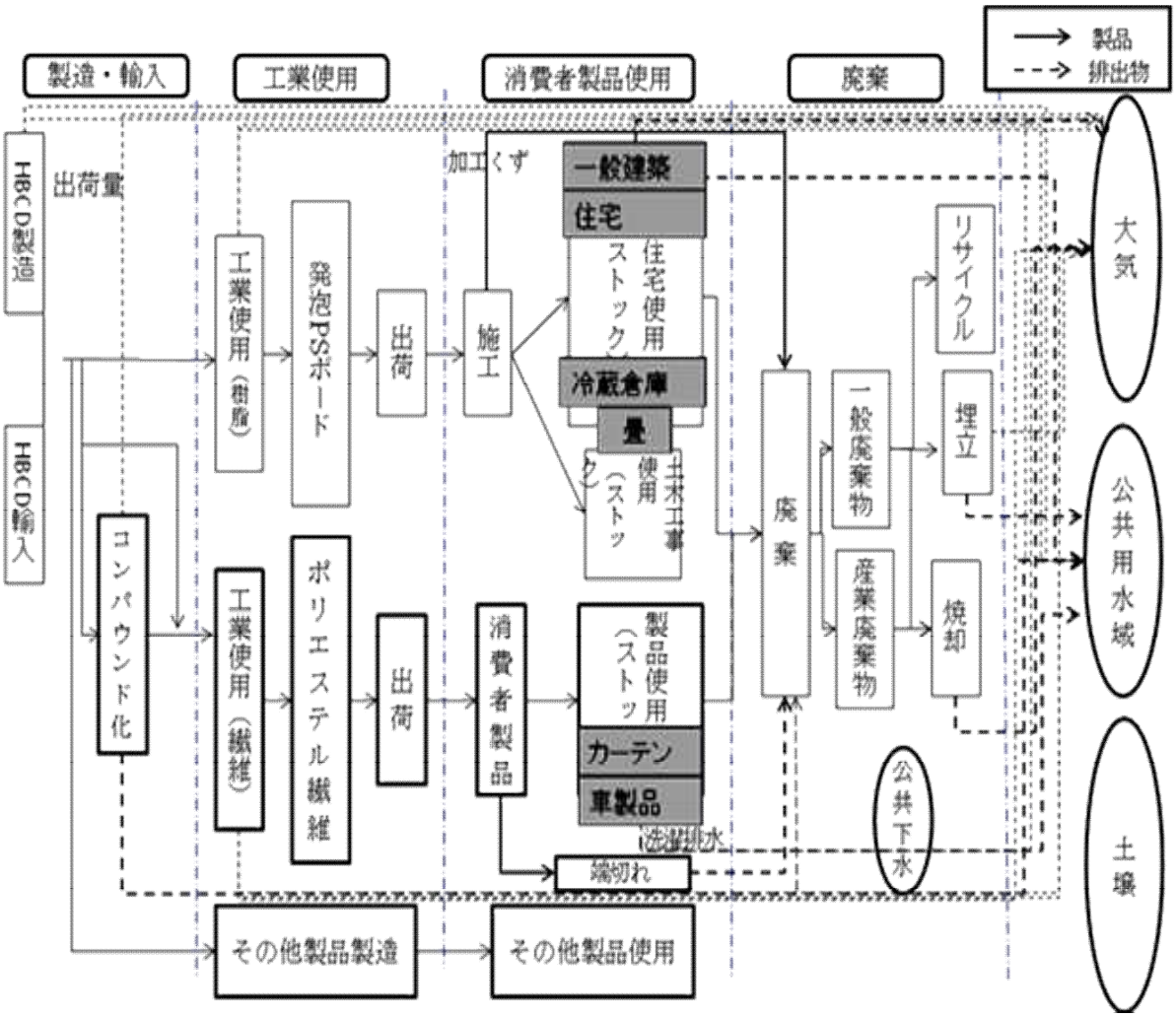


図40　HBCDのライフサイクルフロー

【EPS（ビーズ法発泡スチロール）用HBCDのモデル代替化合物：TBCO】

- 代替率：2010 年度末 5%、2011 年度末 10%、2012 年度末に 100%、HBCD が TBCO に代替される。
- 使用量倍率:同等の難燃性を確保するために必要な製品中 TBCO は HBCD の 1.4 倍とする。
- XPS 用途：EPS 用途の比率は対象期間を通じて一定であり、その比率は 85:15 とした。

【カーテン用 HBCD のモデル代替化合物：TDBPIC と BCA】

- 代替率：2010 年度 45%、H24 年度 100%、HBCD が TDBPIC と BCA に代替される。
- 使用量倍率：同等の難燃性を確保するために必要な製品中リン系難燃剤 BCA は HBCD の 1.5 倍、臭素系難燃剤 TDBPIC は 1.4 倍とする。
- 対象期間を通じて HBCD の使用量のうち、3 割は素材難燃糸に代替されると仮定した。残りの 7 割の中でリン系難燃剤と臭素系難燃剤の割合は 7:3 の比率とした。

【インテリア用 HBCD のモデル代替化合物：ADPP】

- 代替率：H 20 年度 40%、H21 年度 70%、H22 年度 100%、HBCD が ADPP に代替される。
- 使用量倍率:同等の難燃性を確保するために必要な製品中 ADPP は HBCD の 1.5 倍とする。

モデル代替化合物のマテリアルフローはHBCDのライフサイクルを通したフローをもとに、モデル代替化合物の導入シナリオを用途ごとに想定し、サブスタンスフローを作成した。代替物質の国内需要量は、HBCDを継続利用した際（レファレンス・シナリオ）の需要量に応じて、各用途の比率と使用量倍率を乗じて算出した。工業使用過程における移動率は、樹脂用途はHBCDと同様の移動率を想定した。繊維用途についてはモデル代替化合物のうち、リン系難燃剤は製品への移動率（吸着率）を70％（HBCDは58%）と仮定した。消費者製品使用過程から廃棄過程までの製品としての移動率はHBCDと同じである。

ｃ．ライフサイクル・インベントリ分析

HBCDおよびモデル代替化合物のライフサイクルに亘るフローをもとに我が国の環境排出量をステージ毎に推定し、サブスタンスフローを作成した。HBCDおよびモデル代替化合物のサブスタンスフローは各ステージにおける流入量、移動量（図40の実線矢印）、および環境排出量（図40の破線矢印）からなる物質収支に基づいている。自然発生や副産物としてのHBCDのモデル代替化合物生成は無視できるものと仮定し、また製品に含有された後の分解は考慮していない。

移動量は移動係数によって算出し、その値は定数とした。各ライフステージにおける環境排出量は流入量と排出係数を乗じて算出した。排出係数はNITE排出係数一覧表に記載されている値を用いた。NITE排出係数一覧表は4プロセス（製造、調合、工業使用、製品使用）について、47用途分類、26詳細用途と、水溶解度、蒸気圧の値から類型化された排出係数の一覧表である。そこで、NITE一覧表からXPS、EPSについては用途分類の樹脂、難燃剤を、カーテン、カーファブリックについては繊維、難燃剤を選択した。また水溶解度、蒸気圧はEPI suiteを用いてHBCD、およびそのモデル代替化合物のパラメータを推定した。表9にEPI suiteによって推定した代替化合物の物性パラメータを、表10に選択した排出係数の値を示す。

表9　EPI suiteによって推定した代替化合物の物性パラメータ

モデル代替化合物	推定蒸気圧 (Pa m^3/mol)	推定水溶解度 (mg/L)
TBNP	2.71×10^{-9}	3.273×10^{-8}
TBCO	4.22	0.06915
TDBPIC	1.23×10^{-13}	1.14×10^{-5}
BCA	1.68×10^{-4}	0.7483
ADPP	1.21×10^{-5}	5.691

表10　モデル代替化合物の排出係数

ステージ	排出先	代替物質					
		TDBPIC	TBCO	ADPP	BCA	TBNP	HBCD
製造	大気(集塵)	0.0005	0.001	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
	水域(排水)	0.001	0.001	0.0025	0.001	0.001	0.001
コンパウンド	大気(集塵)	0.0001	−	0.0001	0.0001	−	0.0001
	水域(排水)	0.0001	−	0.00025	0.0001	−	0.0001
樹脂製品工場(XPS)	大気	−	−	−	−	0.001	0.001
	水域(排水)	−	−	−	−	0.0005	0.0005
樹脂製品工場(EPS)	大気	−	0.0025	−	−	−	0.001
	水域	−	0.0005	−	−	−	0.0005
繊維製品工場	大気	0.001	−	0.001	0.001	−	0.001
	水域	0.05	−	0.05	0.05	−	0.05
樹脂製品使用	大気	−	0.0005	−	−	0.0005	0.0005
	水域	−	0.0016	−	−	0.0016	0.0016
繊維製品使用	大気	0	−	0	0	−	0
	水域	0.001	−	0.001	0.001	−	0.001
焼却	大気	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外
	水域	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外
埋立	大気	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外
	水域	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外	対象外

d．推定結果と考察

ｉ．動的サブスタンスフロー

各シナリオにおけるHBCDとその代替化合物の1986年から2020年までの国内需要量の推移を示す（図41）。HBCDを継続的に使用した場合（レファレンス・シナリオ）では、国内需要量は2020年には約3,000トンと推定された。用途としては、XPSに使用される割合が最も多い（約76%）。一方で、HBCD代替物質が用途ごとに導入される場合（代替シナリオ）では、代替が開始される2009年からHBCD需要量は減少に転じ、他方で代替物質の需要量は増加した。最終的に2014年にHBCDの需要量は0トンに､代替物質の４用途における総需要量は約3,900トンになると推定された。レファレンス・シナリオのHBCD需要量（2020年に3,000トン）に比べ、代替物質の総需要量が1.3倍と多くなるのは、製品中に含まれる量が同じ場合、代替物質はHBCDに対して難燃性が劣るため、同等の性能を発現するためにより多くの量を製品に必要とするからである。

ストック量（製品蓄積量）および埋立量について両シナリオで比較すると、レファレンス・シナリオでは、HBCDはストック量および埋立量ともに経時的に増加し、2020年には統計処理をし

た分布（ワイブル分布）から計算すると約40,000トンが製品中にストックされると推定された（図42）。また廃棄過程で埋め立てられたHBCD量は2030年に30,000トン程度となった。この量は対象期間内（1986年～2020年）における累計国内需要量（76,000トン）の92％に相当する。本研究では廃棄過程における焼却、埋立やリサイクル処理方法は一定の割合を仮定しており、将来における変化を考慮しているわけではない。しかし変化がない場合、下流側（廃棄過程）の寄与が今後大きくなることが想定される。一方、HBCDの代替物質が導入されるとした代替シナリオでは、製品中のHBCD量は代替物質の導入とともに減少傾向を示し、2020年には継続的に使用した場合と比べ、約7割（26,000トン）に減少すると推定された。この推定結果は、例えHBCDを規制し、その使用が中止されたとしてもHBCDは長期寿命製品に使用されているため、その一部が長期間、最終製品として我々の身の回りに残留することを意味している。一方で、代替物質は全ての用途で増加傾向を示し、2020年には16,000トンが製品に蓄積されると推定された。

大気、水域における環境排出量を図43に示す。レファレンス・シナリオにおけるHBCDは水域への排出に比べ、大気への排出量が全期間を通じて多く、その排出量も対象期間を通じて増加傾向を示した。一方、代替シナリオでは、代替物質が導入される2009年からHBCDの排出量は減少傾向を示した。特に水域においてその減少は顕著であり、2020年には最終的に0.2トンに減少すると推定された。HBCDを継続的に使用した場合と比べると環境中への総排出量（大気と水域）は2020年には代替物質の導入によって約80％減少すると推定された。一方で代替物質の排出量は使用量の増加にともない経年的に増加傾向を示した。特に代替物質の中では水域に排出されるカーシート用代替物質、および大気に排出されるXPSの代替物質が増加することが想定され、その排出量はレファレンス・シナリオにおけるHBCD排出量とほぼ同程度であった。

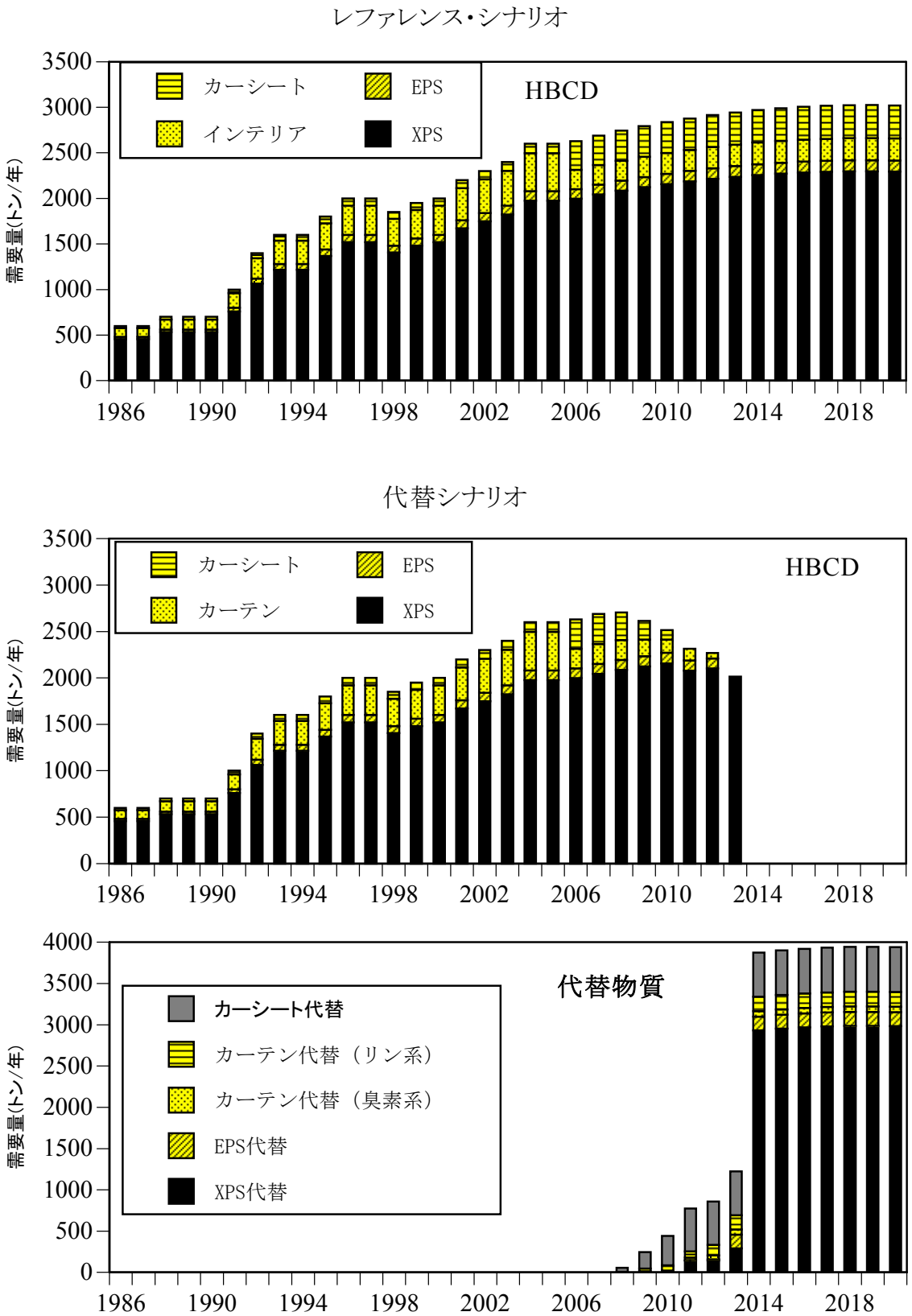


図41　レファレンス・シナリオ（上図）と代替シナリオ（下2つの図）における
HBCDと代替物質の需要量の推移

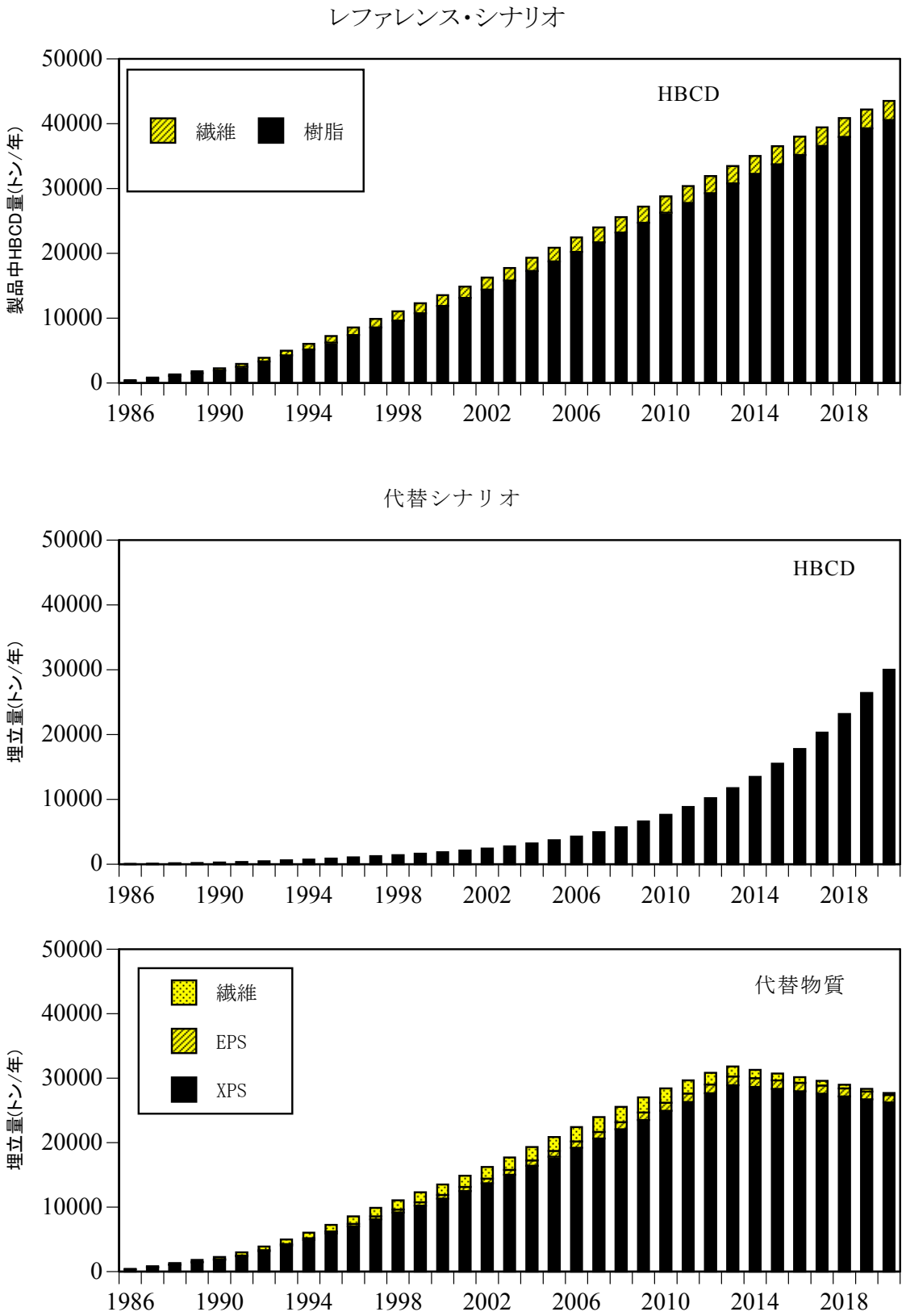


図42　レファレンス・シナリオ（上図）と代替シナリオ（下2つの図）における
使用製品中の難燃剤ストック量の推移

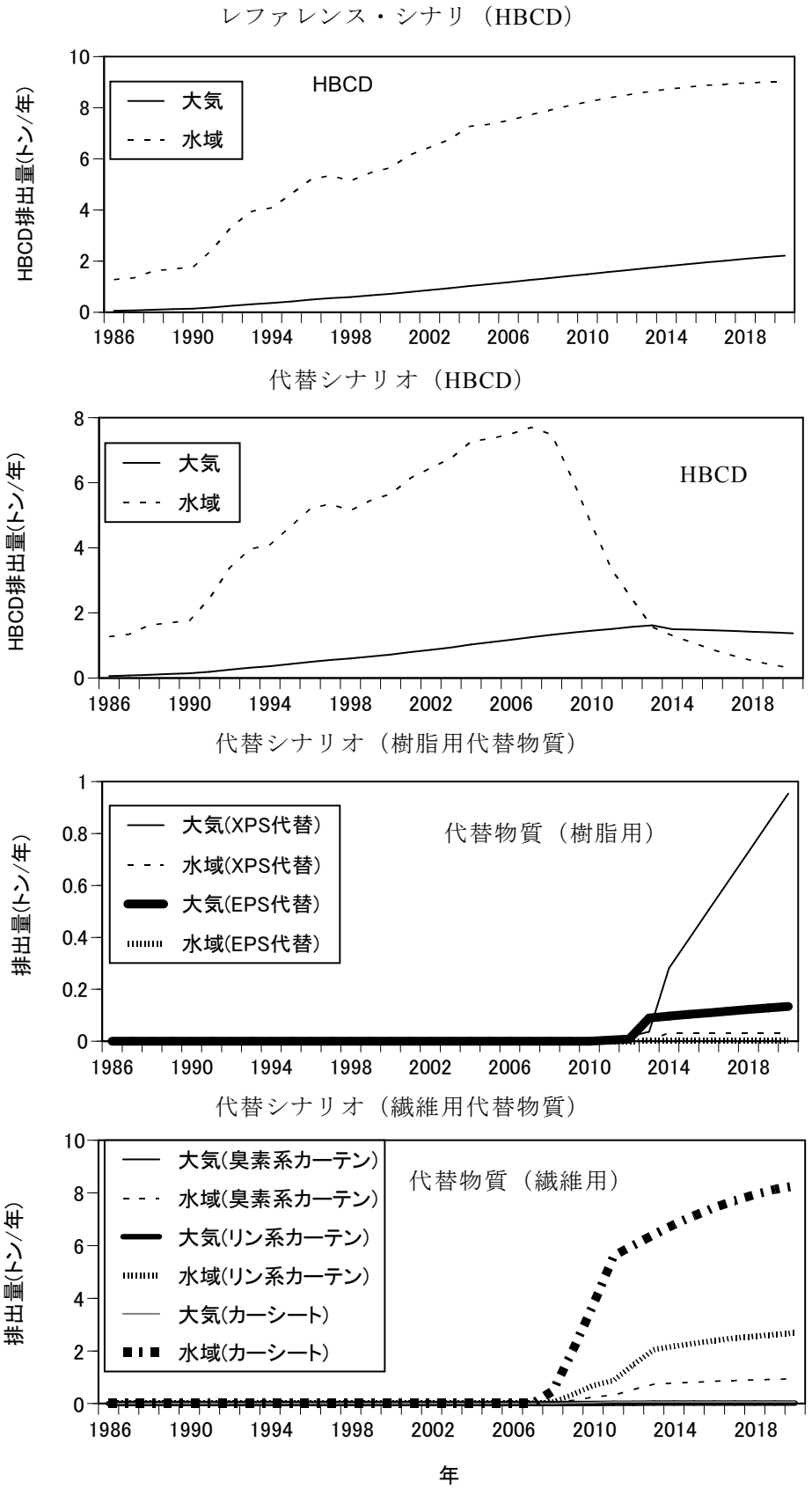


図43　レファレンス・シナリオ（上図）と代替シナリオ（下３つの図）における
HBCDと代替物質の環境排出量の推移

ⅱ．HBCDと代替物質のライフステージ別排出量

各シナリオにおける排出量のライフステージ別の寄与を環境媒体毎（水域と大気）に示した（図44）。レファレンス・シナリオでは、HBCDのライフステージ別の寄与は、水域では繊維用途の工業的使用段階が、大気では樹脂用途の製品使用段階が最も大きいと推定された。一方、代替シナリオでは、HBCDの使用が終わっている2020年を見ると、水域では繊維用途の製品使用段階から、大気では樹脂用途の製品使用段階からの寄与が最も大きいという結果となった。代替物質については水域への排出量の寄与は繊維用代替物質、樹脂用代替物質ともに、工業使用段階からの寄与が大きく、大気への排出量の寄与は繊維用代替物質では工業使用段階からの寄与が、樹脂用代替物質では製品使用時からの寄与が大きいと推定された。このため、環境中への排出量削減をライフサイクル視点から評価すると、HBCDは繊維用途の消費者製品使用段階からの排出量を、代替物質は工業使用段階での排出量を削減するのが最も効果的であることが示唆された。

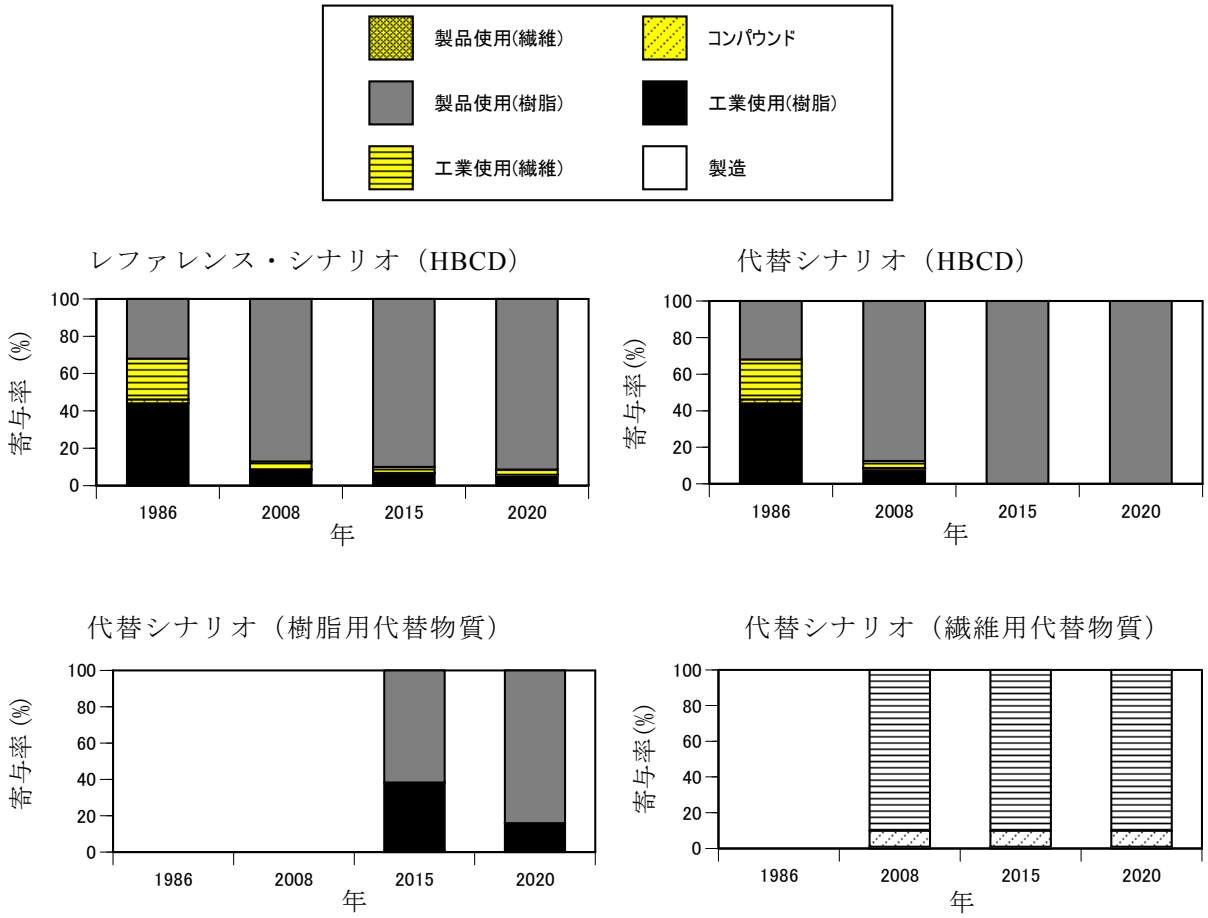


図44　HBCDおよびモデル代替物質の大気への寄与率

e．まとめと今後の課題

HBCDとそのモデル代替化合物を対象として、フロー分析に基づく排出量を推定しライフステー

ジ別の寄与、経時的変遷に関する評価をおこなった結果を以下にまとめる。

・HBCD

代替物質の導入によって、2020年にはHBCDの排出量は80%以上が削減されると推定される。しかし、長期寿命をもつ製品に使用されたHBCDはそのまま使用ステージに残留するため、それら製品の処理について今後検討していく必要性がある。

・モデル代替化合物

HBCDと比べその使用量が多くなるため、製品への蓄積増加量がHBCDより大きいと推定される。また、使用量の減少にともない排出量が大きく削減されるHBCDと異なり、代替物質は特に工業使用段階における排出の寄与が大きいため今後、需要量の増加にともない排出量が経時的に増加することが予想される。

２）HBCDとその代替候補物質の動的曝露量の推定手法の検討

HBCDとその代替物質5種についてライフサイクルを通した環境排出量をもとにライフステージ毎、曝露媒体別の曝露量を推定し、それらによる各種の曝露量を網羅的に評価するための手法の検討をおこなった。曝露経路に関しては、マテリアルフローに基づく各ステージ（製造、工業使用、製品使用、廃棄）からの排出経路と曝露シナリオによる検証をおこなった（図45）。また消費者、作業者の曝露量の推定は情報基盤プラットホームから選定をおこない環境動態予測モデルを用いた推定を行った。

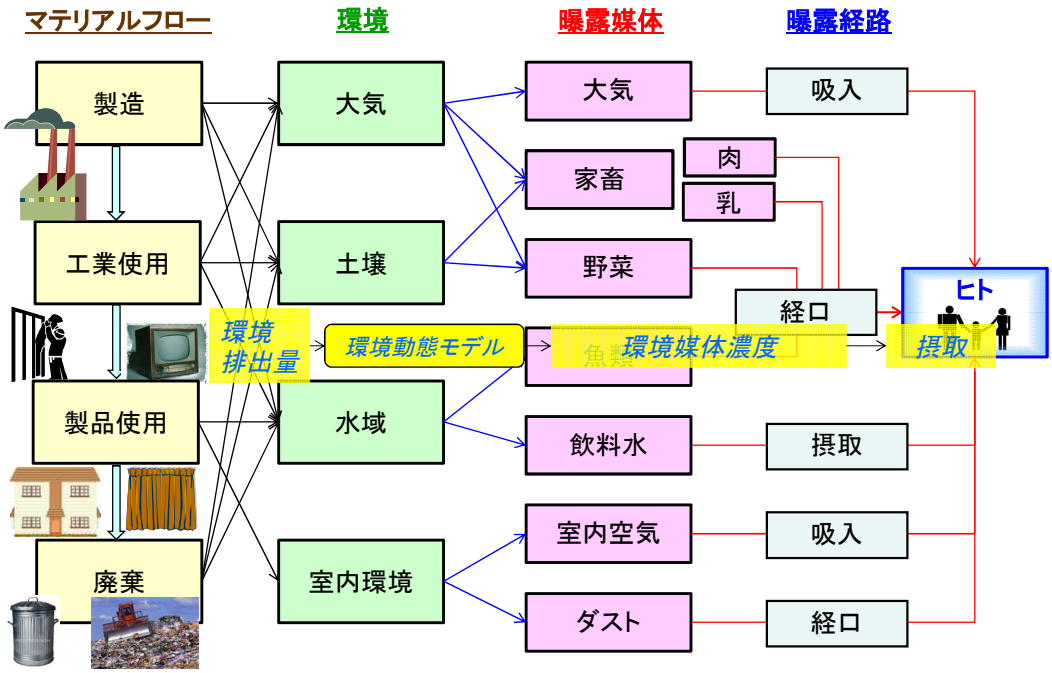


図45　ライフサイクルを考慮した曝露経路

ａ．曝露量推定モデルの選定

横浜国立大学情報プラットホームに搭載されている一般環境濃度や曝露量推定のためのリスクアセスメントツール一覧から、環境排出量、および化学物質の物理化学的情報を用いて曝露量を推定できるツールを選択し、一般環境経由、および労働環境下でのヒトへの曝露量をそれぞれ推定した。本研究ではMuSEM（国立環境研究所）を用いた推定を行った。MuSEMは、1994年にオランダの国立公衆衛生・環境保護研究所（RIVM）の化学物質評価グループが開発したUSES（Uniform System for the Evaluation of Substances）を基にして構築されたMackay Level III型（非平衡・定常・移流あり）の動態予測シミュレーションモデルである。環境へ放出された化学物質について、大気、水、土壌、底質、生物等の多媒体中での挙動を予測し、ヒトを対象とする健康リスク評価が可能で、消費者曝露、作業環境曝露の評価にも対応している。従って、物質の規制・代替化に伴う排出量の動的変化や、新たな代替物質の曝露量推定に適応可能である。

ｂ．曝露量推定に用いたパラメータ

環境排出量はマテリアルフロー解析に基づいて推定した値を用いた。また本研究では、1) HBCDの継続使用、2) HBCDの規制に伴う代替物質の導入という2つのシナリオを想定して曝露量を推定した。なお、環境排出量、シナリオ条件に関する詳細は（３）－１）－ｂ節で述べた。化学物質の物理化学的性質に関するパラメータはEPI suiteを用いて推定した（表11）。また環境中の濃度推定に必要な地理情報は日本を対象とし、該当する統計情報を入力した（表12）。

表11　EPI suiteによって推定したHBCDと代替化合物の物性パラメータ

		HBCD	トリス(トリブロモネオペンテル) ホスフェート	テトラブロモシクロオクタン	トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート	10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド	アニリノジフェニル ホスフェート
想定用途			XPS用HBCDの代替候補	EPS用HBCDの代替候補	カーテン用HBCDの代替候補	カーテン用HBCDの代替候補	カーファブリック用HBCDの代替候補
	単位						
分子量	(g/mol)	641.7	1018.5	427.8	728.7	306.3	325.31
溶解度	(mg/L)	2.1.E-05	3.3.E-08	6.9.E-02	1.1.E-05	7.5.E-01	5.7.E+00
蒸気圧	(mmHg at 25 °C)	1.7.E-08	2.1.E-08	7.1.E-05	1.2.E-15	1.3.E-07	1.2.E-07
融点	(°C)	180.03	90.27	102.18	291.76	87.23	87.44
沸点	(°C)	462.03	480	342.77	669.46	448.73	450.91
Kow	Log10	7.74	8.05	5.24	7.37	3.59	3.73
半減期	day						
大気		2.1	0.1	3.2	1.6	0.9	0.2
水		60.0	180.0	37.5	60.0	37.5	37.5
土壌		120.0	360.0	75.0	120.0	75.0	75.0
底質		54.2	1620.8	337.5	541.7	337.5	337.5

表12　地理情報

対象地域	単位	日本
人口	eq	127432000
面積	km^2	377880.25
陸地の面積比		
自然地		0.661
農業用地		0.132
都市部・産業用地		0.17799035
淡水(河川、湖水)	倍	0.02900965
海域の面積比		1
下水道普及率		0.62

c．結果と考察

i．HBCDの曝露量の推移

HBCDを継続使用したシナリオの曝露量の推移と、HBCDの使用を禁止したシナリオのHBCDと代替物質の曝露量の推移を図46、図47に示す。

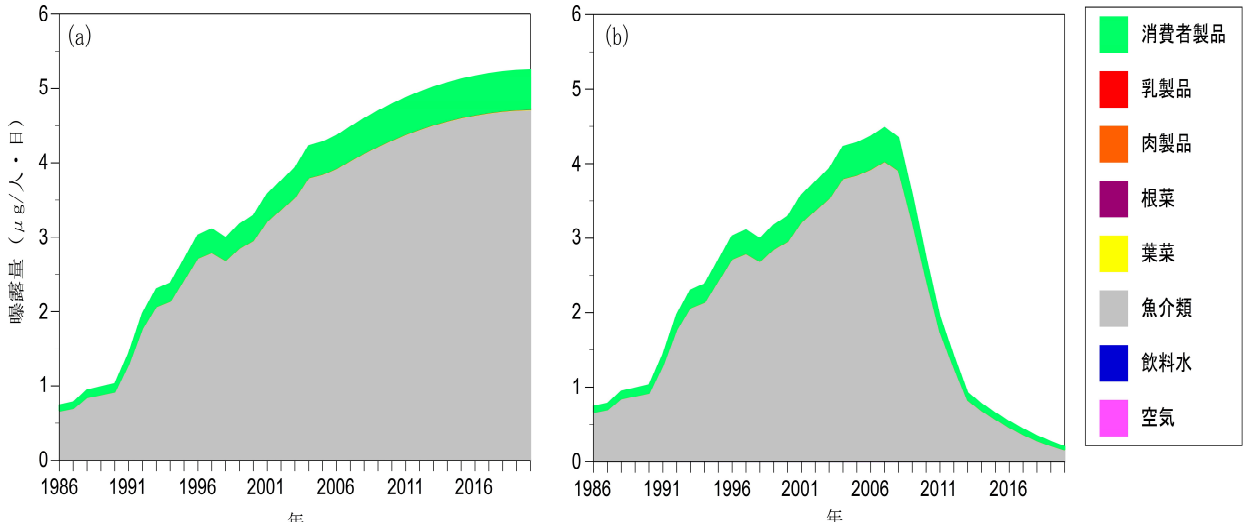


図46　HBCD曝露量の推移

（左図(a)：HBCDの継続使用シナリオ、右図(b)：HBCDの使用禁止シナリオ）

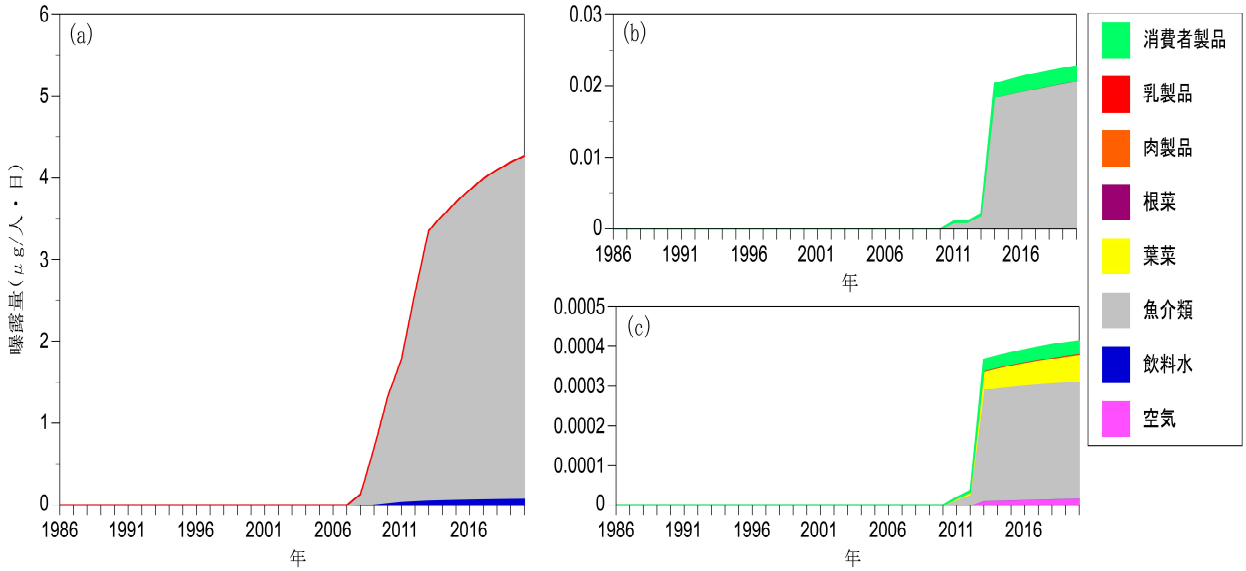


図47　代替物質の曝露量の推移（(a) 繊維用代替物質　(b) XPS用代替物質、(c) EPS用代替物質）

継続使用した場合、HBCDの曝露量は対象期間を通じて増加傾向を示した。曝露媒体の中では、魚介類の寄与が全体の約90%と最も多く、続いて消費者製品からの寄与となった。一方HBCDの使用を禁止したシナリオでは、HBCDの使用が段階的に削減される2009年から曝露量は減少傾向を示した。HBCDを継続使用したシナリオと使用を禁止したシナリオを比べると2020年には、使用禁止シナリオは継続使用シナリオの約17%に減少した。使用を禁止することで曝露量の大きな削減効果が想定される。ただし、本シナリオでは、2014年以降HBCDの使用が中止されると仮定したが、2014年以降も一定量の曝露が示唆される。これは、製品中にHBCDが蓄積されているため、使用を中止しても使用中の製品ストックからの継続的な排出が寄与しているためと考えられる。そのため、

使用を禁止したシナリオでは2020年には約20%が消費者製品からの寄与となった。一方、代替物質の曝露量はXPS用、EPS用、および繊維用全てにおいて対象期間を通じて増加傾向を示した。曝露媒体別に見ると全ての代替物質で魚介類からの寄与が大きかったものの、繊維用代替物質では飲料水の寄与（2%）が、EPS用代替物質では空気（3%）や葉菜（15%）の寄与が確認された。

ⅱ．代替物質を導入した場合の総曝露量の比較

HBCDの使用禁止とそれに伴い代替物質を導入した場合の2020年における曝露量を図48に示す。前述したように、HBCDの使用を禁止することでHBCD曝露量は大きく削減される。一方で、代替物質の使用は経年的に増加する。ただし、単純に全物質の曝露量だけを合計して比較した場合、HBCDを継続的に使用したシナリオと比較して、HBCDの使用を禁止したシナリオは2020年には約10%曝露量が削減されると推定された。

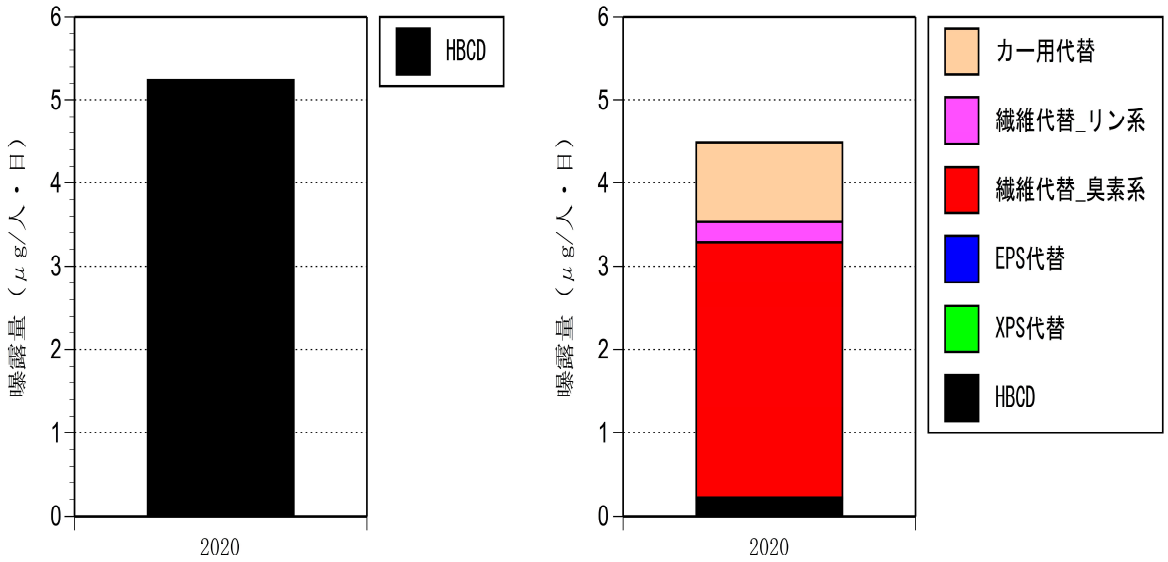


図48　2020年における曝露量比較

（左図：HBCDの継続使用シナリオ、右図：HBCDの使用禁止シナリオ）

ⅲ．排出別の動的曝露量の推定

前節までにおいて、HBCDのマテリアルフローに基づきHBCDとその代替物質5種についてライフサイクルを通した環境排出量を計算し、この排出量をもとに我が国全体の曝露量を推定した。本節では、地域別の曝露量を比較するために一例として繊維（カーテン）のライフサイクルからの排出を想定し、HBCDと繊維用代替物質（10-ベンジル-9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド：BCA）について曝露量の比較をおこなった。地域別に難燃剤排出量を振り分ける方法は既報に従った[14)]。ここで用いたHBCDの継続使用と代替物質の導入の2つのシナリオの概要は以下の通りである。

【HBCDの継続使用シナリオ】

繊維用HBCDは規制を受けず、代替物質導入がなかった場合で、需要量は全用途において製品の需要量に従って使用量が増加するケースを想定した。

【代替物質の導入シナリオ】

繊維用HBCDが使用禁止となり、代替物質が導入される場合。代替シナリオの共通の前提条件として、代替物質による製品の難燃性能はHBCDと同等になる濃度で添加されると仮定した。この仮定の下での添加量については既に述べた（（３）－１）－ｂ節）。

【曝露量推定モデル】

曝露量を推定するためのモデルとして、横浜国立大学の化学物質リスク情報プラットホーム（http://www.anshin.ynu.ac.jp/renkei/infoplat.html）に搭載されている一般環境濃度や曝露量推定のためのリスクアセスメントツール一覧から、MuSEM（国立環境研究所）を選択した。MuSEMは1994年にオランダの国立公衆衛生・環境保護研究所（RIVM）の化学物質評価グループが開発したUSES（Uniform System for the Evaluation of Substances）を基にして構築されたMackay Level III型（非平衡・定常・移流あり）の動態予測シミュレーションモデルである。環境へ放出された化学物質について、大気、水、土壌、底質、生物等の多媒体中での挙動を予測し、ヒトを対象とする健康リスク評価が可能で、消費者曝露、作業環境曝露の評価にも対応している。本研究では地域別に推定された排出量をもとにMuSEMを用いて曝露量を推定した。

【地域別曝露量推定に用いた情報】

対象とするライフステージはこれまでと同様に、難燃剤の製造、工業使用、消費者製品使用のライフステージである。環境への排出先は大気および水域環境である。

HBCDの製造工場は我が国では現在、一か所のみが報告されている[14)]。本研究ではHBCD、および代替難燃剤の製造段階からの排出をこの製造工場から同じく排出されると仮定した。実際には臭素系難燃剤とリン系難燃剤の製造場所は異なる可能性があるが、製造場所の変化を予測するための情報がないためにやむを得ず設定した仮定である。本来なら、場所の違いはトレードオフ対象となる。次に、工業的使用段階における排出先は2008年度工業統計からポリエステル長繊維織物の製造出荷額を用いて都道府県別に割り当てた。さらにメッシュ別のフレームデータを用いてメッシュ別に割り当てることとした。繊維用途に用いられるHBCDとその代替物質におけるメッシュ割り当て方法は、使用量は製品の出荷額に比例するとした。また、工業統計において秘匿データとなっている箇所は除外した。消費者段階における都道府県別の排出は世帯数に比例すると仮定し2005年度国税調査地域メッシュ統計「世帯数」を利用した。

【結果と考察】

工業統計をもとに推定した繊維用HBCDの水域への県別排出量をはじめに比較する。マテリアルフローから推定した排出量では、HBCDを継続使用したシナリオでは全期間を通じて工業用途からの排出の寄与が最も多い。2020年では、工業用途からの排出の寄与が約65%、次いで消費者製品使用段階（約30%）となる。消費者製品使用段階からの排出は、世帯数に応じて全国に排出

量が割り当てられる一方で、工業統計を見ると繊維の工業使用は一部の県に集中していた。結果として、繊維工場が最も多く存在する福井県からのHBCD排出が最大となり、全体の約35%を占め、次いで石川県（12%）、山梨県（9%）、愛知県（7%）、新潟県（5%）となった。また、上位5つの県以外の全ての県は5%以下となった。例えば人口の最も多い東京都では約3%と計算された。他方、代替物質への移行シナリオでは代替難燃剤の工業使用はHBCDと同じ排出先を想定しており2020年にける代替物質の排出先は2000年におけるHBCDの排出先の割合と変わらない結果となった。一方でHBCD自体は製造、および工業的使用がなくなり消費者使用段階（ストック）からの排出のみが考慮される。従って世帯人口の多い東京が最も多い排出先となり約14%を占めた。他方、福井県では約0.5%と計算された。

MuSEMを用いて推定した地域別曝露量を議論する。県別に見た場合、HBCDを継続使用したシナリオでは工業用途からの水域排出が大きく寄与するため、曝露量は福井県、石川県が大きくなった。福井県における曝露量は2020年では18.7 μg/人・日となった。一方、2011年度に推定した繊維からのHBCD排出による全国の一般的な消費者への曝露量は2.5 μg/人・日と計算されるため、福井県の一般消費者の曝露量は約7.5倍高いと想定される。他方、代替物質へ移行した場合、繊維用代替物質の曝露量は、継続使用したシナリオにおける曝露量と比較して約15%増加すると推定された。従って仮に物質を代替したとしても福井県だけを見るとさらに曝露量が増加することが想定される。

【地域を考慮した曝露量推定結果のまとめと今後の課題】

マテリアルフロー解析に基づく環境排出量と環境動態モデルを組み合わせることで、対象物質とその代替候補物質の曝露量を推定できる汎用的な手法を提示した。

結果として、

1) HBCDの使用を禁止した場合、2020年にはHBCDを継続使用した場合に比べ83%が減少することが推測された。曝露媒体別に見ると魚介類からの寄与が大きいが、使用禁止後は製品中に蓄積したHBCDの排出が寄与すると考えられた。
2) 代替物質の曝露量は使用の増加に伴い経年的に増加傾向を示すと推測された。単純に全物質の曝露量だけを合計して比較した場合は、使用を禁止したシナリオの方が小さくなる。代替物質の有害性評価結果を利用することで、HBCDを継続使用した場合と禁止した場合のリスク比較が可能になると考えられる。

本研究では、汎用性が高い手法により推定したために推定結果の現実性に関しては課題が残った。モデルのパラメータ（環境排出量、物性パラメータ）に関しては感度解析、または他の環境動態モデルを用いた結果との比較を行い、推定精度の検証と確認をする必要があると考える。また、今回適用した環境排出量には廃棄段階が評価対象に含まれていないので、廃棄段階も含めた評価も必要である。

３）HBCDとその代替候補物質のリスク比較手法の検討

代替化学物質間のリスク比較においては、リスクを平等な基盤の上で比較しなければならない。しかし、各化学物質の毒性情報は同等の精度や信頼性を有しているわけではない。本節では、これら化学物質間で毒性情報の有無やその質が異なる場合でもより平等に比較するための手法について検討した。

ａ．HBCDと毒性情報のある代替難燃剤との間でのリスク比較手法

ｉ．研究目的

ヒトに対する化学物質曝露量の基準値、すなわち、許容一日摂取量（または、耐容一日摂取量）の導出については、多くの場合ヒトにおける毒性値が欠如しているため、動物に対する毒性試験から得られる無影響レベル（NOAEL）に基づいて設定されている。しかし、毒性試験の設計（曝露群、曝露レベルの選択）によって、得られるNOAEL（あるいは最小影響レベルのLOAEL）が異なってくる。ここでは、これら実験設計に依存する値の代わりとなる値の選択と算出法について検討する。これによって、化学物質間で毒性情報をより平等に評価することが可能になる。さらに、提案した方法に基づいてHBCDがカーテン等に使用される場合を想定して、代替物質との間のリスク比較の事例研究を行うことを目的とする。

ⅱ．研究方法

【比較対象曝露経路】

HBCD は主に建築用断熱剤（8 割）とカーテン等の繊維製品（2 割弱）に使用されている。既存の研究によれば、HBCD の主な環境排出源は繊維製品の使用時であり、主な曝露経路はダストである可能性が示唆されている。本研究では、繊維製品による室内汚染に注目し、HBCD が他の臭素系・リン系難燃剤に代替される場合の曝露とリスクの増減は定量的に評価した。

【比較対象代替物質】

比較対象とした難燃剤は臭素系難燃剤のテトラブロモビスフェノール A（TBBPA）、デカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE）、リン系難燃剤のリン酸トリクレジル（TCP）、リン酸トリブチル（TBP）、リン酸トリス（2-クロロエチル）（TCEP）の 5 つとした。

【曝露評価方法　①決定論的解析】

難燃剤の難燃性能と物性に基づき、HBCDと同等の難燃性を持たせた場合のHBCDと代替難燃剤使用カーテンの放散量を予測し、数理モデルを用いてそれぞれの室内汚染（室内空気汚染と室内ダスト汚染）と曝露レベルを推定し、比較した。

【有害性評価方法　①決定論的解析】

既に報告されている実験設計に依存したNOAELに依らず、元文献の用量反応関係からcritical effectを及ぼす用量をベンチマーク用量（BMD）として数理モデルを用いて推定した。いくつかの線形・非線形の数理モデルの中からAICが最小となるものを採用した。対象とする影響は内分

泌攪乱と肝臓重量の増加の２種類とした（表13）。

表13　有害性評価に用いた影響

影響の種類	難燃剤
内分泌攪乱	HBCD (1)、TBBPA、DecaBDE
肝臓重量の増加	HBCD (2)、TCP、TBP、TCEP

【リスク評価方法】

① 決定論的解析

式（1）を用いて、曝露評価の結果と元文献のNOAEL（BMDL）のMOEを、式（2）を用いて曝露評価の結果と本研究で推定したBMDのMOEを指標としてリスクの相対比較評価行った。

$$MOE = \frac{NOAEL\,(BMDL)}{\text{推定曝露量}} \qquad \cdots\cdots(1)$$

$$MOE = \frac{BMD}{\text{推定曝露量}} \qquad \cdots\cdots(2)$$

② 確率論的な解析法

決定論的解析法①の枠組みはそのままに、曝露量推定に使用したパラメータのばらつきを考慮して曝露分布を作成し、有害性評価ではブートストラップ法により用量反応関係の不確実性を考慮したBMDの分布を作成する（図49）。さらに、式(3)によりヒトの参照用量（*RfD*）分布へと外挿する。そして、リスクは曝露量が*RfD*を超える確率として表現する（式(4)）。

$$RfD = \frac{BMD}{Extrapolat\,ion\ Factor} \qquad \cdots\cdots(3)$$

$$Probability\text{: 曝露量} - RfD \geq 0 \qquad \cdots\cdots(4)$$

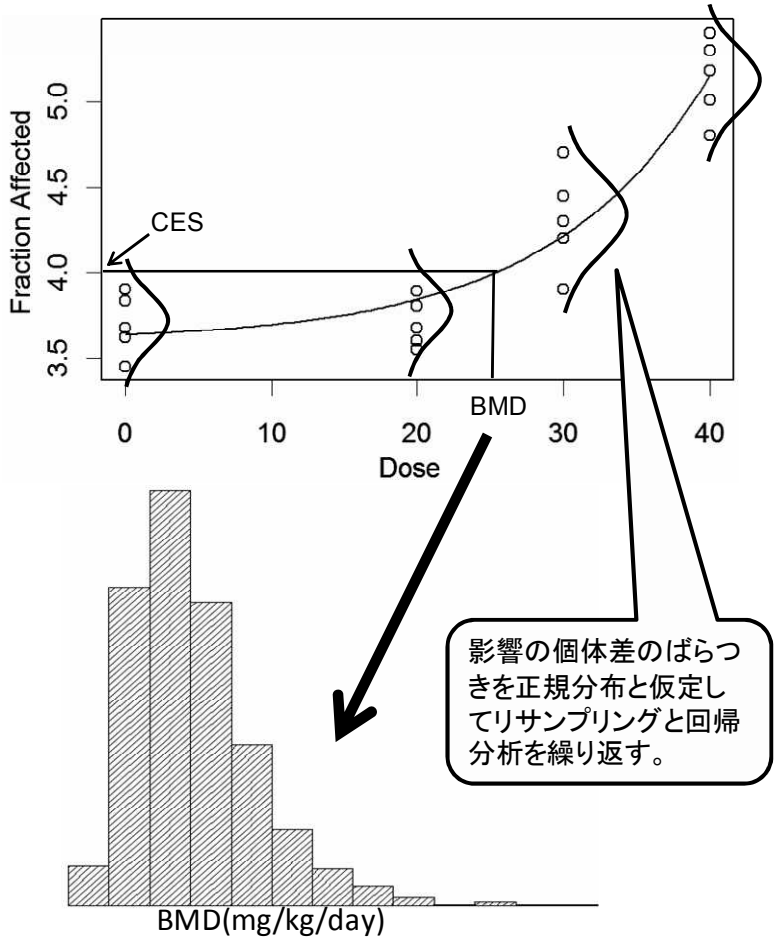


図 49　BMD の不確実性解析の手法

ⅲ．結果と考察

【曝露評価の結果　①決定論的解析】

HBCDと同等の難燃性を有する代替物質使用カーテンの間での室内曝露量を推定した結果を図50に示す。臭素系難燃剤は室内空気由来の曝露よりも室内ダスト由来の曝露の寄与が大きかった。他方、リン系難燃剤でおいては逆の傾向を示した。対象としたリン系難燃剤は、臭素系難燃剤よりも蒸気圧が低いものばかりであり、臭素系難燃剤に比べてダストへ吸着しにくいことが原因であると推測される。

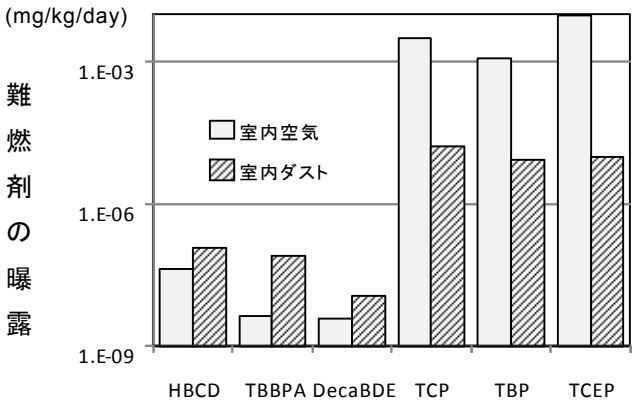


図50　HBCDおよび代替難燃剤の曝露量の推定結果

【有害性評価とリスク評価　①決定論的解析】

用量反応関係からBMDを導出した。論文で報告されている毒性が発現しなかった最大投与量であるNOAEL、もしくはそれと同等の値として扱われるBMDLとBMDの比を比較すると、その比は代替物質によって異なっており、毒性基準値の選択によってリスク評価の結果が異なってくることが示された（表14）。本研究では、実験設計に依存するNOAELはまず避けるべきであり、分布の端を用いるBMDLより中央推定値であるBMDを用いるのが最も妥当だと考えた。

NOAEL（または、BMDL）［式(1)］とBMD［式(2)］によってMOEを求めたところ、HBCDと代替物質のリスク評価の順位は同じであった（表14）。HBCD（1：内分泌攪乱影響）のMOEが最も小さく、HBCD（2：肝臓重量の増加）のMOEが最も大きい結果となった。しかし、HBCD（1）は、非常に小さな影響をcritical effectとして設定していることに注意しなければならない。

表14　HBCDおよび代替難燃剤のNOAEL(BMDL)、BMD、およびMOE

	NOAEL(BMDL) [mg/kg/day]	BMD [mg/kg/day]	BMD / NOAEL(BMDL)	MOE：NOAEL(BMDL) / 総曝露量	MOE：BMD / 総曝露量
HBCD (1)	0.056	0.18	3.17	1.32E+02	4.20E+02
TBBPA	0.5	1.39	3.05	1.85E+03	5.15E+03
DecaBDE	0.18	0.76	4.25	4.51E+03	1.92E+04
HBCD (2)	138	763.68	5.53	3.26E+05	1.81E+06
TCP	30	53.92	1.80	5.03E+02	1.62E+03
TBP	24	104.69	4.36	7.80E+02	3.40E+03
TCEP	16	63.33	3.96	3.69E+02	1.46E+03

HBCD (1)：内分泌攪乱影響、HBCD (2)：肝臓重量の増加

【リスク評価　②確率論的解析】

動物の平均的毒性値からヒトの平均的毒性値、次いで、ヒトの平均的毒性値から感受性の高いヒトの毒性値を推定する場合、安全係数のデフォルト値として10を使い、10×10=100を採用するのが最も一般的である。これに対し、Vermeireらは動物の平均的毒性値をヒトの平均的毒性値に外挿するための分布として化学物質の動物試験データと疫学データから動物とヒトの感受性の差を対数正規分布で表現し、Slobらは、安全係数のデフォルト値として使われる係数10から理論的に平均的なヒトと感受性の高いヒトの感受性の差を対数正規分布で表現した。本研究では、動物の平均的毒性値BMDの分布を図51に対して、これら2つの安全係数の分布を用いて式(5)によりヒトの*RfD*の分布を推定した。

$$RfD = \frac{BMD}{EF_{\text{interspecies}} \cdot EF_{\text{intraspecies}}} \qquad \cdot\cdot\cdot\cdot\cdot (5)$$

次いで、曝露の分布と*RfD*の分布の重なりをモンテカルロシミュレーション（10万回）によりリスクを計算した。その結果を**表15**に示す。

表15　確率論的リスクの推定結果

難燃剤	曝露量が*RfD*を超える確率 [%]
HBCD (1)	0.021
TBBPA	0.001
DecaBDE	0.008
HBCD (2)	0.003
TCP	0.533
TBP	0.22
TCEP	2.82

【決定論的および確率的リスク評価の比較】

NOAELとBMDを用いる決定論的なリスク評価、および確率論的リスク評価の結果を化合物間で相対順位として比較するため、前者についてはMOEの逆数をとり、後者についてはリスクの確率値をとり、HBCD(1)を100としたときの相対値を図50に示す。1（内分泌攪乱）と2（肝臓重量増加）は影響の種類が異なるので、一概には比較できないが、値の大きさにのみを比較すると、MOEの評価ではリン系難燃剤は３種ともHBCD(1)よりMOEでみたリスクが小さいという結果を示したものの、確率論的なリスク評価では逆の結果となった。その他の部分でもリスク評価方法によ

り相対順位が変わった。

本研究では、HBCDと代替物質の難燃性能を一致させ、他方、物性による製品からの放散速度を推定することによって、代替物質間の曝露量を推定することが可能なことを示した。また、毒性試験の元文献に戻り、用量反応関係からBMDを再推定することで、毒性実験設計に依存しない有害性評価値を推定する方法を提案した。それらの結果に基づき、決定論的なリスク評価では曝露マージン（MOE）による比較、確率論的なリスク評価では、曝露量の分布と*RfD*の分布の重なりからリスクを確率で推定し、代替物質間における公平な条件におけるリスク比較方法を提案した。今回はカーテン等による室内汚染という限られた曝露シナリオに基づいたものであるが、一定の代替比較の枠組みを示すことができたと考えている。

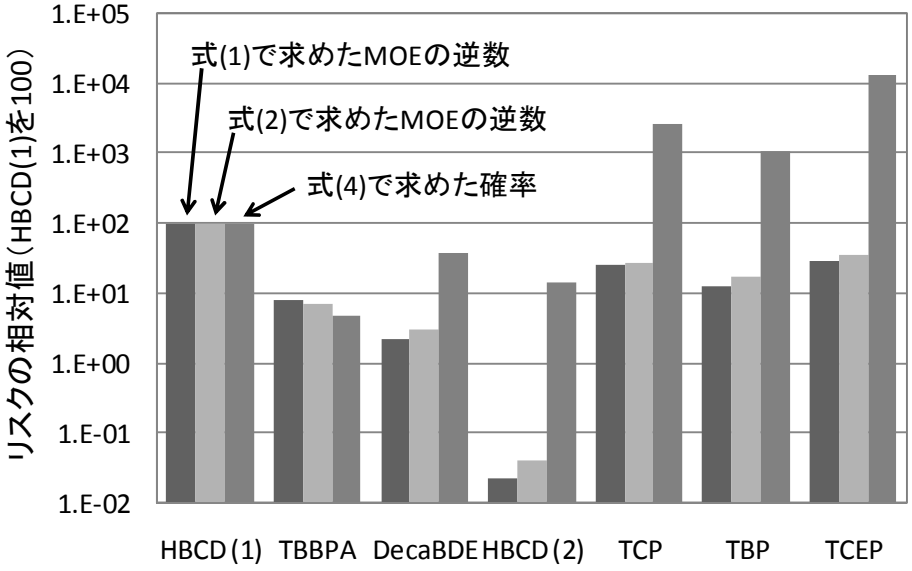


図51　リスクの相対比較（各評価方法においてHBCD(1)を100とした）

この事例研究の過程で課題も見えてきた。一つは異なる毒性エンドポイントの間での統一評価をどのようにするかということである。二つ目として、代替物質が持つ物性パラメータの不確実性などを反映した曝露分布と毒性試験のばらつきや人への外挿における不確実性を反映した*RfD*の分布の２つの分布に基づく確率論的なリスク評価の結果は、決定論的なMOEにより導き出されたリスクランキングと必ずしも一致しなかったことがあげられる。決定論的な評価は、平均的に考えて、もしくは安全側で見積もって、リスクが懸念されるか、されないかを判定する手法である。他方、確率論的リスク評価は依拠するデータの不確実性を取り込みつつ影響を受ける確率を定量化する手法であり、基本的な考え方が異なる。従って、個々の物質のリスク評価では、決定論的な点推定型のリスク評価と、確率論的なリスク評価の結果の結論が異なるといことはないが、化学物質間のリスク比較解析においては不確実性を考慮しなければ間違った結論を導いてしまう可能性があることを示唆した結果だと考えられる。

限られた曝露シナリオの下ではあるが、HBCDと代替難燃剤間における公平な条件におけるリスク比較の方法を提示した。この方法は、曝露分布と毒性試験の用量反応関係のデータに立ち戻り、不確実性を反映して算出した人に対する*RfD*分布という２つの分布を利用する確率論的リスク比較を行うものであり、既存のMOEによる方法に比べて、より正確なリスク比較を行うことが可能になる。

ｂ．HBCDと毒性情報のない代替候補物質との間でのリスク比較手法

本研究では、有害性情報のほとんどない新規代替物質と規制候補の既存物質（HBCD）のリスク比較が求められている。このような毒性情報が全く無い化学物質の場合、前節で述べたような不確実性が異なるにしても類似の毒性情報が存在する場合の比較手法では対応できない。そこで、構造活性相関手法によって、代替物質の有害性を推定・補間することを試みた。

ｉ．構造活性相関による有害性の推定

構造活性相関手法による有害性の推定には有害性評価支援システム統合プラットフォーム（HESS）を用いた。HESSはラットを対象とした化学物質の反復投与毒性試験データおよび毒性にかかわる作用機序情報などを集積した毒性知識情報データベースと、ラットやヒトなどのほ乳類における化学物質の代謝情報から構成される知識情報データベースの2つのデータベース（HESS DB）を備えたシステムである。これら2つのデータベースから必要な情報を抽出し、各化学物質間のデータの比較や化学物質の分子構造､物理化学的性質などによる化学物質の分類（カテゴリー化）を行うことを支援し、カテゴリーアプローチによる未試験化学物質の反復投与毒性の評価を支援することが可能とされている。

今回はHBCDおよび5種の代替物質について、物質のカテゴリー化とリードアクロスが同一の条件下で有害性が評価できるよう試みた。また、エンドポイントはWhole Body（全身）で、最も感受性の高い部位の値が採用されている。この手法により同一条件で算出したことで物質間での比較は可能であろうと判断した。一方、本研究で推算された値が必ずしも予測精度が保証された値ではないことを念頭に置く必要がある。また、5種の代替物質のうちカーシートの代替物質であるADPP、カーテンの臭素系代替物質であるTDBPICはリードアクロス法では十分に信頼性のある値を得ることができなかったため評価から除外した。

ⅱ．結果と考察

【HBCDと代替物質の有害性の推定とリスク判定】

臭素系化合物、リン系化合物のカテゴリー化とそれらの物質群をリードアクロスで補間し、NOAEL（No-Observed Adverse Effect Level）値を推定した。例としてHBCD、およびXPS用代替物質TBNP（トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェート）、カーテン用代替物質BCAのNOAEL値（表16）と、カーテン用代替物質BCAのリードアクロスで補間した図を示す（図52）。５つの代替物質のうち、ある程度信頼性のある推定ができたと考えられる物質について図示した。得られた３つの物質のNOAEL値の推定値は、同じオーダーとなった。カテゴリー化した物質の方法やその取捨選択はユーザーの判断に任されるため、評価者に依存することが危惧される。今後、取捨選択に関する基準の検討が必要と考えられた。

次に、HESSによって推定したHBCDおよび代替物質の有害性と、2020年におけるマテリアルフローに基づいた環境排出量を入力情報としてMuSEMによって推定した我が国の一般消費者の曝露量推定値を用いて、曝露マージン（NOAEL／曝露量）を算出した。具体例として、断熱材樹脂と繊維用途におけるHBCDと代替物質の比較をおこなうためにXPS用HBCDとXPS用の代替物質、およびカーテン用HBCDとカーテン用の代替物質のヒト健康リスク評価を行った。

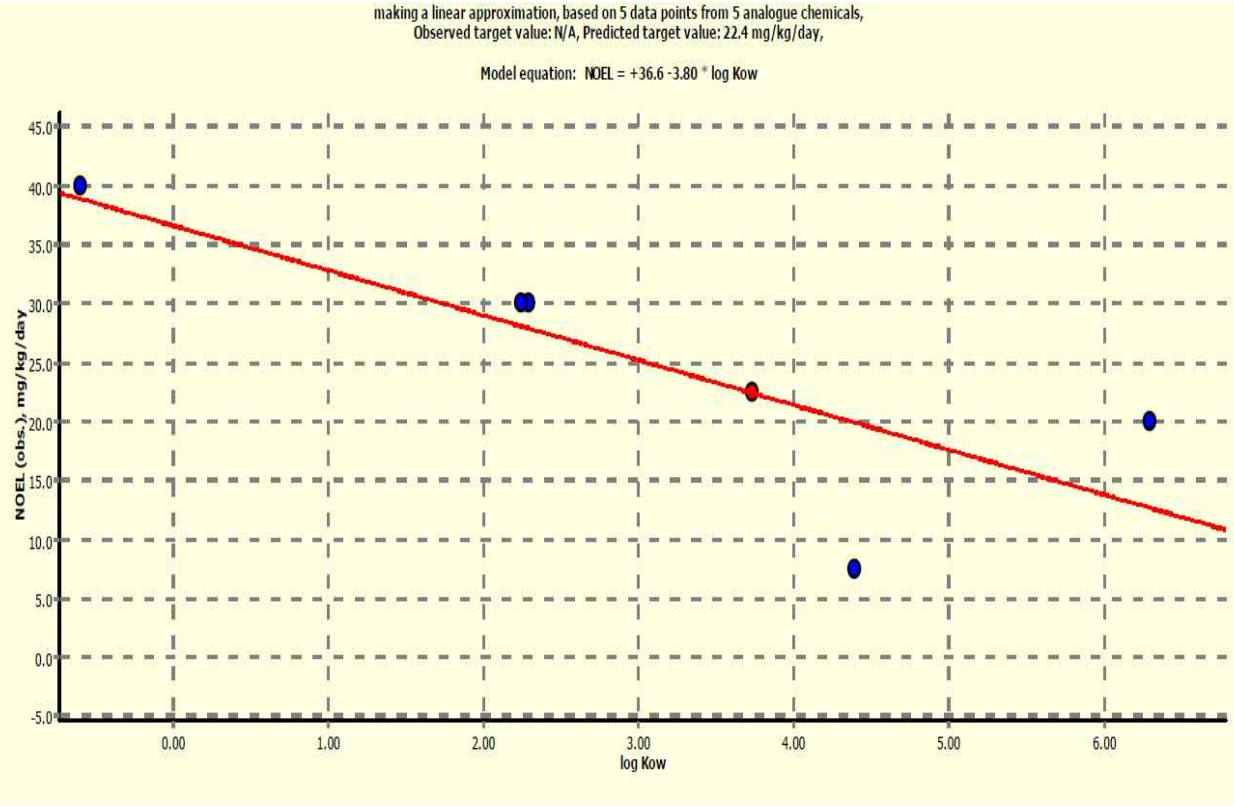


図52　カーテン用代替物質BCAのリードアクロス補間

表16　HESSによって推定したHBCDおよびその代替物質のNOAEL値

	エンドポイント	NOAEL (mg/kg/day)
HBCD	Whole Body	76.2
XPS用代替物質TBNP	Whole Body	30.8
カーテン用代替物質BCA	Whole Body	22.4

結果を表17に示す。HBCDおよび代替物質のいずれも曝露マージンは十分に大きい値（> 10^5）をとり、リスクの懸念はないことが想定された。しかし用途別に見ると代替により断熱材用途（XPS）ではリスク削減、繊維用途（カーテン）ではリスク増加を示し、用途別に異なる方向への変化が示唆された。今後、更なる調査研究によって推定値の精査をおこなっていく必要があるが、本研究で提案した手法により、事前に代替によりリスクが低減するかを確認することの意義が示された。

表17　HBCDと代替物質のリスク比較

評価 / 物質	曝露評価	有害性評価	リスク評価
	曝露量 (ng/kg/day)*	NOAEL (mg/kg/day)	曝露マージン (NOAEL/曝露量)
XPS用HBCD	22	76.2	3.46×10^6
XPS用代替物質TBNP	2.5	30.8	1.23×10^7
カーテン用HBCD	43	76.2	1.77×10^6
カーテン用代替物質BCA	51	22.4	4.39×10^5

リスク削減

リスク増加

* 曝露量はマテリアルフローの2020年の排出量をもとにMuSEMを用いて推定

４）代替オプション間のリスク比較手法の検討

ここまでは、HBCDの代替物質を探索し、候補物質を用途別に抽出した。抽出された代替候補物質について、HBCD継続使用と代替の２つのシナリオの下でHBCDと代替物質のライフステージ別使用量、排出量の経時変遷を予測した。本節では、HBCDを含む製品（建築用断熱材、繊維）の代替製品の調査を行い、代替オプション間のリスク比較について検討した。以下に検討項目の手順を示した。

代替製品の調査・選定

↓

シナリオの構築（導入）

↓

ライフサイクルインベントリ分析

↓

HBCDと代替オプション間（化学物質代替、製品代替）のリスク比較

ａ．HBCDを含む製品の代替候補製品の選択

臭素系難燃剤HBCDを含む製品の代替候補製品を探索する。我が国ではこれまで、HBCDは国内需要量の約80%が樹脂用として、押出発泡ポリスチレン（Extruded Polystyrene: EPS）やビーズ法発泡ポリスチレン（Expanded Polystyrene: EPS）として建築用断熱材に、残りの約20%が繊維用として、カーテンやカーシートに使われてきた。そこで、本研究ではXPS、EPS、難燃カーテンの3用途を対象として、HBCDの代替候補製品を検索した。

はじめに、住宅用断熱材の出荷量から8用途を抽出し（図53）、さらに関連業界への聞き取り調査から代替候補製品として、繊維系のグラスウールと、発泡プラスチック系の硬質ウレタンフォームの2つを選択した。繊維製品は関連業界への聞き取り調査からから素材難燃糸（改質ポリエステル）を選択した。

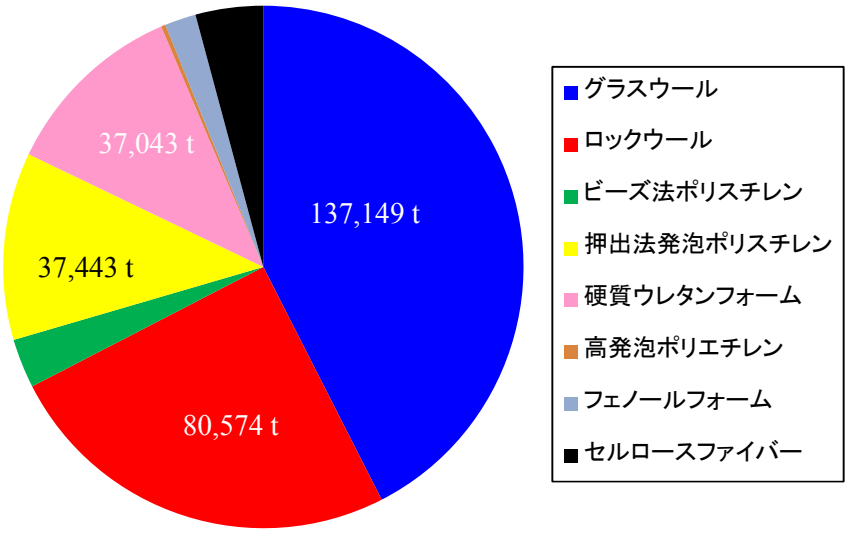


図53　建築用断熱材の出荷量（2010年）

ｂ．前提条件とシナリオ

本研究では、戸建住宅における建築用断熱材XPSの30年間にわたる使用量の8.8万トンと、7年間にわたる繊維製品の試料用2万トンを機能単位とした。断熱材の使用期間は戸建住宅の平均的な耐用年数とし、繊維製品の使用期間はカーテンの平均的な耐用年数と同じとした。また今後30年間で廃棄される断熱材の量が最も多くなる年における年間廃棄量を利用量として設定した。断熱材に含まれるHBCDの含有量は3%、繊維製品に含まれるHBCDの含有量は2% とし、HBCDの分解・生成は無視できるものとした。HBCDの製造、発泡ポリスチレンと繊維の製造、断熱材と繊維の使用、最終的にそれら断熱材と繊維製品が廃棄／リサイクルされるまでのプロセスで構成されているシステムを対象とし、廃棄／リサイクルの割合はHBCD含有製品と同一であると仮定した。

本研究では、このライフサイクルフローについて、含有化学物質、または対象製品の違いに着

目した複数のシナリオを用意して、各シナリオにおけるライフサイクル排出量を分析している。そこでここでは、HBCDの使用、代替物質の導入、代替製品の導入という3種のシナリオを用意した。以下に設定したシナリオの概要を示す。

【レファレンス・シナリオ（HBCDの継続使用）】

HBCDは規制を受けず、代替物質の導入はない。また需要量は全用途において製品の需要量に従って使用量が増加するケースをレファレンス・シナリオとした。

【シナリオ１（代替物質の導入）】

HBCDが使用禁止となり、HBCDを使用する用途において、代替化がおこなわれるケースを仮定した。代替化にあたっては、それぞれの用途に代替されるケースを想定した。代替シナリオの共通の前提条件として、製品中に含まれるHBCDと代替物質の難燃性は同等であると仮定した。仮定した代替物質の前提条件については前述した通りである（（３）－１）－ｂ節）。

【シナリオ２（代替製品の導入）】

シナリオ１と同様にHBCDが使用禁止となり、HBCDを使用する全用途において、代替化がおこなわれるケースを仮定した。代替化はHBCDを含む断熱材および繊維の代替製品をそれぞれ想定した。具体的に、建築用断熱材は、国内出荷量をもとに、繊維系断熱材としてグラスウール（シナリオ2-1）を、発泡系断熱材としてポリウレタンフォーム（シナリオ2-2）を想定した。また繊維製品は素材難燃糸を選択した。

建築に必要な断熱材量は、XPS、グラスウール、ウレタンフォームそれぞれ異なる。そこで、本州地域区分の次世代省エネルギー基準を満たす木造住宅（充填断熱工法）一戸に必要な断熱材の量を基準とし、同等の断熱性能を有するのに必要な量を推定した。断熱材の必要量は、基準を満たす天井の断熱材厚さ（XPS: 130 mm、グラスウール: 170 mm、ウレタンフォーム: 120 mm）と密度（それぞれ、32 kg/m^3、24 kg/m^3、30 kg/m^3）から計算し、それぞれグラスウールはXPSの0.65倍、ウレタンフォームは0.85倍とした。一方、難燃カーテンと素材難燃糸の必要量は同等とした。また、ポリウレタンフォームにはヘキサブロモベンゼンが含有量3%で、また素材難燃糸にはリン系難燃剤（トリスジブロモプロピルホスフェート）が含有量5%で使用されると仮定した。

ｃ．ライフサイクル・インベントリ分析

各シナリオについて、HBCD製造、断熱材製造、断熱材の利用、廃棄・リサイクル、繊維製造、繊維の利用、廃棄・リサイクルにおいて、単位プロセス毎にインベントリ分析を行いライフサイクルにわたる難燃剤（HBCD、代替物質、代替製品中難燃剤）排出量および曝露量、CO_2排出量、埋立量、コストを求めた。

HBCDおよびモデル代替化合物のライフサイクルを通したフローをもとに我が国の環境排出量をステージ毎に推定し、サブスタンスフローを作成した。HBCDおよびモデル代替化合物のサブスタンスフローは各ステージにおける流入量、移動量および環境排出量からなる物質収支に基づいている。自然発生や副産物としてのHBCD、モデル代替化合物生成は無視できるものと仮定し、また製品に含有した後の分解は考慮していない。移動量は移動係数によって算出し、その値は定

数とした。各ライフステージにおける環境排出量は流入量と排出係数を乗じて算出した。排出係数はNITE排出係数一覧表に記載されている値を用いた。NITE排出係数一覧表は4プロセス（製造、調合、工業使用、製品使用）について、47用途分類、26詳細用途と、水溶解度、蒸気圧の値から類型化された排出係数の一覧表である。そこで、NITEの一覧表からXPS、EPS、ウレタンフォームについては用途分類の樹脂、難燃剤を、カーテン、素材難燃糸については繊維、難燃剤を選択した。ただし、素材難燃糸については製造、調合段階のみ排出し、繊維製造、製品使用段階からの排出はないとした。また水溶解度、蒸気圧はEPI suiteを用いてHBCDおよび、そのモデル代替化合物のパラメータを推定した。労働者曝露量および消費者曝露量は既に代替化学物質間の比較において述べた方法で算出した。

CO_2排出量に関しては、産業管理協会（JEMAI）のLCAオンラインデータベース、およびソフトウェアJEMAI-LCA Pro等に記載された値を用いて各プロセス別に排出量を推計した。HBCDの製造工程で算出されるCO_2排出量のデータは既存のデータベースに記載がないため、生成に必要なシクロドデカトリエン（CDT）と臭素の量から算出した。また臭素およびCDTの製造におけるCO_2排出量も別途算出した。代替物質についても同様に算出した。本研究では温室効果ガスとしてCO_2のみを対象として、ポリスチレン製造プロセスなどからのメタン排出や、断熱材使用時などに漏洩するフロン類の影響については考慮していない。シナリオの説明で先に述べたように、廃棄断熱材の焼却の際には熱回収を行い発電すると想定した。インベントリ分析の実施においては、このごみ発電による電力は公共電力を代替するとして、代替される公共電力を発電する際のCO_2排出量をマイナス計上した。なお公共電力のCO_2排出原単位は日本の平均値を採用した。代替化に伴うコストは今回の検討では、代替物質の導入シナリオにおいては他の代替難燃剤がHBCD（850円/kg）を代替するのに必要なコストとしてそれぞれの価格から求めた。代替製品の導入シナリオではXPSの製品価格（634円/m^2）から、グラスウール1500円/m^2、ウレタンフォーム900円/m^2とそれぞれの密度から換算し、コストを求めた。

d．結果と考察

i．HBCDと代替オプション（プロセス代替、化学物質代替、製品代替）の難燃剤排出量

各シナリオにおけるライフサイクルHBCDおよび代替難燃剤の排出量をプロセス別に図54に示した。HBCDの排出量はライフサイクルで見ると繊維製品の製造過程（HBCDの工業使用過程）からの寄与が最も多く、続いてHBCDの製造過程となった。一方、HBCDを代替したシナリオ1やHBCD含有製品を代替したシナリオ2はHBCDの排出量はなくなるが、その代わりに代替物質の排出量が多くなった。特に代替物質を導入したシナリオ1では代替物質の合計排出量（断熱材用代替物質 + 繊維用代替物質）はレファレンス・シナリオのHBCD排出量の約1.3倍となり単純に排出量のみを比較すると化学物質の代替によって負荷が大きくなることが示唆された。一方、製品を代替したシナリオ2では代替した製品に難燃剤が含まれるが、素材難燃糸からの排出が減少することで、レファレンス・·シナリオのそれに比して約37%の削減が見込まれた。

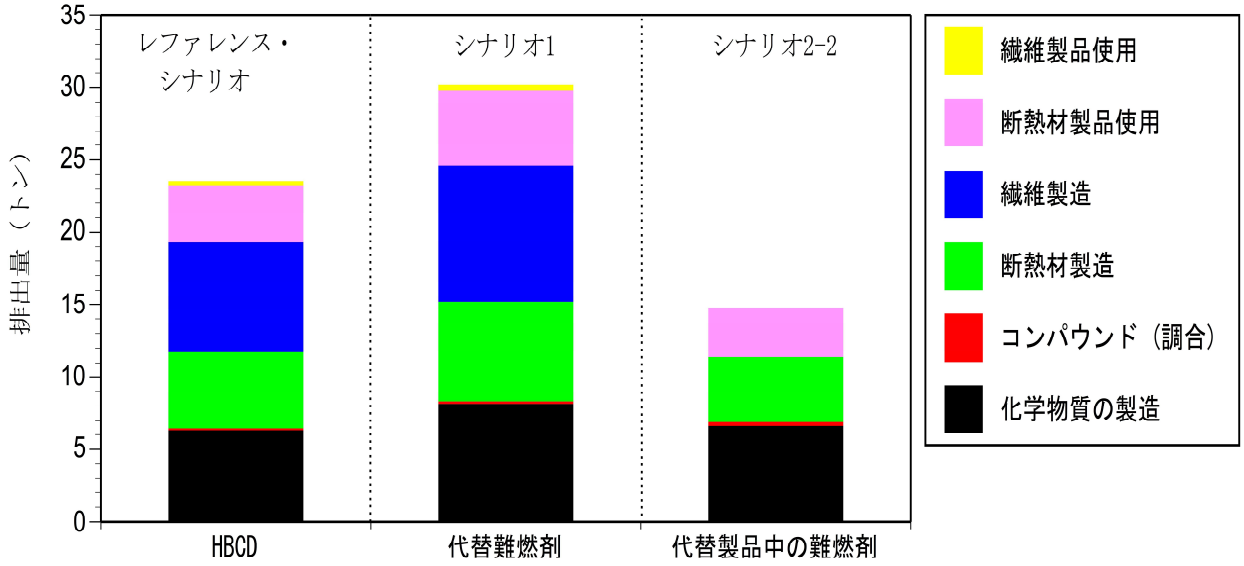


図54　HBCDおよび代替難燃剤のライフサイクル排出量

レファレンス・シナリオ：HBCDを継続使用。

シナリオ１：HBCDを他の難燃剤で代替。

シナリオ2-1：HBCD含有製品を素材難燃糸とグラスウールで代替。グラスウールからの難燃剤の排出はないので、表示を省略した。

シナリオ2-2：HBCD含有製品を素材難燃糸とウレタンフォームで代替。

ⅱ．HBCDと代替オプション（プロセス代替、化学物質代替、製品代替）の二酸化炭素排出量

難燃剤排出量の推計と同様の前提条件下で、二酸化炭素（CO_2）のライフサイクル排出量を算出した結果を図55に示す。CO_2排出量はグラスウールで製品代替したシナリオ2-1で最も小さくなった。グラスウールへの代替案では、使用するXPSの量に比べてグラスウールの使用量が0.65倍と少ないこと、また難燃剤の使用が不要なため、難燃剤に関係する工程での排出がなくなることによっている。これに対し、HBCDを他の難燃剤で代替したシナリオ1では、同等の難燃性を確保するために必要となる難燃剤使用量の増加によって、難燃剤の製造過程からのCO_2排出量が増加した。また、断熱材をポリウレタンフォームで代替したシナリオ2-2では、レファレンス・シナリオよりCO_2排出量が僅かながら増加すると推定された。

以上のように、代替オプションではHBCD排出量は減少するが、CO_2排出量では低減と増加の両方が起こり得ることが示された。

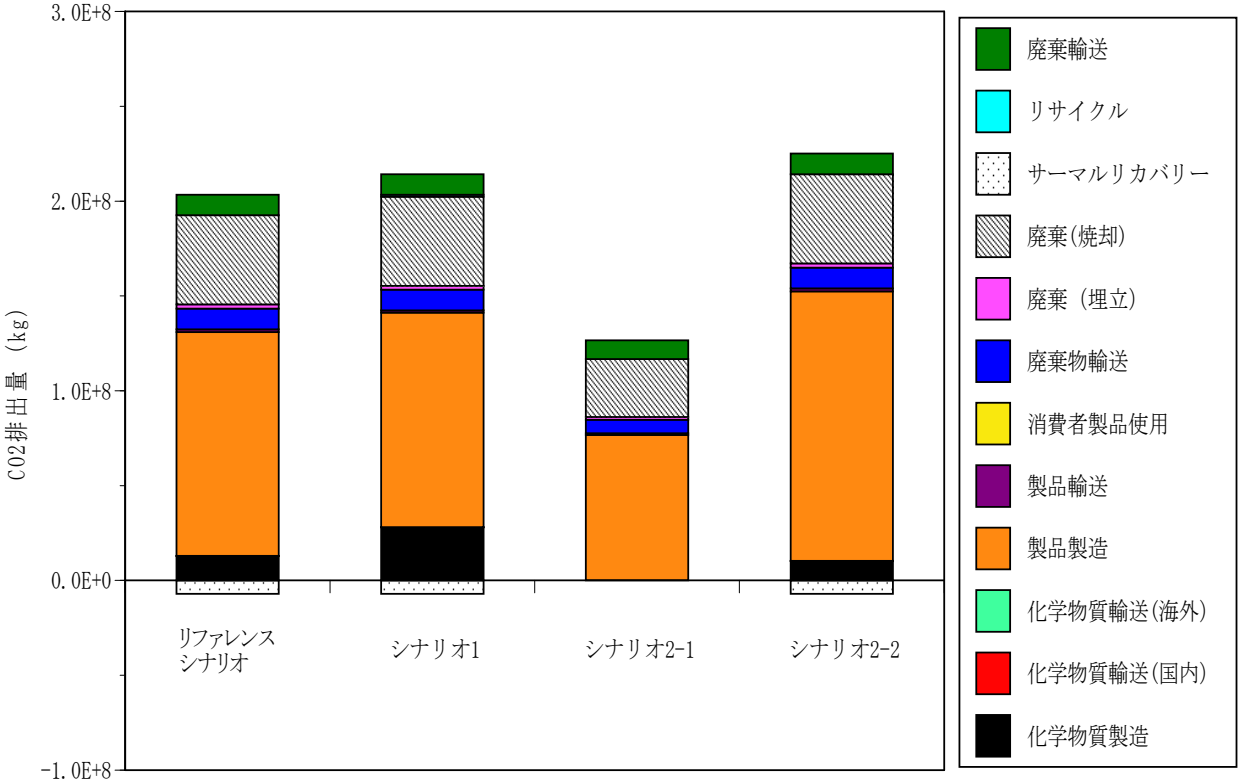


図55　CO_2のライフサイクル排出量

レファレンス・シナリオ：HBCDを継続使用。

シナリオ1：HBCDを他の難燃剤で代替。

シナリオ2-1：HBCD含有製品を素材難燃糸とグラスウールで代替。

シナリオ2-2：HBCD含有製品を素材難燃糸とポリウレタンフォームで代替

＊マイナス表示部分はサーマルリサイクルによるエネルギー回収分を示す。

iii．HBCDと代替オプション（プロセス代替、化学物質代替、製品代替）間の比較手法の検討

HBCDと代替物質、代替製品等の代替オプション間の評価にあたっては、化学物質による健康リスクの他に地球温暖化への影響、埋立地の逼迫など、様々な環境問題を同時に考慮することが必要となる。この課題はライフサイクル影響評価（Life Cycle Impact Assessment: LCIA）において扱われてきた。LCIA手法の枠組みはISO14042として規格化されている。

LCIAでは上に例示したような種々の項目で評価がなされる。従って代替オプション間で比較するには総合的な指標が必要になる。LCIAの重み付け手法としては、これまでに様々なものが開発されており、①代理指標、②パネル法、③政策目標値からの乖離を指標とする方法（Distance to Target法：DtT法）、④対策コスト法、⑤被害算定法などが研究されている。

②のパネル法は、温暖化と酸性雨とどちらが重要かといったアンケート調査や討議をもとに、環境影響領域間の重み付けを決める方法である。この手法はさまざまな関係者の意見を取り入れやすいという利点にあるが、他方、欠点として、項目の説明の仕方や分類の仕方により結果が影響されやすいことが指摘されている。例えば、重金属とダイオキシン類を別々の領域として扱う

か、有害物質という１つの領域として扱うかなどに結果が影響されるため、係数の安定性や再現性を保つことが困難とされている。

③のDtT法は、各環境影響領域の政策目標値をもとに、目標値までの距離が大きいほど重要な項目として扱う方法である。この手法の利点は、パネル法に比較して再現性が高いという点にある。欠点は、目標が定まっていない環境影響領域には使えないという点にある。また、DtT法では、「各環境影響領域の目標値が達成されたとき、それぞれの領域が同程度の影響を持つ」ことを前提としているが、この前提が成り立つことを環境影響領域の選定時に確認することは困難である。このため、環境影響領域の分類の仕方によって重み付け係数が大きく影響を受けるという不安定さを持つ。

⑤の被害算定法は、CO_2を排出することによって生じる被害や、NOxを１トン排出によって生じる被害を計算し、その被害の大きさで重み付けするものである。たとえば、温暖化についてはマラリアや熱中症の増加によるヒトの寿命の損失時間を、大気汚染については気管支系疾患による寿命の損失時間などを算定することで重み付け係数を算出する。これ以外の手法では、環境負荷の発生から環境影響の発現に至るまでの過程のうち、CO_2等価換算値などの中間的な集計値を用いて重み付けするのに対し、被害算定法ではDALYs（障害調整損失寿命）などのエンドポイントを直接示す指標が用いられるのが特徴である。この利点としては、パネル法などとは異なり環境影響領域の分類の仕方による係数の不安定性を持たないこと、被害算定の段階で少数のエンドポイント（健康影響、経済的影響、生態系の一次生産量、生物多様性など）への集約が行われるため、主観的な判断による重み付けを回避しやすいことが上げられる。しかし、因果関係の科学的解明が進んでいない環境影響領域については適用困難な点に欠点がある。また、算定可能な被害のみが取り上げられるため、不確実性の高い環境影響領域ほど実際の被害に比べて影響が低く見積もられるというバイアスを持つ。

環境影響領域間の重み付けを含むLCIAはライフサイクルアセスメントの構成要素の中で最も主観的要素が強い部分である。また既存の手法では労働者曝露による評価がなされていないなどの課題も残っている。このように課題の多い部分ではあるが、できるだけ科学に基づく評価に近づけるためには、重み付け手法の原理を理解しつつ環境問題の重要性を特徴づける要素を抽出することや、試算された重み付け係数について適用上の課題点を見いだしていくことが必要である。本研究は化学物質リスク削減が主目的ではあるが、現実の問題に対する解を提供するには、他の環境負荷も考慮していくことは不可欠で、本節で述べた総合評価への取り組みは重要な研究課題である。

ここでは、重み付け評価について検討するために、レファレンス・シナリオにおける HBCD 曝露量、CO_2 排出量、埋立地消費量について被害評価法により貨幣換算を試みた。HBCD 曝露によるヒト健康被害については、ラットの発生毒性試験に基づき HBCD 1300 mg/kg/day の用量でラット雌に 180 日間投与したときの肝細胞腺種の発生率の増加を取り上げた。ここでかなり安全側の想定になるが、この用量での肝細胞線種発症率が 100%で、しかも 100%肝ガンに移行するすると仮定すれば、体重 58 kg の人間が 70 年間摂取した場合、$1.3 \times 58 \times (70 \times 365) = 1.9 \times 10^6$ g の摂取量となる。従って、1 g 摂取した時の被害ケースは $1 / 1.9 \times 10^6 = 5.2 \times 10^{-7}$ case/g と計算される。これに肝臓における発ガンの DALY の値 14.1 年を乗じると 7.3×10^{-7} DALY/g と計算される。1 DALY 当たりの経済価値を 9.7×10^6（円/DALY）とした場合、HBCD 曝露による人間健康の経済価値額は、

$7.3 \times 10^{-6} \times 9.7 \times 10^{6} = 71$ 円/g となる。他方、その他の評価項目の重み付け係数については JEMAI-LCA Pro LIME の値を採用し、CO_2 について 1.74 円/kg-CO_2、埋立地消費について 1.18×10^3 円/m^3 とした。

以上の重み付け係数を利用して HBCD 継続使用のレファレンス・シナリオについて被害評価を行った結果を図 56 に示す。検討したヒト健康、CO_2 排出、埋立地消費の 3 つの負荷項目の中では、CO_2 排出の寄与が圧倒的に大きく(>99.9%)、HBCD による健康被害はほとんど寄与していない。ここではその他のシナリオにおける被害額の算出は試みないが、代替オプション間の被害比較評価は CO_2 排出のみによって支配されることは明らかである。このことは、LCIA 分析によれば、規制候補物質（HBCD）とその代替オプション間で比較をヒト健康で判断するのは無意味という判定になることを示している。しかし現実問題としては、HBCD の代替が世界的な課題として提起されているのは、まさに HBCD の毒性や環境残留性のためであり、HBCD を使用する過程からの CO_2 排出は議論の対象にすらなっていない。LCIA における単一指標を利用した代替オプション間の比較には、まだ検討課題が多いことは明らかである。

HBCD のリスク削減だけでなく、他の環境負荷項目の削減を目指す多目的な最適化（リスク削減方法）を検討するか、化学物質のリスク削減を主目的としつつ、重要視される他の影響項目を増大させない範囲で目的とするリスクの減少を目指すか（単一目的最適化）、今後の検討課題である。

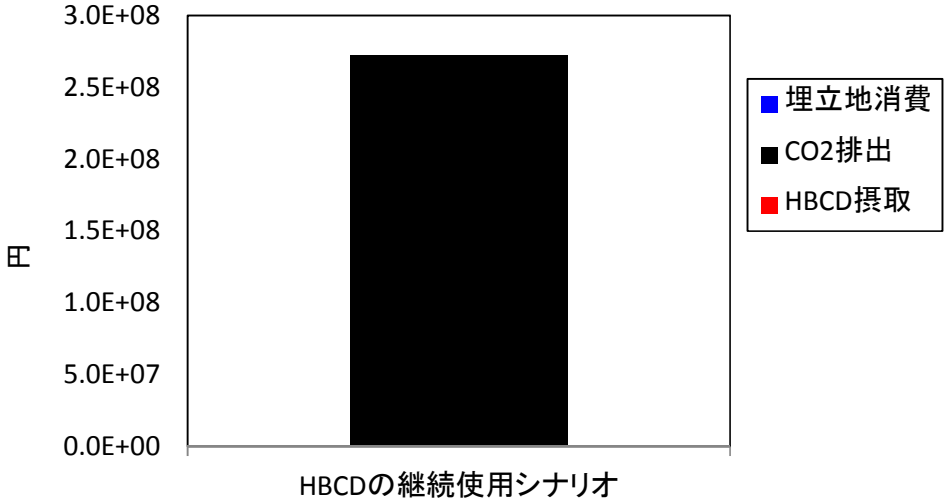


図 56　レファレンス・シナリオ（HBCD 継続使用）における被害評価結果

以上で見てきたように重み付けを利用した総合指標による評価には問題があるので、本研究では、複数の評価項目を統合的に扱うかわりに、各評価項目の相対値にて議論する。各シナリオにおける各評価項目のレファレンス・シナリオに対する変化を図 57 に示した。

HBCD 継続使用のレファレンス・シナリオに対して、代替化学物質に移行した場合は難燃剤の排出量や曝露量は増加ないしはほとんど変化がなかった。難燃剤の排出によるヒト健康リスク（曝

露マージンで評価）は、断熱材用途（XPS・EPS）では減少するが、繊維用途（カーテン）では増加することが示唆された（この結論は表 17 による）。CO_2 排出量や代替コストでは、同等の難燃性の確保に必要な代替物質の使用量は HBCD より増加するため、その増分が寄与し、レファレンス・シナリオに対していずれも増加する結果となった。他方、代替製品を導入した場合では、特にグラスウールと素材難燃糸の組み合わせで、すべての評価項目で改善が予測されており、リスクを含む環境負荷の低減につながることが示唆された。

以上に示した代替オプション間のリスクとライフサイクル評価の比較結果は、規制物質に対して代替物質を導入するだけではなく、代替製品にも目を向けて予測評価をおこなうことで、より大きなリスク低減が可能な場合があることを示した。化学物質の規制導入にあたっては、広い観点から代替オプションを検討することが必要である。

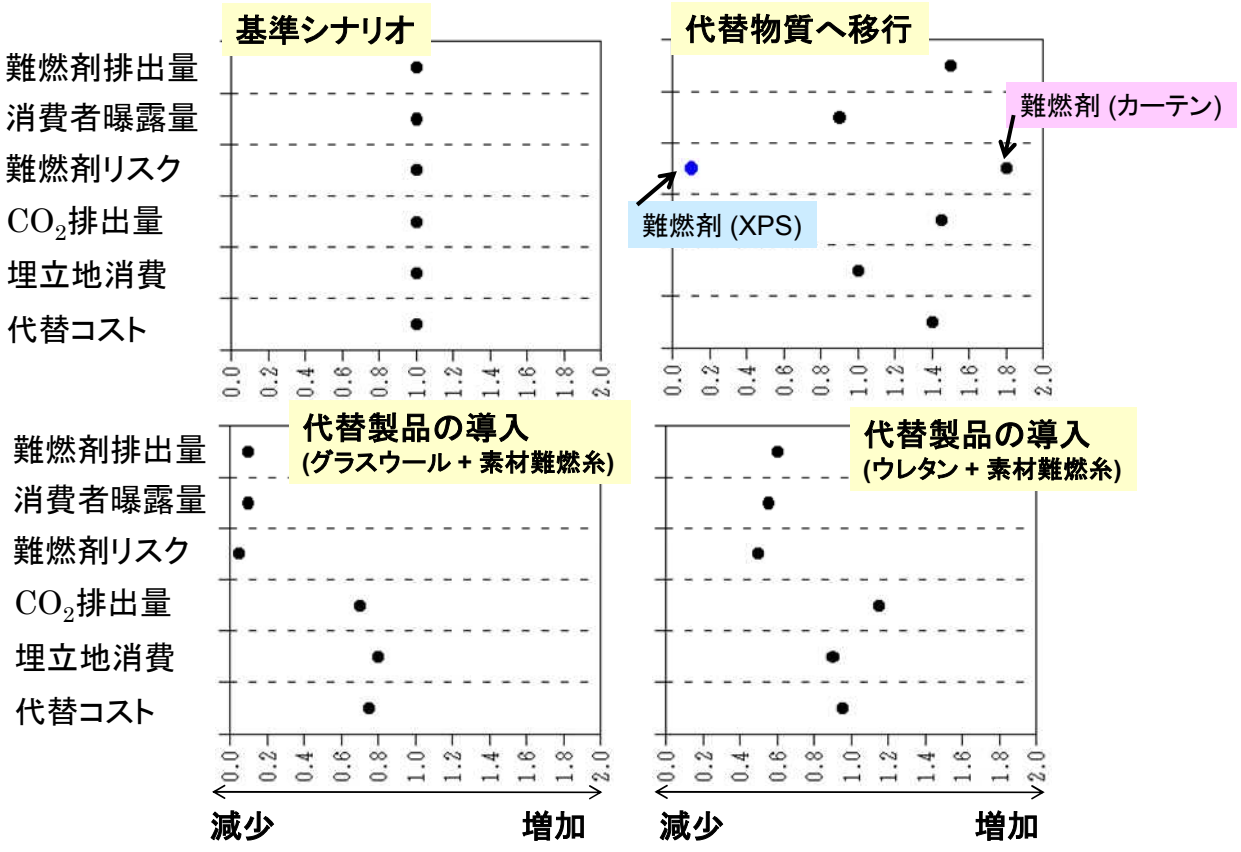


図57　各評価項目の基準シナリオに対する変化

レファレンス・シナリオ：HBCD を継続使用。

シナリオ 1：代替物質へ移行。

シナリオ2-1：代替製品の導入（HBCD含有製品をグラスウールと素材難燃糸で代替）。

シナリオ2-2：代替製品の導入（HBCD含有製品をポリウレタンフォームと素材難燃糸で代替）。

ⅳ．まとめと今後の課題

本研究ではマテリアルフロー解析を基盤とした全ライフサイクルを通した化学物質のリスク評価手法を臭素系難燃剤HBCDの事例研究として提示した。これにより、①対策すべきライフステージの明確化、②代替化学物質間における全ライフサイクルリスクの比較、および、③LCA（ライフサイクル評価）と連携した多様な環境評価項目の算出が可能となり、化学物質を代替する際に、事前に予測評価を行う手法を確立した。

HBCD事例検討では、代替動向を先取りして予測評価を実施し、用途と選択された代替物質によって、リスクの低減と増加の両方のケースが起こり得ることが推定された。このことは、事前のリスク評価なしに代替物質へ移行している現状に対して警鐘を鳴らすものである。

また、代替物質を利用する他の対応策として、HBCD使用断熱材の代わりにグラスウールやポリウレタンフォームを、繊維のHBCD難燃加工の代わりに素材難燃糸を利用する場合について、ヒト健康リスクと環境影響評価項目で比較した結果、全ての評価項目において代替物質を採用するよりも優れた代替オプションが存在することが示された。今後、行政や関連業界が化学物質の規制や規制対応について検討する際には、代替物質だけでなく代替製品や代替プロセスにも目を向けることでより効果的なリスク低減につながる可能性があることを指摘しておく。

一方、マテリアルフロー解析に基づく提示した手法における課題も明らかになった。評価に必要となる排出係数の信頼性、あるいは新規代替物質の有害性情報の整備や予測には大きな課題が残っている。

最後に本研究が対象としたHBCDに特有な状況について述べたい。HBCDは非常に高性能な難燃剤であり、規制が議論されている現時点ではそれを上回る性能を持つ物質は知られていない。このような高性能物質が規制された場合、いったん多様な代替物質への移行が起こると想定された。すなわち、多様な物質が少量ずつ環境中に排出される可能性があることを意味する。これは、一つの物質が大量に使われる場合に比べて、物性や毒性情報を整備しなければならない物質の数が増えるわけで、化学物質管理の面からは課題が大きいと言える。現時点では日本の発泡ポリスチレン断熱材業界ではまだ採用されていないが、本研究で候補とした代替物質より環境面でより優れた代替物質の開発が進められているとの情報もあり（臭素系ポリマー難燃剤：例えば、1,1'-(1-メチルエチリデン)ビス[3,5-ジブロモ-4-(2,3-ジブロモ-2-メチルプロポキシ)ベンゼン]）、今後、このような物質を軸に多様な代替物質が再統合に向かう可能性がある。この意味からは、代替の開始時期を少し遅らせることも一つの有効なオプションとなると考えられる。

５．本研究により得られた成果

（１）科学的意義

本研究は、これまで検討事例の少なかった化学物質のライフサイクルわたるリスク評価を、HBCDを対象として遂行するのみならず、対象化学物質と代替化合物や代替プロセスとの間のリスク比較によって、より適切なリスク低減施策立案に資する新たな考え方の提案を目指したものである。

具体的な科学的意義としては、化学物質が規制を受けた際の代替物質の探索と特定に至る手順を明らかにしたこと。そして、対象物質のマテリアルフロー解析に基づき、代替過程を考慮した汎用的な環境排出量の推定手法を構築・提示し、それらを用いたライフサイクルを通した曝露とリスク評価手法によって、リスク低減の方法を提案することができた点である。これにより、物性情報の少ない代替物質についても、対象物質のマテリアルフロー解析結果を下敷きにすることで、環境排出量と曝露量の予測が可能になり、将来予測と代替比較が可能となった。

また、毒性情報の質が異なる代替物質の間で、平等なリスク評価を行うための手順についても提案した。

HBCDと代替候補物質については、それらのマテリアルフローの経時推移予測を行った。その結果、代替物質の導入によって2020年にはその排出量の80%以上が削減されるが、長期寿命をもつ製品中に残存すること、代替物質はHBCDに比べてその使用量が多くなるため、HBCDと代替物質の総排出量は増加すると予測された。曝露やリスクでは用途によって増減が予想され、より良い代替オプションの選択には事前代替評価が必須であることを明らかにした。

（２）環境政策への貢献

＜行政が既に活用した成果＞

環境省大臣官房 廃棄物・リサイクル対策部 産業廃棄物課 適正処理・不法投棄対策室からの委託事業として、エックス都市研究所が開催する「平成23年度POPs廃棄物国際的動向等調査検討会」に益永が座長として参画した（2011年12月～2012年3月30日）。本検討会では農薬のエンドスルファンと難燃剤HBCDの日本における利用と廃棄について調査しており、本研究のHBCDマテリアルフロー解析の成果が利用された。

環境省 環境保健部 企画課 化学物質審査室からの請負調査として、みずほ情報総研株式会社が開催する「難分解性・高濃縮性化学物質に係る鳥類毒性検討会」に益永が委員として参画した（2011年12月～2012年3月30日）。本検討会ではマテリアルフロー解析に基づくHBCDの環境放出量の推定が検討され、本研究で行ったHBCDのマテリアルフローや環境排出の結果が検討の基礎情報として利用された（みずほ情報総研株式会社　平成23年度環境省請負業務報告書　平成23年度高濃縮性化学物質による生態系への影響対策検討業務報告書［2012年3月］）。

環境省 環境保健部 企画課 化学物質審査室からの請負調査として、みずほ情報総研株式会社が開催した「平成24年度ヘキサブロモシクロドデカンのリスク評価等検討会」に益永が委員とし参画した（2013年2月～2013年3月29日）。本研究の成果の一部が参照データ等として利用された（みずほ情報総研株式会社　平成24年度環境省請負業務報告書　平成24年度ヘキサブロモシクロドデカンのリスク評価等検討業務報告書［2013年3月］）。

HBCDも今後審議対象となると想定される環境省 中央環境審議会 環境保健部会における「残

留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に関連する審議や、経済産業省化学物質審議会審査部会における化審法で化学物質の安全性評価の審議など、本研究の担当者が関係している環境省、経済産業省、および地方自治体等の化学物質管理・リスク評価に関する諸委員会において、本研究の成果に基づいて審議の深化に貢献した。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

2013年5月の残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約第６回締約国会議（COP6）で、HBCDは同条約の附属書Ａ（廃絶）（ただし、建築用のビーズ法発泡ポリスチレンおよび押出発泡ポリスチレン用途は除外）に追加されることが決定された。本研究におけるHBCDの代替候補物質の探索結果や、HBCDと代替候補物質との排出量やリスクの比較結果は、我が国におけるHBCD規制施策の立案に対して有用な基礎情報となると期待される。

環境省 中央環境審議会 環境保健部会における「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」に関連した審議や、経済産業省化学物質審議会審査部会における「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」の運用に関する審議に資するよう、今後も上記HBCD事例検討結果、および本研究で開発した代替リスク評価手法は、研究成果の発信に務めたい。また、本研究参画者が関係している環境省、経済産業省、および地方自治体等の化学物質管理・リスク評価に関する諸委員会においても、本研究成果を利用して審議の深化に貢献したい。

本研究で得られた、リスク評価に用いた情報源やリスク評価ツールの利用方法に関する知見やリスク評価研究の成果は、環境科学会のシンポジウムや本学で主催する公開講座、ホームページなどから、広く情報発信を開始している。行政においても、多様な化学物質のリスク評価の場面での情報活用が期待される。

６．国際共同研究等の状況

欧州委員会（欧州連合の政策執行機関）の「特定の難燃剤の代替オプションに関する原型事例研究プロジェクト(ENFILO) (Life Cycle Assessment of Environment-Compatible Flame Retardants: Prototypical Case Study)」のワークショップ（2012年11月7～8日、Brussels, Belgium）に、本研究の代表者 益永茂樹が招待され、本研究プロジェクトの成果について“Environmental risk minimization method based on life cycle risk assessment and alternative assessment for HBCD in products”」と題する講演をすると共に、ENFIROの研究メンバーと情報交換を行った。

欧州連合の研究プロジェクト「特定の難燃剤の代替オプションに関する原型事例研究（ENFIRO）」の研究コーディネーター Pim Leonards博士（アムステルダム自由大学・上級研究員）や、国立環境研究所の滝上博士、および、産業技術総合研究所の恒見博士という難燃剤の環境影響研究における世界を代表する研究者を招聘して、国際ワークショップ「難燃剤とその代替物質のリスクに関するワークショップ」を企画・開催し（2013年3月21日、東京国際フォーラム）、最新の研究成果に関する情報交流を行った。

今後も、連携、交流、共同研究などについて検討する。

７．研究成果の発表状況

（１）誌上発表

＜論文（査読あり）＞

1) Managaki S, Hondo H, Yokoyama Y, Miyake Y, Kobayashi T, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compound,* Vol. 72, 1691-1694 (2010)
"Comparative study between life-cycle HBCD and CO_2 emissions for the risk trade-off analysis"
2) Miyake Y, Managaki S, Yokoyama Y, Nakai S, Kataoka T, Nagasawa E, Shimojima M, Masunaga S, Hondo H, Kobayashi T, Kameya T, Kimura A, Nakarai T, Oka Y, Otani H and Miyake A: *Organohalogen Compound* Vol. 72, 1613-1619 (2010)
"A comparative study of human health risks posed by a flame retarded curtain with hexabromocyclododecane (HBCD)"
3) Miyake Y, Tang L, Kobayashi T, Kameya T, Managaki S, Masunaga S, Fujimine Y, Horii Y and Amagai T: *Organohalogen Compounds* Vol. 73, 412-415 (2011).
"A Preliminary Study for Combustion of Hexabromocyclododecane (HBCD) and Its By-products (HBCD) and Its By-products"
4) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 73, 2063-2066 (2011)
"Substance Flow Analysis of HBCD, Considering the Switch to its Alternatives"
5) Managaki S, Enomoto I, Masunaga S: *Journal of Environmental Monitoring* 14[3] 901- 907 (2012) DOI: 10.1039/c2em10621c
"Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment"
6) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Nakarai T, Miyake A, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 74, 1510-1512 (2012)
"Exposure of HBCD and its alternative flame retardants based on substance flow analysis"
7) Oh JK, Kotani K, Managaki S, Masunaga S: *Organohalogen Compounds* Vol. 74, 596-599 (2012)
"Profile for hexabromocyclododecane and its degradation product in river sediment, Japan and Korea"
8) 上田裕之、小林剛、亀屋隆志、高橋ゆかり：環境情報科学論文集, Vol. 26, 79-82 (2012)
「多様な有機化合物の気相を経由した油脂および脂肪性食品への移行経路の重要性のスクリーニング評価」

＜その他誌上発表（査読なし）＞

1) 真名垣聡：水環境学会誌, 33(5), pp.138-141 (2010)
「臭素系難燃剤HBCDのライフサイクルを考慮した水環境中への排出経路」
2) 井上知也, 真名垣聡, 益永茂樹：ケミカルエンジニアリング, 55(6), pp.8-13 (2010)
「化学物質ベネフィットの定量　～臭素系難燃剤の火災リスクとヒト健康リスク」
3) 小林剛： 環境科学会誌, 23(6), pp.480-483, (2010)
「化学物質のリスク情報基盤と多様なリスク評価の新展開」（環境科学会シンポジウム報告）
4) 三宅淳巳：「難燃剤の最適処方と燃焼試験」, 技術情報協会, p. 531-540 (2011)
「難燃化プラスチックの熱分解影響評価」(第5章7節; 分担執筆)

5) 真名垣聡、小谷健輔、益永茂樹：「難燃剤の最適処方と燃焼試験」, 技術情報協会, p. 541-558 (2011)
「環境リスクから見た臭素系難燃剤とリン系難燃剤」(第5章7節; 分担執筆)
6) 益永茂樹、小林剛：環境科学会誌, 25(6), 456-458 (2012).
「環境科学会シンポジウム2012　６．化学物質のライフサイクルを通じたリスク評価の最新研究」

（２）口頭発表（学会等）

1) Miyake Y., Managaki S., Yokoyama Y., Nakai S., Kataoka T., Nagasawa E., Shimojima M., Masunaga S., Hondo H., Kobayashi T., Kameya T., Kimura A., Nakarai T., Oka Y., Otani H. and Miyake A: BFR2010, Kyoto, Japan (Apr. 2010)
"Preliminary health risk assessment for hexabromocyclododecane (HBCD) in a flame retarded curtain in Japan"
2) Inoue T., Managaki S., Masunaga S.: BFR2010, Kyoto, Japan (Apr. 2010)
"Socio-economic analysis of restriction of brominated flame retardant HBCD use"
3) Managaki S., Yokoyama Y., Hondo H., Masunaga S.: SETAC Asia/Pacific Annual Meeting 2010, Guangzhou, China, pp.476-477 (June 2010)
"Analysis of brominated flame retardants from a life-cycle perspective"
4) 益永茂樹，真名垣聡，本藤祐樹，横山泰一：環境科学会2010年会，東洋大学，pp.130-131 (2010年9月)（招待講演）
「化学物質のライフサイクルに亘るリスク評価の試み」
5) 酒井実，畠山周作，山田尚弘，小林剛，亀屋隆志，三宅祐一：環境科学会2010年会，東洋大学，pp.22（2010年9月）
「環境中に排出される多様な化学物質の高懸念曝露シナリオのスクリーニング手法」
6) Miyake Y., Managaki S., Yokoyama Y., Nakai S., Kataoka T., Nagasawa E., Shimojima M., Masunaga S., Hondo H., Kobayashi T., Kameya T., Kimura A., Nakarai T., Oka Y., Otani H. and Miyake A.: Dioxin 2010, San Antonio, U.S.A. (September 2010)
"A comparative study of human health risks posed by a flame retarded curtain with hexabromocyclododecane (HBCD)"
7) Managaki S., Hondo H., Yokoyama Y., Miyake Y., Kobayashi K., Miyake A., Masunaga S.: Dioxin 2010, San Antonio, U.S.A. (September 2010)
"Comparative study between life-cycle HBCD and CO_2 emissions for the risk trade-off analysis"
8) 小谷健輔, 益永茂樹: 日本リスク研究学会第23回年次大会講演論文集, Vol. 23, pp.313-318（2010年11月）
「臭素系難燃剤とリン系難燃剤のリスク比較の予備的検討」
9) Inoue T., Managaki S., Masunaga S.: Ecobalance 2010, Tokyo, Japan, pp.9-12 (November 2010)
"Comparison of social cost between brominated flame retardant HBCD and its alternatives"
10) Managaki S., Yokoyama Y., Masunaga S., Miyake Y., Kobayashi T, Miyake A., Hondo H.: Ecobalance 2010, Tokyo, Japan, pp.493-496 (November 2010)

"Risk trade-offs between brominated flame retardants and GHG emissions from life cycle perspective; Toward sustainable chemicals assessment"

11) 小林剛, 山田尚弘, 酒井実, 三宅祐一, 亀屋隆志, 藤江幸一：第45回日本水環境学会年会講演集, pp. 638 (2011年3月)
「土壌環境に排出された化学物質の人への高懸念曝露シナリオのスクリーニング手法」

12) Nakarai T., Yoshino S., Nishimaru I., Kutsumi M., Miyake A.: 7th Global Congress on Process Safety (GCPS 2011), Chicago, U.S.A. (March 2011)
"Accident/incident scenarios based on life stages across the complete chemical/product life cycle"

13) Yoshino S, Nishimaru I, Kutsumi M, Miyake A: Proceedings of Global Conference on Process Safety (GCPS 2011) (March 13-16, 2011, Chicago, USA)
"Accident/Incident Scenarios based on Life Stages across the Complete Chemical/Product Life Cycle"

14) 三宅祐一，唐亮，小林剛，亀屋隆志，真名垣聡，益永茂樹，藤峰慶徳，堀井勇一，雨谷敬史：第52回大気環境学会年会，p. 525,（2011年9月、長崎）
「臭素系難燃剤HBCDの焼却による臭素化多環芳香族炭化水素類の生成調査」

15) 真名垣聡, 小谷健輔, 小林剛, 本藤祐樹, 半井豊明, 三宅淳巳, 益永茂樹：日本リスク研究学会第24回年次大会, p. 65-67 (2011年11月、静岡)
「サブスタンスフロー解析に基づく臭素系難燃剤HBCDの曝露解析」

16) 上田裕之, 小林剛, 山田尚弘, 高橋ゆかり：日本リスク研究学会第24回年次大会, p. 247-250 (2011年11月、静岡)
「放射性セシウムを例とした土壌汚染由来の曝露シナリオとリスク評価のための要点整理」

17) 真名垣聡，小林剛，三宅祐一，本藤祐樹，三宅淳巳，益永茂樹：平成23年度室内環境学会学術大会，p. 224-225（2011年12月、静岡）
「消費者製品中にストックされた臭素系難燃剤HBCDの排出および曝露分析」

18) Kotani K, Managaki S and Masunaga S: Society of Risk Analysis 2011 Annual Meeting, p. 129 (December 2011, Charleston, U.S.A.)
"A study on alternative risk assessment scheme of frame retardants"

19) Managaki S, Kotani K, Hondo H, Kobayashi T, Miyake A and Masunaga S: Society of Risk Analysis 2011 Annual Meeting, p. 139 (December 2011, Charleston, U.S.A.)
"Substance flow based risk assessment from a Life-Cycle Perspective for HBCD in Japan"

20) 上田裕之、小林剛、山田尚弘、酒井実、高橋ゆかり、亀屋隆志：第18回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会（2012）要旨集 p. 362-367 (2012.6.14-15; 埼玉会館)
「土壌汚染に関わる主要な暴露経路と評価手法の整理」

21) Nakarai T, Yoshino S, Managaki S, Masunaga S, Miyake A: PSAM11 ESREL 2012, Proceedings of Meeting p. 4701-4710 (25-29 June 2012, Helsinki, Finland)
"Physical Hazards Comparison Based on Flammable Gas Release for Two Kinds of Polystyrene Foams"

22) Oh JK, Managaki S, Masunaga S: Water and Environment Technology Conference 2012 (WET2012) Program and Abstracts, p. 25 (2012.6.29-30; The University of Tokyo)
"Study on environmental behavior of HBCD and its degradation products in river sediment, Japan"

23) 呉正根, 小谷健輔, 真名垣聡, 益永茂樹 : 第２１回環境化学討論会（2012）要旨集(CD版) p. 340-341 (2012.7.11～13；愛媛県県民文化会館)
「河川底質におけるHBCDとその分解産物の分布」
24) 真名垣聡：第２１回環境化学討論会　ランチョンセミナー（2012）（2012.7.12; 愛媛県県民文化会館）
「環境規制による動的変化を考慮した臭素系難燃剤HBCDの環境排出予測」
25) Managaki S, Kobayashi T, Hondo H, Nakarai T, Miyake A, Masunaga S: 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2012) (2012.8.26-31; Cairns, Australia)
"Exposure of HBCD and its alternative flame retardants based on substance flow analysis"
26) Oh JK, Kotani K, Managaki S, Masunaga S: 32nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2012) (2012.8.26-31; Cairns, Australia)
"Profile for hexabromocyclododecane and its degradation product in river sediment, Japan and Korea"
27) 呉正根、真名垣聡、益永茂樹：環境科学会2012年会要旨集 p. 75（2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「日本における河川底質中HBCDの環境動態」
28) 小谷健輔、真名垣聡、益永茂樹：環境科学会2012年会要旨集 p. 81 （2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「有機リン系難燃剤の有害性予測モデルの開発とリスクトレードオフ解析への適用」［学会最優秀発表賞］
29) 吉野悟、半井豊明、西丸郁也、三宅淳巳：環境科学会2012年会要旨集 p. 152-153（2012年9月14日, 横浜国立大学）
「フィジカル曝露シナリオに基づくHBCD含有プラスチックのハザード解析」
30) 小林剛、酒井実、上田裕之、亀屋隆志、三宅祐一：環境科学会2012年会要旨集 p. 154-155（2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「リスク評価のための多様な暴露シナリオの評価」
31) 益永茂樹、本藤祐樹、真名垣聡：環境科学会2012年会要旨集 p. 150-151（2012.9.13-14; 横浜国立大学）
「製品中HBCDのライフサイクル評価と代替比較に基づく環境リスク低減」
32) Masunaga S: ENFIRO 2nd Workshop (2012.11.7-8, Brussels, Belgium)
"Environmental risk minimization method based on life cycle risk assessment and alternative assessment for HBCD in products"（招待講演）
33) 小谷健輔、益永茂樹：日本リスク研究学会第25回年次大会講演論文集 p.134-138 (2012.11.9-11; 滋賀大学彦根キャンパス)
「定量的健康リスク評価のための有機リン化合物のQSARモデルの開発」
34) 真名垣聡、小谷健輔、小林剛、本藤祐樹、半井豊明、三宅淳巳、益永茂樹：日本リスク研究学会第25回年次大会講演論文集 p. 292-296 (2012.11.9-11; 滋賀大学彦根キャンパス)
「製品中HBCDのライフサイクル評価：物質代替を考慮した環境リスク低減への枠組み」
35) 真名垣聡、益永茂樹、小林剛、半井豊明、三宅淳巳、本藤祐樹：第8回日本LCA 学会研究発表会（2013.3.6-8;立命館大学びわこ・くさつキャンパス）

「代替比較に基づく難燃剤含有製品の規制影響分析」

36) 益永茂樹：「難燃剤とその代替物質のリスク」に関するワークショップ（2013.3.21、東京国際フォーラム）
「製品中HBCDのライフサイクル評価と代替比較に基づく環境リスク低減手法」

（３）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（４）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

1) 環境科学会2010年会 企画シンポジウム「化学物質のリスク情報基盤と多様なリスク評価の新展開」（2010年9月16日、東洋大学、観客約40名）
2) 平成22年度横浜国立大学公開講座「化学物質リスク評価を考えるー化審法リスク評価ガイダンスー」（2010年10月8日～11月19日、全5回、東京国際フォーラム、観客のべ約250名）（製品評価技術基盤機構と協力して実施し、本研究の成果の講演や、とりまとめたテクニカルガイダンスを活用した演習を実施した。）
3) 平成23年度横浜国立大学公開講座「化学物質のリスク評価を考える －化学物質のリスク評価の動向とリスク情報活用・コミュニケーションー」全３回（東京国際フォーラム、観客のべ約120人）
①2011年11月11日　化学物質のリスク評価・管理概論、化学物質のリスクコミュニケーション概論
②2011年11月22日　化学物質の健康リスク評価・管理の実践
③2011年12月 6日　化学物質のフィジカルリスク評価・管理の実践
4) 環境科学会2012年会　シンポジウムー６「化学物質のライフサイクルを通じたリスク評価の最新研究」（2012年9月14日、横浜国立大学、観客約50名）
5)「難燃剤とその代替物質のリスク」に関するワークショップ（国際ワークショップ）（2013年3月21日、東京国際フォーラム、観客72名）
欧州連合の研究プロジェクト「特定の臭素化難燃剤の代替オプション事例研究（ENFIRO）」の代表Pim Leonards博士を招きENFIROの成果について講演をいただくと共に、本研究プロジェクトの成果を一般向けに広報した。

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（６）その他

1) 環境科学会2012年会 最優秀発表賞（ポスドク・博士課程の部）を横浜国立大学 環境情報学府 博士課程後期２年 小谷健輔が受賞（2012年9月13日）（本研究成果の一部をポスター発表した「有機リン系難燃剤の有害性予測モデルの開発とリスクトレードオフ解析への適用」に対して）
2) 本研究の研究成果を発信するためのホームページを作成、公開し、情報発信を行っている。

このホームページの内容は、研究終了後も、大学の校費や、関連する新たな研究プロジェクトの資金も活用して、更新、情報発信を続ける予定である。

ホームページのトップ画面を図58に示す。（http://www.environmental-risk.jp/hbcd/index.html）

図58　本研究プロジェクトのホームページ

８．引用文献

1) Ayres, R. U. and Ayres, L. W. ed.: A handbook of industrial ecology, Edward Elgar Publishing (2002).

2) 森口祐一：環境科学会誌, 18(4), 411-418 (2005)
「人間活動と環境をめぐる物質フローのシステム的把握」

3) Morf, L. S., Buser, A. M., Taverna, R. B, Bader, H.-P.: CHIMA, 62(5), 424-431 (2008)
"Dynamic Substance Flow Analysis as a Valuable Risk Evaluation Tool"

4) 山口治子, 恒見清考, 東海明宏:環境科学会誌, 19, 291-307 (2006).
「生産から廃棄までの動的サブスタンスフロー分析を用いたDecaBDEの環境排出量推定」

5) Swedosj Chemicals Agency: Risk assessment Hexabromocyclododecane, Final Draft (October 2007)
http://www.bsef-japan.com/index/files/HBCD%20Final%20RA.pdf（2012 年 3 月 23 日時点）

6) 横浜国立大学:「事業者の化学物質リスク自主管理の情報基盤」成果報告書 (2010)

7) 国土交通省:「平成17年度建設副産物実態調査結果」
http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/fukusanbutsu/jittaichousa/index01.htm

8) 環境省「廃棄物処理に関する統計・状況」
http://www.env.go.jp/recycle/waste/wastetoukei_index.html（2012年3月23日時点）

9) 浅利美鈴、酒井伸一：第14回環境化学討論会，p 564-565 (2008)
「臭素系難燃剤の熱操作過程における分解挙動」

10) 経済産業省「繊維製品3Rシステム検討会報告書」p. 3.

11) 中小企業基盤整備機構「繊維製品3R関連調査事業報告書」, p. 17.

12) Babrankas V., Levis, B. C., Gann, R. G.: NIST Special Publication 827 (1991)
"Toxic Potency Measurement for Fire Hazard Analysis"

13) Miyake, A., Nakarai, T., Kimura, A., Oka, Y.: 6th Global Congress on Process Safety (GCPS2010) (2010)
"Lifecycle Physical Hazards of Polystyrene Foam Board"

14) Nakarai, T., Yoshino, S., Nishimaru, I., Kutsumi, M., Miyake, A.: 7th Global Congress on Process Safety (GCPS2011) (2011)
"Accident/Incident Scenarios based on Life Stages across the Complete Chemical/Product Lifecycle"

15) Aracil, I., Font, R., Conesa, J. A.: J Anal Appl Pyrolysis, 74, 465-78 (2005)
"Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride"

16) Heeb, N. V., Schweizer, W. B., Mattrel, P., Haag, R., Gerecke, A. C., Schmid, P., Zennegg, M., Vonmont, H.: Chemosphere 73, 1201-1210 (2008).
"Regio- and stereoselective isomerization of hexabromocyclododecanes (HBCDs): Kinetics and mechanism of γ- to α-HBCD isomerizationm"

17) 環境省「化学物質環境実態調査－化学物質と環境」
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html（2012年3月23日時点）

18) Managaki S., Enomoto I. and Masunaga S.: Journal of Environmental Monitoring, 14[3] 901- 907 (2012)
"Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment"

19) BSEF (2008) 第一種監視化学物質「HBCD」の用途と毒性テストの結果.

http://www.bsef-japan.com/index/files/20080303-HBCD.pdf（2013年5月時点）
20) ヘキサブロモシクロドデカンのコイにおける濃縮度試験報告書.
21) 平成22年度薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会資料.
22) 平成22年度薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会資料.
23) Kajiwara N., Sueoka M., Ohiwa T. and Takigami H.: Chemosphere 74, 1485-1489 (2009)
“Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles”
24) 経済産業省 (2008) 平成19年度環境対応技術開発等（第一種特定化学物質含有製品等の安全性調査）
25) Becher K. Janak, et al: Environ. Sci. Technol. 39, 281A-287A (2005)
"Hexabromocyclododecane challenges scientists and regulators"
26) Law, R. J., Tronczynski J., de Wit, C. A.: Chemosphere, 64, 187-208 (2006)
"Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment"
27) Kajiwara, N., et al.: Chemosphere, 74, 1485 (2009)
“Determination of flame-retardant hexabromocyclododecane diastereomers in textiles”
28) Köppen, R., et al.: Chemosphere, 71, 656-662 (2008).
“On the thermally induced isomerisation of hexabromocyclododecane stereoisomers”
29) Miller Lee J., et al.: Bull. Environ. Contam. Toxicol, 41, 469-474 (1988)
"Volatile halocarbons in butter: elevated tetrachloroethylene levels in samples obtained in close proximity to dry-cleaning establishments"
30) Entz Richard C., et al.: Food Additives & Contaminants, 5(3), 267-276 (1988)
"Residues of volatile halocarbons in margarines"
31) Stefan Vieths, et al.: Z Lebensm Unters Forsch, 186, 393-397 (1988)
"Contamination of foodstuffs by emissions from dry-cleaning units"
32) Reinhard K., et al.: Zentralblatt fuer Hygiene und Umweltmedizin, 189(2), 111-116 (1989)
"Concentrations of tetrachloroethylene in indoor air and food in apartments in the vicinity of dry-cleaning shops"
33) Loechner F.: Fischerei- und Flussbiologie, 30, 227-233 (1978)
"Perchloroethylene in the environment. Muenchener Beitraege zur Abwasser"
34) Miyahara, M. et al.: J. Agric. Food Chem. 43, 320-326 (1995)
"Volatile Halogenated Hydrocarbons in Foods"

Environmental Risk Minimization Method Based on Lifecycle Risk Assessment and Alternative Assessment for Persistent Organic Pollutant, such as HBCD, in Products

Principal Investigator: Shigeki MASUNAGA
Institution: Yokohama National University
Graduate School of Environment and Information Sciences
79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501 Japan
Tel: +81-45-339-4352 / Fax: +81-45-339-4373
E-mail: masunaga@ynu.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Hexabromocyclododecane (HBCD), Alternative chemical, Life cycle risk, Comparative risk assessment, Material flow analysis.

In order to minimize environmental risk and to select better a chemical among alternatives, grasping various risks all through the life stages is very important. In this research project, we developed a material flow based comparative assessment method by studying on a brominated flame retardant, hexabromocyclododecane (HBCD) as a case. Following three topics were studied;

1) Emission inventory analysis from a life cycle perspective
2) Quantitative assessment of life cycle exposure
3) Risk minimization method based on the alternatives assessment approach

First, we constructed a material flow of HBCD in Japan through its life cycle. By adopting emission factors, environmental emissions of HBCD were estimated for every life stage. In cases of no available data (e.g., emissions from waste incineration process and accidental fire), experimental studies were conducted to supplement missing emission factors. Then potential alternative flame retardants (FRs) were investigated and five alternatives were identified for the major HBCD use categories, namely expanded polystyrene (EPS) and extruded polystyrene (XPS) insulation foams, curtains and car fabrics. Environmental emissions, human exposures, and exposure risks were estimated for those alternatives and compared with those for HBCD. The results showed that considerable amount of HBCD would be stocked as consumer products (26,000 ton in 2020) due to the long life in spite of the introduction of alternatives and indicated that the products containing HBCD would be potential emission sources for a long time. The results also indicated that replacement of HBCD would significantly reduce FR emission from polystyrene foams, while it would slightly increase FR emission from curtains.

As a next step, we compared products containing HBCD with those products that had similar function but did not contain HBCD. Products selected were glass wool and urethane foam as thermal insulating material and flame retardant yarn as a material of textile. Comparisons in FR emssion, CO_2 emission, landfill space demand for disposal, and cost indicated that some alternative products have better prospects of reducing enviromental impact than chemical alternatives.

This study showed that the comparative life-cycle assessment of alternative options in both risk and other environmental impacts, although it still had significant uncertainties, would provide useful information for selecting a better option among possible alternatives.

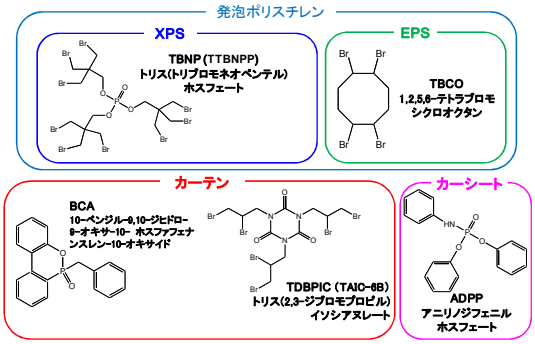
C-1003　　HBCD等の製品中残留性化学物質のライフサイクル評価と代替比較に基づくリスク低減手法

横浜国立大学 大学院環境情報研究院　益永茂樹・三宅淳巳・本藤祐樹・小林剛

目的: ストックホルム条約で廃絶候補となっている臭素系難燃剤 ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)を研究事例として、代替オプション(物質／プロセス／製品)を探索し、次いで代替によるリスクや環境影響の事前変化予測を行うことで、化学物質の使用に伴うリスクを低減する最良のオプションの選択手法を提示する。

HBCDのマテリアルフロー解析(日本・2000年)

代替物質・製品の探索

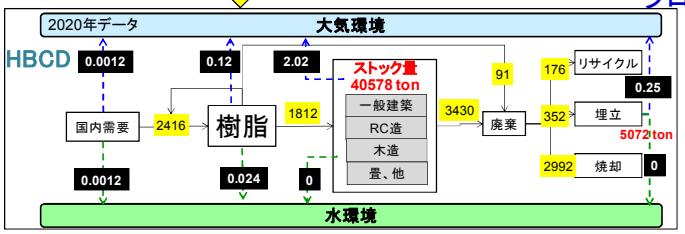


HBCDの代替物質(4用途に5物質)と代替製品3種を抽出できた

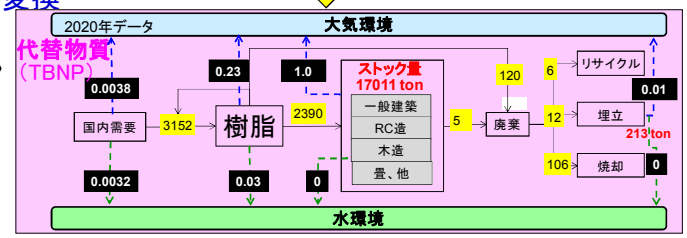
排出係数の収集と実験による取得

同等性能で代替物質のフローに変換

代替オプションの情報



HBCD含有断熱材からのライフサイクルHBCD排出量



代替物質/製品のマテリアルフローと環境排出量

シミュレーションモデルの利用と検証

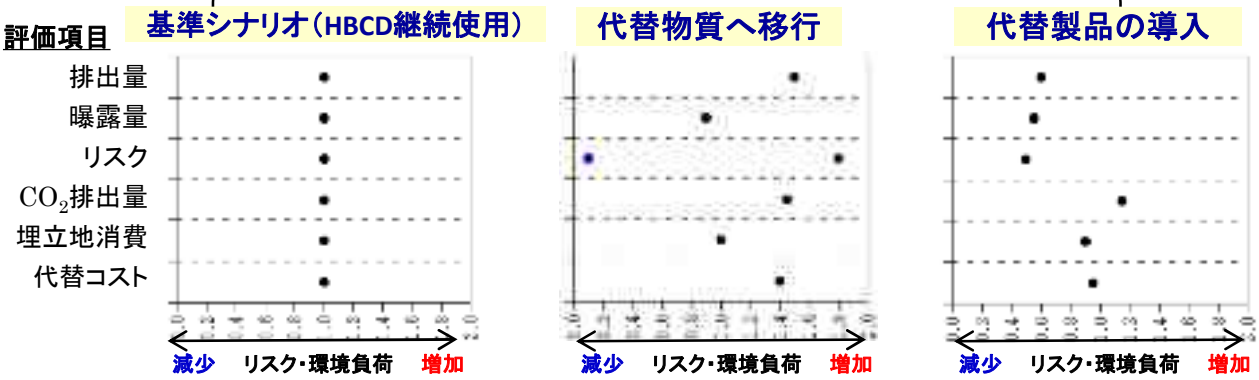
環境媒体中濃度

主要な曝露シナリオ選択手法

曝露量

毒性情報の異なる化学物質間で平等な評価手法

リスク評価・ライフサイクル評価



結果: マテリアルフローを基盤とすることで、対象物質が代替された際のリスクや環境影響の増減予測が比較的容易に可能になることを具体例で示すことができた。HBCDの代替候補物質の採用は、用途によりリスクが増加する場合と減少する場合があった。代替製品の中には全ての環境影響を減らせる物の存在が示唆された。