

# 環境中濃度等推計モデルの適用が難しい物質の暴露評価手法に関する考察

製品評価技術基盤機構 化学物質管理センター ○桑 詩野, 山田 亜矢, 宮坂 宜孝, 玉造 晃弘, 村田 麻里子, 澤田 光博

リスク評価に用いる暴露評価手法の多くは、単一構造の低分子有機化合物を想定して作られている。しかし、市場で流通している化合物の中にはその条件に当てはまらないものもある。このため、環境中濃度等推計モデルを用いた暴露評価においてもこれらの物質については、特有の手法を考慮することが必要となる。

- ①一般的な環境中濃度等推計モデルを用いた暴露評価を行うことが難しい物質を調査した。
- ②①で調査した物質より、弱酸・弱塩基について検討が必要となる事項を洗い出し、暴露評価方法の方向性を検討した。

## ①環境中濃度等推計モデルを用いた暴露評価を行うことが難しい物質

## ②弱酸・弱塩基

・環境中pHにおいて、イオンおよび非解離状態の分子として存在する  
 ・非解離状態であれば低分子有機化合物と同様の暴露評価手法にて評価できる

### ■モデルによる環境中濃度推計

#### 方法1：一般的なモデルを用いる

(イオンと非解離状態分子の存在割合とイオンの環境中動態特性を考慮し、物理化学的性状パラメータを補正)

#### 大気中ガス態に関する補正

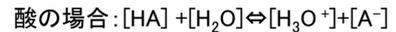
大気中にイオンは、ガス態としては存在しないと仮定し、補正する。

例：ヘンリー係数  $HENRY = \alpha_n \times HENRY_n$   
 $\alpha_n$ : 非解離状態の分子の存在割合  
 $HENRY_n$ : 非解離状態の分子のヘンリー係数

#### ユンゲ式\*の補正

デフォルトとして、全量粒子吸着態であることを仮定する方法もある。

\*ユンゲ式: 浮遊粒子に吸着する物質の割合を計算する数式



「非解離状態の分子」 「イオン」

$$\alpha_n = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pKa)}}$$

$\alpha_n$ : 非解離状態の分子の存在割合  
 $\alpha_A$ : イオンの存在割合  
 pH: 環境中pH, pKa: 酸解離定数



**Koc(有機炭素補正土壌吸着係数)の補正**

- 有機物は多くの場合マイナス電荷であり、アニオンは吸着しにくいことも可能。
- アニオン、カチオン、双性イオンについて、pKaとKowを用いた推計方法が開発された事例もある。

**水溶解度の補正**

水溶解度は高い。

$$WS = \frac{WS_n}{\alpha_n}$$

$\alpha_n$ : 非解離状態の分子の存在割合  
 $WS_n$ : 非解離状態の分子の水溶解度

**分解**

多くの場合、環境中pHにて、試験がされるので、イオンと非解離状態の分子をわけずにそのまま用いる。

**生物濃縮の補正**

植物: イオントラップにより非解離状態の分子よりも濃縮されやすい場合があるため、簡易的な補正はしにくい。  
 家畜: イオンは生体濃縮しづらく、非解離状態の分子の計算結果をワーストケースと考えることができる。  
 魚類: イオンのBCF推計方法が開発された事例もある。

**Kow(1-オクタノールと水との分配係数)の補正**

- 非解離状態の分子の分配係数はイオンの分配係数の100倍以上と考えられる。
- 分子の存在割合により、イオン分を無視することも可能。

### 方法2：特殊なモデルを用いる

(イオン及び非解離状態の分子の環境中動態を個別に推計できるモデルを用いる)

#### Franco and Trapp (2010)によるイオンの動態を推計するモデル(MAMI)の解析結果

- 特徴:**
- マルチメディアモデル: 大気、土壌(自然、農地、その他)、淡水とその底質、海水とその底質
  - 基本的な条件はSimpleboxモデルと同様
- 従来のモデルとの違い:**
- イオンの媒体間分配を考慮できる。
  - 大気中の水分(雲や湿性エアロゾルを考慮)への分配を考慮できる。

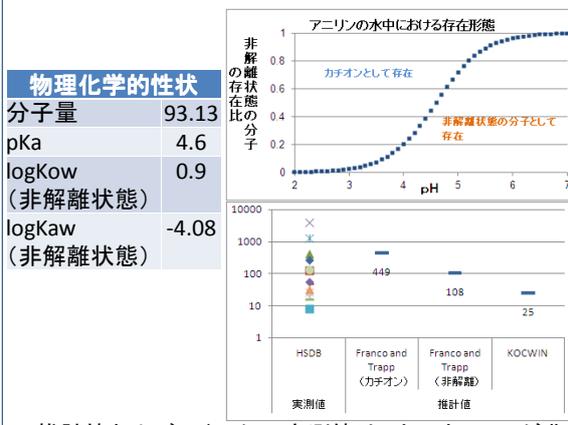
**酸である2,4D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)の計算結果:**

- 大気中濃度計算結果は、従来のモデルの計算結果と大きく違う。
- 原因は大気中の水分を考察したことにあるとされている。

**塩基であるアニリン及びTMP(リン酸トリメチル)を用いた計算結果:**

- 土壌濃度計算結果は、従来のモデルの計算結果と大きく違う。
- 原因は土壌中でのイオンに対して特有のKocによる計算を行ったことにあるとされている。

#### 課題2のケーススタディ: アニリン(弱塩基物質)のKoc



- 推計値およびいくつかの実測値は、カチオンKocが非解離状態の分子Kocよりも大きいことを示している。
- Kocの実測値は、土壌の種類などによるバラつきが非常に大きい。

### ■環境中濃度等推計モデルへの適用方針の検討と課題

「方法1: 一般的なモデルを用いる」は、入力パラメータの補正さえ行えば多くのモデルに簡易的に適用できる手法であり、初期段階の暴露評価に用いる方法として有効と考えられる。

この手法を適用するため、以下の課題が残されている。

- 課題1: 大気中のイオンの動態: 粒子吸着態および大気中水分への溶存態の扱い**
- 課題2: Kocの補正方法: 実測値の扱いおよび推計方法**
- 課題3: 生体内濃度の推計方法: 植物と家畜中濃度の計算方法、魚類についてのBCF推計方法**

表 環境中濃度等推計モデルを用いた暴露評価を行うことが難しい物質群のリスク評価での扱い

物質群	リスク評価(有害性評価・暴露評価)での扱い		
	EUSES*, USES( ECB, ECHA, RIVM)	RAIDAR** (Canada)	その他(EPA PMN, ECETOC, Canada チャレンジ)
弱酸・弱塩基	ユンゲ式***は適用しない, pKaでlogKowとヘンリー係数を補正, STP(Sewage Treatment Plant)除去率を無視.	pKaを用いた簡易的手法.	・それぞれのイオンについて評価. (EPA) ・解離性の無機物質には「無機物質」の手法、それ以外には「有機物質」の手法を適用. (Canada)
強酸・強塩基	ユンゲ式***は適用しない, ヘンリー係数とKpはデフォルト値.	適用は推奨しない.	・イオン対で評価. (EPA) ・解離性の無機物質には「無機物質」の手法、それ以外には「有機物質」の手法を適用. (Canada)
無機化合物	非生物分解の情報, 固相/水分配係数, 水/生物相分配係数を使う, STP除去率を無視.		
金属化合物 (無機・有機)	ユンゲ式***は適用しない, 水溶解度とlogKowは使わない, 蒸気圧とヘンリー係数はデフォルト値, 測定値のKp.	適用は推奨しない.	・added risk approachとmetalloregion concept. (ECETOC) ・解離性の無機物質には「無機物質」の手法, 有機金属には「有機金属」の手法を適用. (Canada)
高分子化合物		適用は推奨しない.	・商業製品に使われるポリマーの単位で評価. (EPA) ・「ポリマー」の手法を適用. (Canada)
界面活性作用のある物質	ユンゲ式***は適用しない, ヘンリー係数とKpはデフォルト, STP除去率は無視.	水溶解度と蒸気圧データの信頼性があれば適用.	
構造不定物質 (UVCBs)	石油物質にはHBM(Hydrocarbon Block Method).	代表とする1つの物質として扱う, 独立した物質の混合物とする, ワーストケース物質のいずれかに限り適用.	・「UVCBs」の手法を適用. (Canada)
混合物			・識別できるwt%の高い物質で評価. (EPA)
反応性の高い物質 (不安定な物質)		親化合物は適用が不適切, 分解生成物への適用には考察が必要.	・原則は親化合物での評価だが, 分解生成物がある場合には両方で評価. (ECETOC) ・生分解, 光分解及び酸化において, DT50<1hのとき分解生成物, 1h<DT50<14dのとき分解生成物と親化合物, DT50>14dのとき親化合物で評価. (EPA)

\*EUSES(The **E**uropean **U**nion **S**ystem for the **E**valuation of **S**ubstances) : USES (**U**niform **S**ubstance **E**valuation **S**ystem) を基礎として, EUで改良されたリスク評価用のフガシティーモデル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.

\*\*RAIDAR(**R**isk **A**ssessment, **i**Dentification **A**nd **R**anking) : カナダでスクリーニングレベルのリスク評価に用いているマルチメディアモデルの一つで, フガシティーモデルLevel II型(平衡・定常・移流あり)とIII型.

\*\*\*ユンゲ式: 浮遊粒子に吸着する物質の割合を計算する数式