

Table6. Distribution and excretion of PFCAs 24hours after oral administration (p.o. dose: 3.13 nmol/g-mice-b.w.)

		PFPeA (C5)	PFHxA (C6)	PFHpA (C7)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFDA (C10)	PFUnDA (C11)	PFDODA (C12)	PFTiDA (C13)	PFTeDA (C14)	
Male (N=9)												
Average body weight of mice (SD) g-mice-b.w.												24.3 (1.6)
Average of administrated dose (SD) nmol												77.1 (5.0)
												100%
Blood ^a (SD)	nmol	<0.32 -	<0.32 -	<0.32 -	21(5.9) 27.0%	24(3.8) 30.8%	19(3.0) 24.7%	11(2.0) 14.2%	5.5(1.4) 7.1%	3.9(1.3) 5.0%	2.6(1.1) 3.3%	
Liver (SD)	nmol	<0.36 -	<0.36 -	<0.36 -	30(2.9) 39.3%	54(7.1) 70.2%	63(11.8) 81.8%	69(10.0) 90.1%	55(10.4) 71.1%	51(9.7) 66.5%	35(7.6) 44.8%	
Kidney (SD)	nmol	<0.069 -	<0.069 -	<0.069 -	1.0(0.27) 1.3%	0.74(0.22) 1.0%	0.73(0.19) 0.9%	0.76(0.24) 1.0%	0.74(0.20) 1.0%	1.0(0.26) 1.3%	1.1(0.30) 1.5%	
Brain (SD)	nmol	<0.067 -	<0.067 -	<0.067 -	0.10(0.057) 0.1%	0.11(0.13) 0.1%	0.18(0.13) 0.2%	0.29(0.19) 0.4%	0.21(0.11) 0.3%	0.22(0.10) 0.3%	0.16(0.059) 0.2%	
Adipose tissue (SD)	nmol	<0.11 -	<0.11 -	<0.11 -	0.067(0.074) 0.1%	0.058(0.057) 0.1%	0.036(0.031) 0.0%	0.028(0.020) 0.0%	0.021(0.014) 0.0%	0.020(0.013) 0.0%	0.016(0.0085) 0.0%	
Urine (SD)	nmol	51(19) 66.2%	47(9.5) 61.0%	36(26) 47.2%	3.3(2.3) 4.2%	0.32(0.18) 0.4%	0.083(0.048) 0.1%	0.032(0.015) 0.0%	0.018(0.0084) 0.0%	0.020(0.0090) 0.0%	0.013(0.0062) 0.0%	
Feces (SD)	nmol	13(13) 17.2%	5.9(5.6) 7.7%	6.1(5.5) 7.9%	1.4(0.87) 1.8%	1.0(0.58) 1.4%	1.0(0.50) 1.3%	0.94(0.44) 1.2%	0.83(0.36) 1.1%	2.4(1.2) 3.1%	4.7(2.0) 6.1%	
Total ^b (SD)	nmol	64(17)	53(8.6)	43(24)	54(5.6)	68(8.3)	74(12)	78(10)	61(10)	59(9.4)	44(7.2)	
	Total recovery ^b	83%	69%	55%	74%	104%	109%	107%	81%	76%	56%	

Female (N=9)

Average body weight of mice (SD) g-mice-b.w.		20.6 (2.2)									
Average of administrated dose (SD) nmol		65.3 (7.1)									
		100%									
Blood ^a (SD)	nmol	<0.22	<0.22	<0.22	25(4.4)	20(4.5)	17(4.2)	10(2.9)	5.4(1.5)	4.0(1.1)	2.8(0.69)
		-	-	-	37.6%	30.8%	25.6%	15.6%	8.3%	6.2%	4.3%
Liver (SD)	nmol	<0.30	<0.30	1.2(1.7)	18(3.2)	33(6.3)	41(8.0)	45(9.4)	37(8.4)	35(8.6)	23(7.4)
		-	-	1.8%	27.1%	50.7%	63.5%	69.2%	57.1%	53.6%	35.6%
Kidney (SD)	nmol	<0.054	<0.054	0.10(0.22)	0.90(0.26)	0.83(0.23)	0.81(0.16)	0.86(0.16)	0.81(0.14)	1.1(0.18)	1.2(0.20)
		-	-	0.2%	1.4%	1.3%	1.2%	1.3%	1.2%	1.6%	1.8%
Brain (SD)	nmol	<0.064	<0.064	<0.064	0.069(0.017)	0.078(0.019)	0.15(0.037)	0.21(0.064)	0.17(0.054)	0.18(0.052)	0.13(0.038)
		-	-	-	0.1%	0.1%	0.2%	0.3%	0.3%	0.3%	0.2%
Adipose tissue (SD)	nmol	<0.11	<0.11	<0.11	0.042(0.014)	0.034(0.013)	0.036(0.014)	0.031(0.015)	0.033(0.025)	0.032(0.020)	0.025(0.016)
		-	-	-	0.1%	0.1%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Urine (SD)	nmol	47(26)	43(13)	30(16)	2.6(1.5)	0.38(0.20)	0.10(0.052)	0.027(0.012)	0.013(0.0047)	0.015(0.0074)	0.010(0.0043)
		72.3%	66.0%	45.9%	4.0%	0.6%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Feces (SD)	nmol	8.2(9.4)	3.7(4.3)	4.0(3.5)	0.93(0.57)	0.65(0.48)	0.62(0.38)	0.58(0.35)	0.47(0.29)	1.1(0.72)	2.0(1.5)
		12.5%	5.6%	6.1%	1.4%	1.0%	1.0%	0.9%	0.7%	1.7%	3.0%
Total ^b (SD)	nmol	55(27)	47(13)	38(14)	39(6.5)	48(7.5)	53(8.2)	54(9.4)	43(8.2)	41(8.4)	30(7.1)
	Total recovery ^b	85%	72%	54%	72%	84%	92%	87%	68%	63%	45%

Values are mean (SD). Lower values in parentheses are the mean percentages.

a, calculated by assuming 56 ml/kg-mice body weight for male and 65 for female (Richers et al., 1972)

b, Total of Blood, Liver, Kidney, Brain, Adipose tissue, Urine and Feces.

Table.7. Renal clearance, biliary excretion and fecal excretion of perfluoroalkyl carboxylates in human and mice.

a. Mice (i.v. dose: 0.313 nmol/g-b.w. after 24hr injection)

		Compound (carbon atoms)							
		PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA
		(C7)	(C8)	(C9)	(C10)	(C11)	(C12)	(C13)	(C14)
Renal clearance (SD) (Male=9, Female=9)	mL/day/kg-b.w.	<MDL(serum) ^a	13(7.7)	3.6(1.9)	1.0(0.46)	0.47(0.16)	0.47(0.29)	0.56(0.28)	0.60(0.39)
Fecal clearance (SD) (Male=9, Female=9)	mL/day/kg-b.w.	<MDL(serum) ^a	1.8(1.5)	1.4(0.64)	1.8(0.77)	3.1(1.3)	5.1(2.6)	9.0(4.5)	14(7.3)
Total Clearance (SD) (Renal clearance + Fecal clearance)	mL/day/kg-b.w.	-	15(7.9)	4.9(2.3)	2.8(1.2)	3.6(1.4)	5.6(2.7)	9.6(4.6)	15(7.4)

b. Human

		PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA
		(C7)	(C8)	(C9)	(C10)	(C11)	(C12)	(C13)	(C14)
Renal clearance (SD) (Male=5, Female=5)	mL/day/kg-b.w. ^c	0.67(0.37)	0.044(0.013)	0.038(0.014)	0.015(0.011)	0.0051(0.0046)	0.0047(0.0046)	0.0058(0.0090)	<MDL(urine) ^e
Bilenary excretion (SD) (Male=3, Female=2)	mL/day/kg-b.w. ^c	<MDL(bile) ^d	2.6(3.6)	1.2(1.2)	2.5(2.1)	3.0(3.0)	3.3(3.2)	3.6(3.3)	11(4.4)
Estimated fecal clearance ^b	mL/day/kg-b.w. ^c	-	0.29(0.85)	0.13(0.21)	0.28(0.051)	0.33(0.017)	0.36(0.032)	0.39(0.030)	1.2(0.042)
Total Clearance (Renal clearance + Estimated fecal clearance)	mL/day/kg-b.w. ^c	0.67	0.33	0.17	0.29	0.34	0.36	0.40	1.2

Values are mean (SD).

a) PFHpA concentration in mice are all less than method detection limits.

b) calculated by assuming 89% of reabsorption rate of PFOA (Harada et al., 2007)

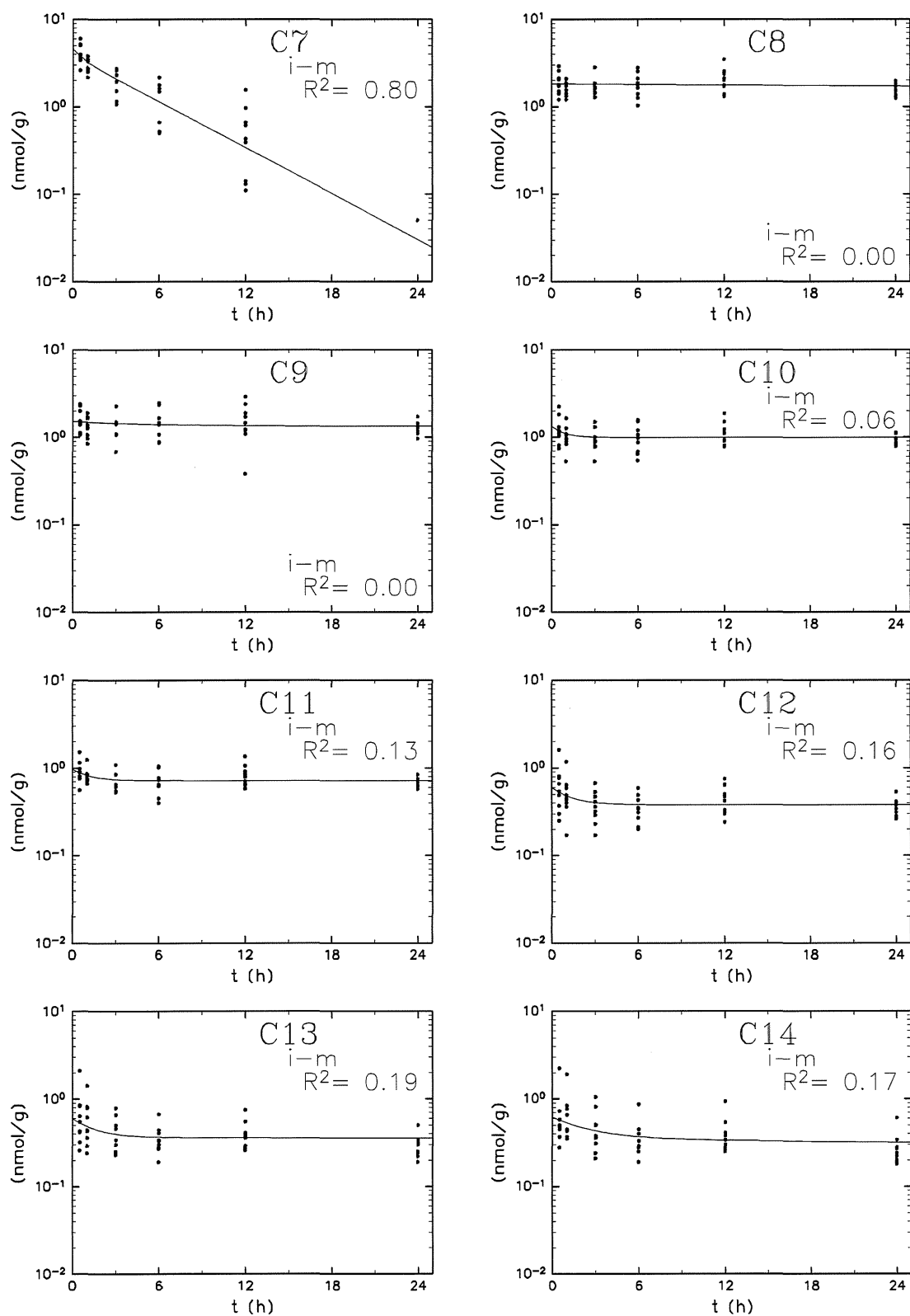
c) calculated by assuming human body weight as 50kg,

d) PFHpA concentration in bile are less than method detection limits.

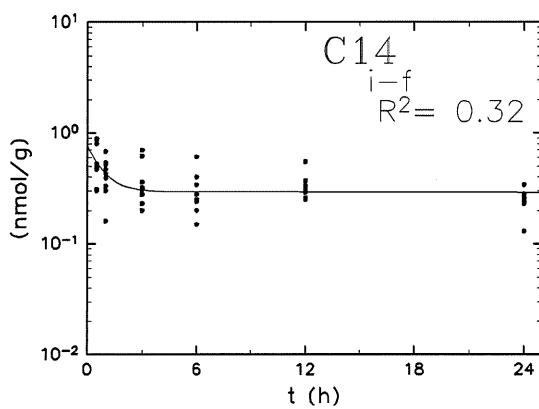
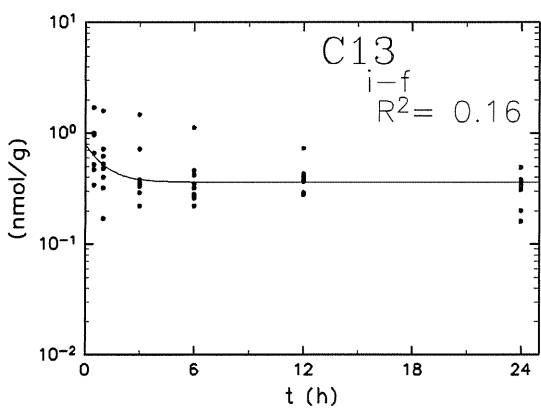
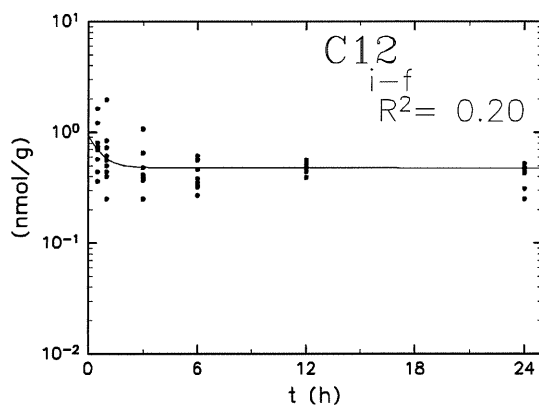
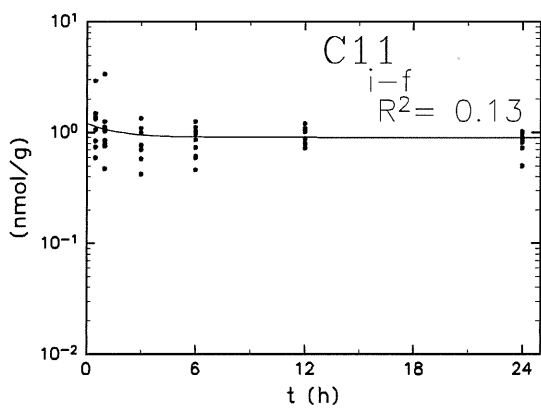
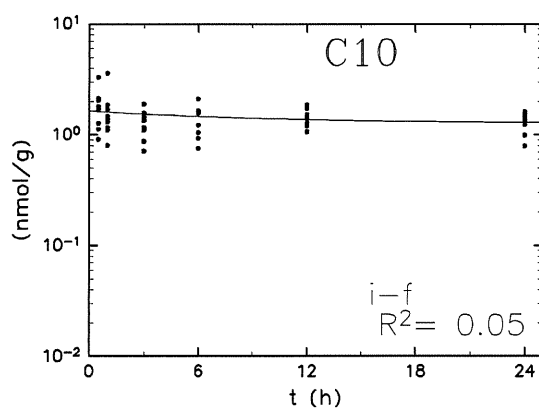
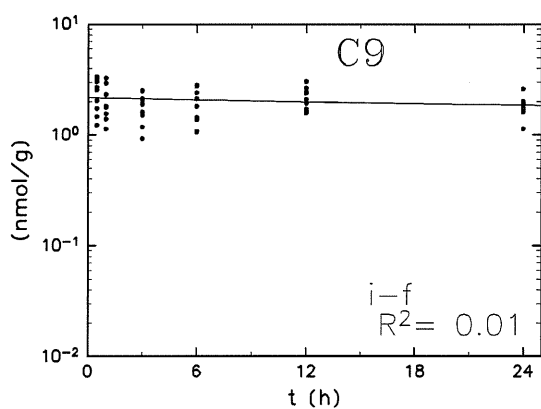
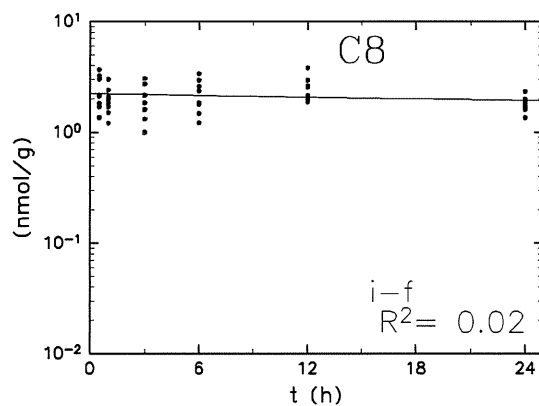
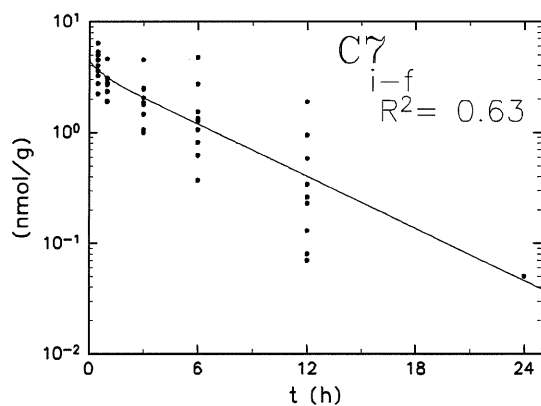
e) PFTeDA concentration in human urine are less than method detection limits.

Fig 1. The time course trends of PFCAs after intravenous and oral administration (0 to 24hr)

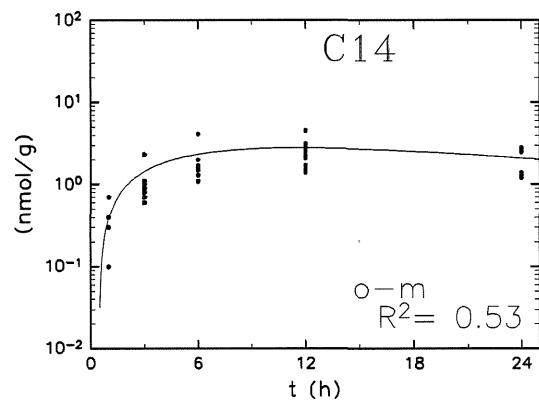
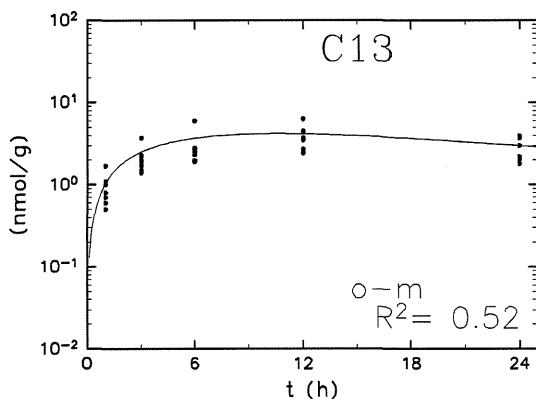
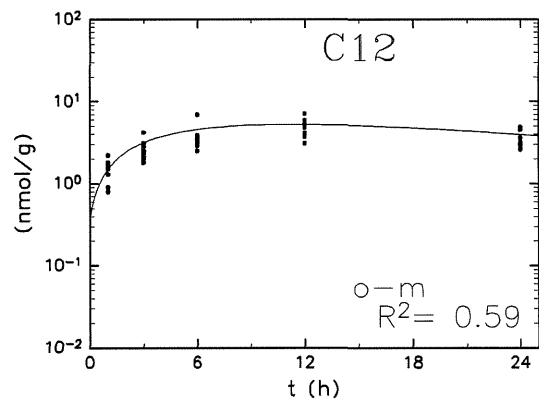
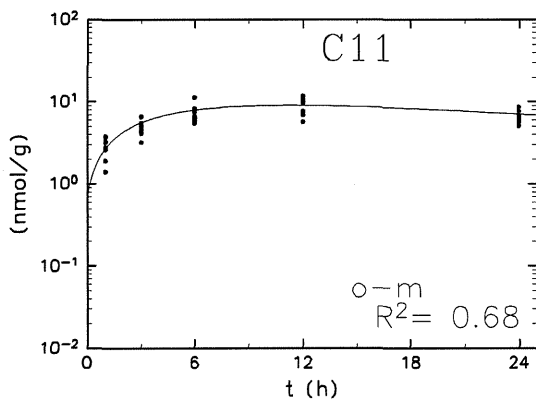
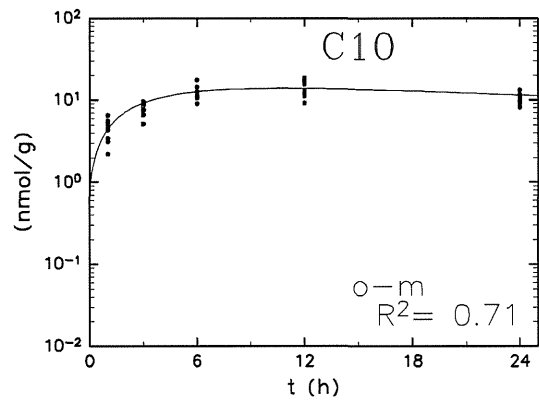
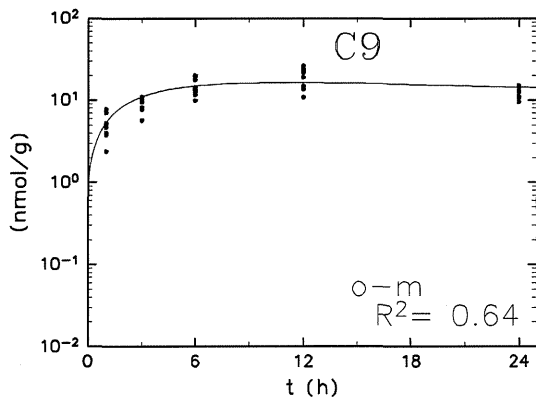
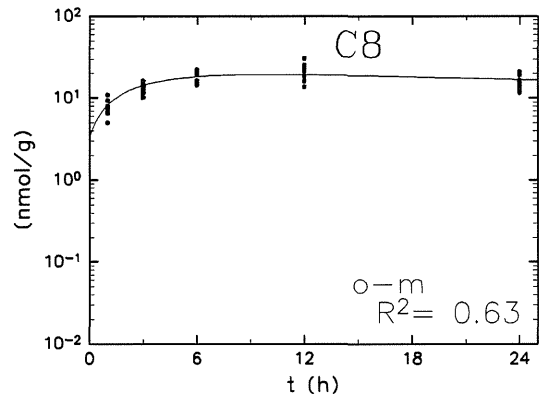
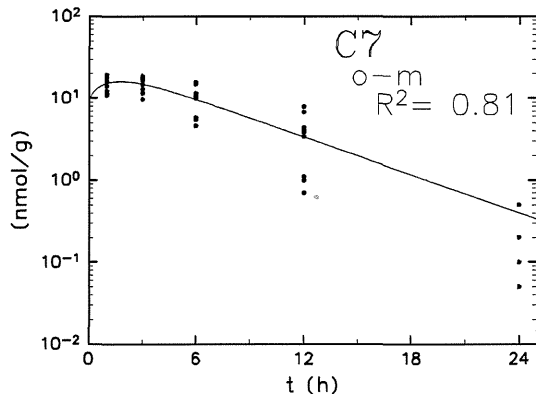
a. Intravenous administration for male



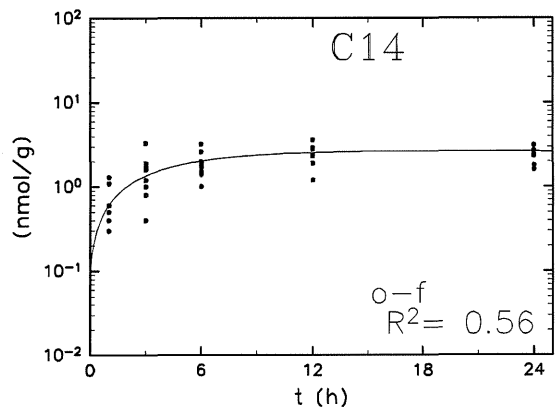
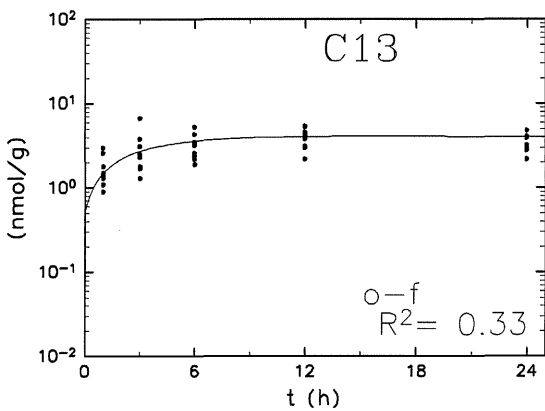
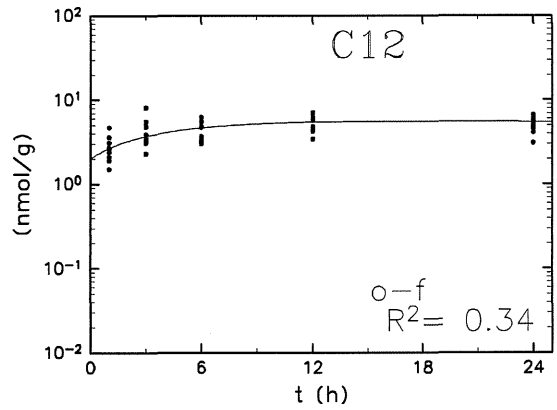
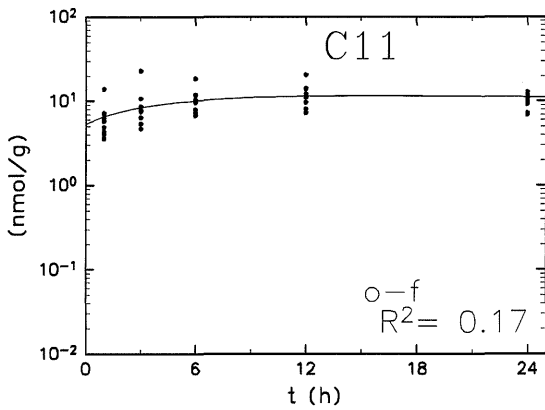
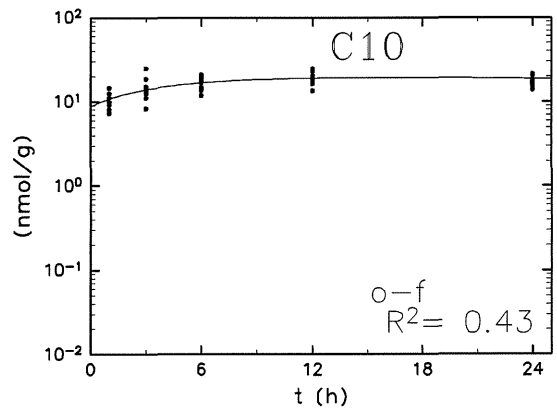
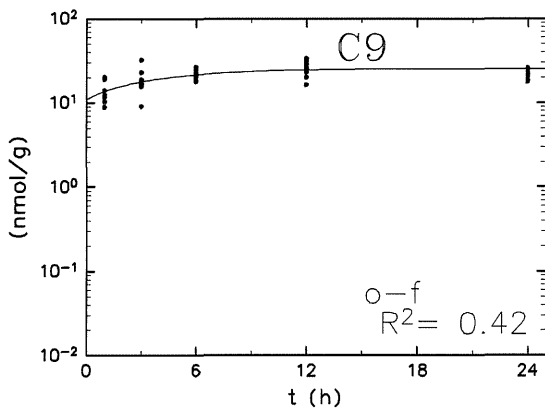
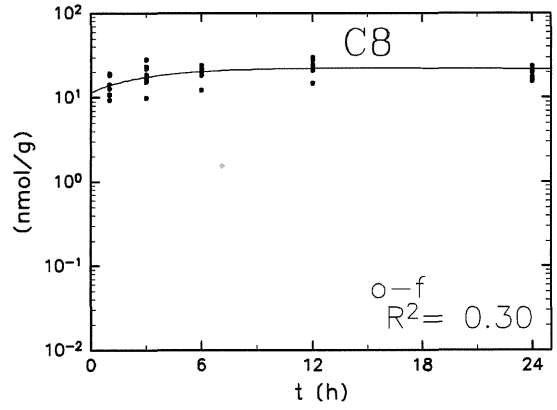
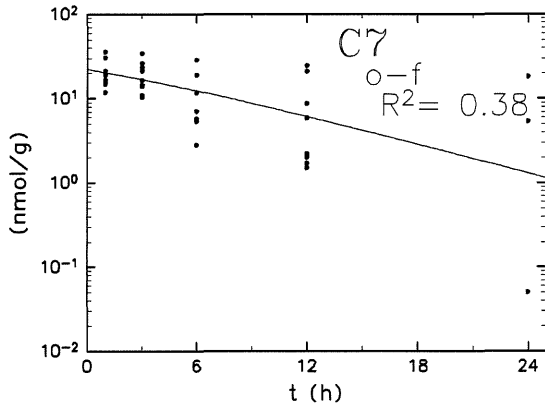
b. Intravenous administration for female



c. Oral administration for male



d. Oral administration for female



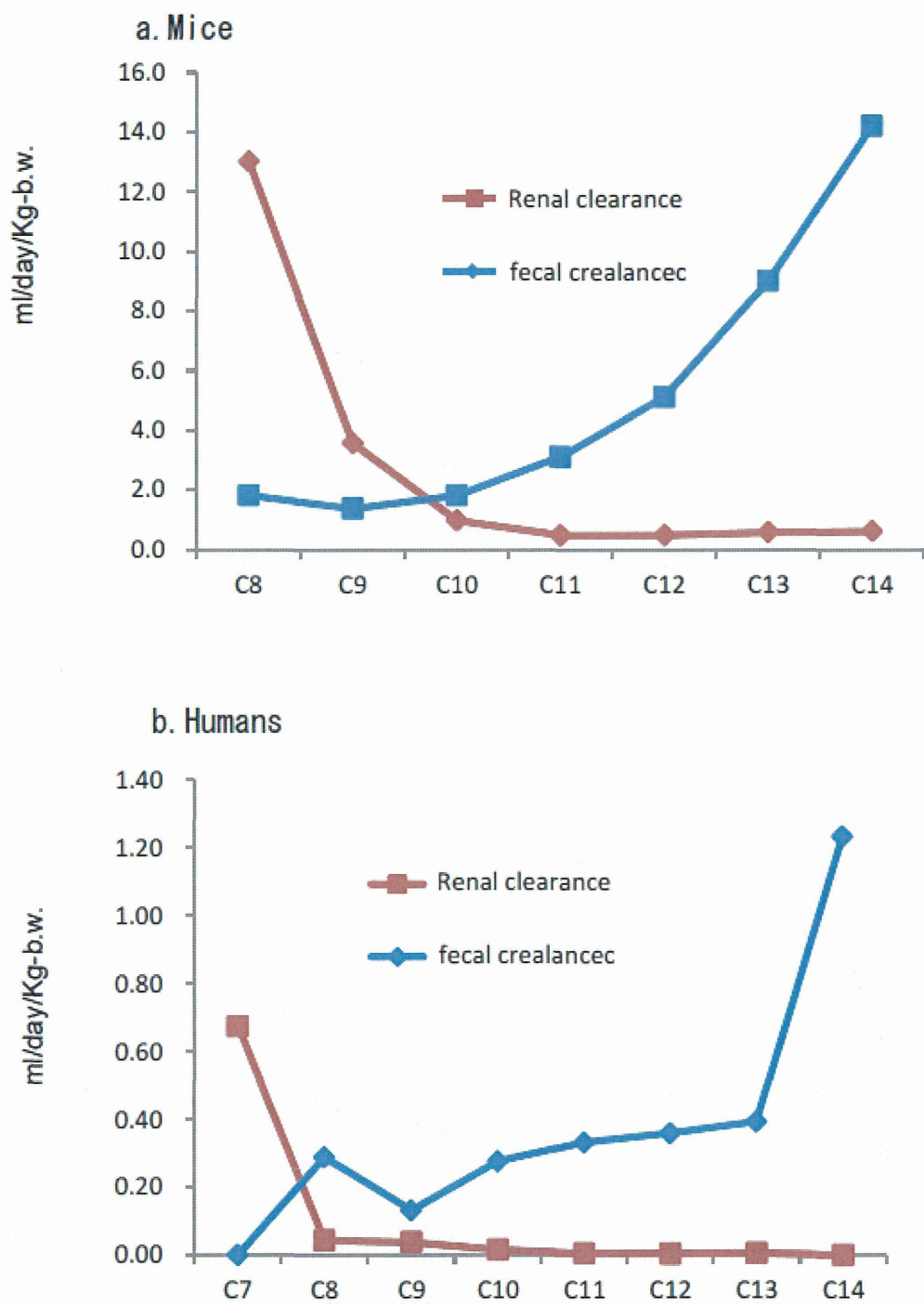


Fig.2. Renal and fecal PFCAs clearances in human and mice

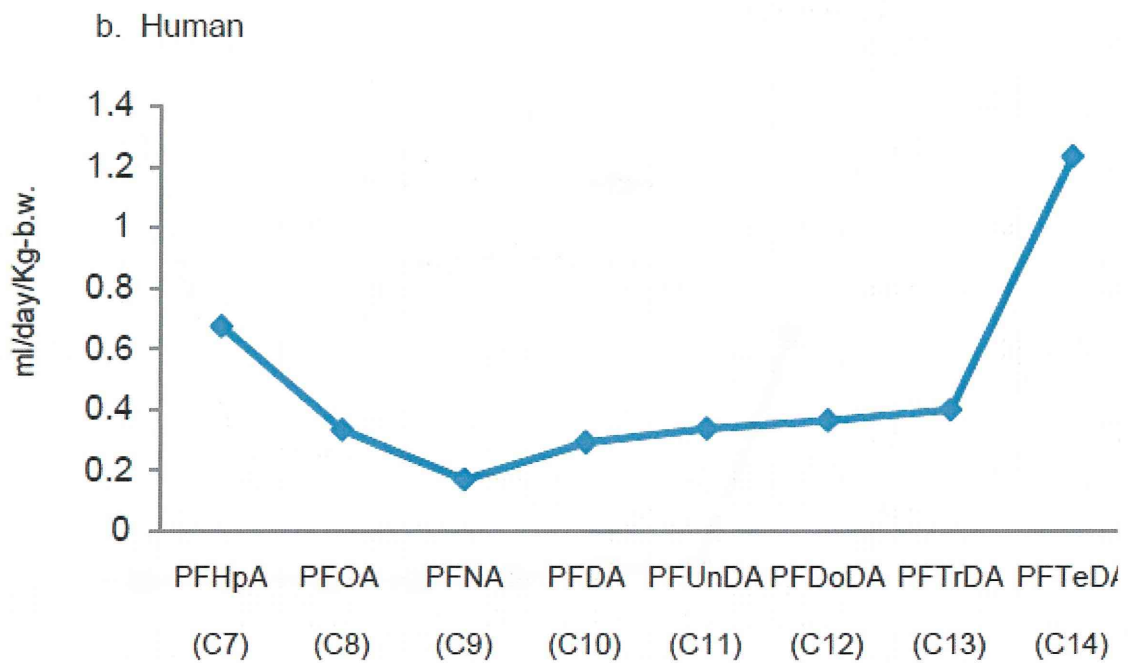
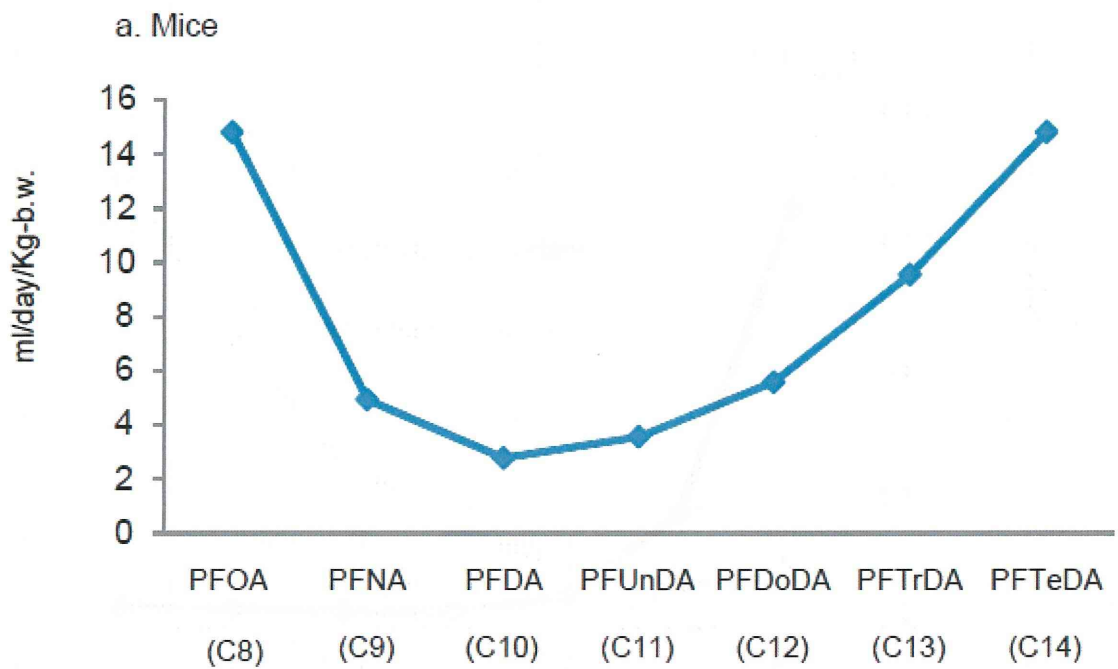


Fig.3. PFCAs total clearances in human and mice

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
分担研究報告書

系統的持続的な試料の収集－国内試料の採取

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学大学院医学研究科
分担研究者 原田 浩二 京都大学大学院医学研究科
研究協力者 人見 敏明 京都大学大学院医学研究科
研究協力者 小林 果 京都大学大学院医学研究科
研究協力者 新添 多聞 京都大学大学院医学研究科
研究協力者 藤井由希子 京都大学大学院医学研究科

研究要旨

化学物質曝露を評価し、過去の曝露と現在の曝露を評価するための試料を採取した。今年度、新規に国内各地から試料の提供を受けるため、協力機関へ依頼を行った。試料収集を開始し、京大大学生体試料バンクへ成人男女の血液(血清、全血)182検体、母乳171検体、食品食品228検体を収納、登録した。

試料のバンキングについて理解を得るための医療従事者・市民フォーラムを行った。

A. 研究目的

POPs のリスク評価に向けたヒト曝露の長期モニタリングのための試料バンクの創設が 2003 年に行われた。以降、試料の継続的な収集が続いている。今年度は東日本大震災の被災地での経年的変化を捉えることを含めて、国内の成人男女を対象に血液、母乳、食事の各試料を収集し、ヒト生体試料バンクに収納・登録した。

また継続的に試料のバンキングを行っていくため、対象となる地域住民、また関係する医療従事者にこれまでの研究の成果、意義を伝え、また意見を交換するためのフォーラムを地域の健康づくり企画、専門家の講習会を通じて行った。

B. 研究方法

京都大学大学院医学研究科の「医の

倫理委員会」より、「POPs のリスク評価に向けてのヒト曝露長期モニタリングのための試料バンク創設に関する研究」の承認を得て、本研究は実施された。

試料収集にあたり、採血器具の違いによるコンタミネーションを極力抑え、均一な状態を確保するため、血液採取については同一の採血針、抗凝固剤（エチレンジアミン四酢酸二カリウム塩）入り採血管を使用し、同一規格の凍結保存チューブに分取した。母乳試料はアセトン洗浄したポリプロピレン製チューブを京都大学より送付し、各施設で用いている採乳容器から移すもしくは直接採乳した。

採取された血液はエチレンジアミン四酢酸二カリウム塩により抗凝固処理された。血液は全血 3 mL を分取した後、遠心分離器により 3000 rpm

で 10 分間遠心し、血漿成分を分離し、おおよそ 3 mL を分取した。

試料の提供とともに質問紙の回答をお願いし、年齢、転居歴、生活習慣についての情報を得た。

血液試料

血液試料は、これまでの継続性を考慮して、京都府宇治市にて収集した。京都府ではこれまでに 1993 年に血液試料、1996 年から 1997 年に血清試料および陰膳食餌試料が、近年では 2003 年から 2011 年にかけて血清試料および食餌試料に加えて、母乳試料も収集されている。以上の点から今年度も採取対象地域とした。市民を対象とした健康推進企画において、研究の趣旨を説明して、協力に前向きな参加者に、対面での口頭説明を加え、同意書に書面にて同意を頂いた方を対象とした。

またこの際にこれまでの研究の成果についても紹介する講演を行った。

母乳試料

母乳試料は、これまでの継続性、また協力機関の状況から、宇治、高山 2 地点を選定したほか、東日本大震災の影響を評価するために宮城県仙台市を選定した。母乳の収集においては、各研究協力機関で出産後、母乳外来、乳幼児健診を受診されている母親を対象として説明を行い、書面にて同意書をいただいた方を対象とした。

また母乳哺育を推進する日本ラクテーションコンサルタント協会の地方講習会において、母乳を用いた研究の成果と母乳の安全性について講演を行い、研究の意義について理解と協力をお願いした。

食事試料

食事検体は成人住民が市場、小売店、自家栽培野菜を利用して一日 3 食の食事献立とする統一的方法を用い、採取法は陰膳法でおこなった。

また福島県相双地方 3 地域において陰膳法で 1 日食の試料を収集した。

調査は、2012 年 8 月と 11-12 月に行った。各食事検体は献立票に料理名を記録し、食物・食材毎に仕分けしたものを電子天秤で秤量し、重量を記録した。秤量後、一日分の全量を大型ホモキサーで粉碎・ホモジナイズ処理を行った。各検体は凍結乾燥を行い、500mL 容ポリビンに移して常温で、試料バンクに収納した。

C. 研究結果

血液試料の収集

平成 24 年度を通じて、宇治市において血清、全血試料各 182 検体を収集した。

母乳試料の収集

平成 24 年度を通じて、国内 3 地域において母乳試料 171 検体を収集した。

食事検体の収集

陰膳法では福島県で 228 食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。

D. 考察

国内での血液、母乳、食事の各検体の採取は 2003 年度の試料バンク創設からほぼ同一方法で行われた。2012 年度の試料収集ではこれまでの対象地域で継続することを基本とした。協力機関への依頼、参加が得られ、当初の目標通りに収集がなされた。

血液試料は母乳試料からのデータを補完する目的で採取されており京

都府で男女を含み、一定の年齢層を対象に提供を依頼し、当初の予定の通り収集できた。東北地方ではこれまでも仙台市で母乳試料を収集してきたことから、東日本大震災の前後での変化を評価できると考えられる。

食事試料は過去に福島県で採取されており、過去の曝露との比較が可能となり、有益な情報をもたらすことが期待される。また東日本大震災、原子力発電所事故の影響を今後、評価するための試料となる。

以上のように検体の収集に当たってはこれまで生体試料バンクに収集された試料を考え、それに相応する機関、個人に協力をお願いしたことで、収集された血液、母乳、食事の各試料のほとんどが目標通りに実施できたことが確かめられた。また、倫理面にも十分に対応を施した検体収集を進めることができた。フォーラムを通じて今後も継続してバンキングを行うための協力関係を維持できると考えられた。拡充された試料バンクは食品衛生、環境保健研究者へ提供できると期待される。

E. 結論

初期の全体計画に沿って同一対象者の血清と全血が共に 182 検体、母乳 171 検体、食事 228 検体が収集された。検体収集にはそれぞれの専門的な機関に全面的な協力を得て実施できた。その結果、将来のモニタリングの土台となる試料収集と収納および関連するライフスタイル情報が収集できた。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1.論文発表

なし

2.学会発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

なし

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
分担研究報告書

大気輸送モデルを用いた短鎖塩素化パラフィン汚染源の推定

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学医学研究科環境衛生学分野
分担研究者 原田 浩二 京都大学医学研究科環境衛生学分野
研究協力者 新添 多聞 京都大学防災研究所気象・水象災害研究分野

研究要旨

本研究では、短鎖塩素化パラフィンの汚染源を推定することを目的に、大気輸送モデルを用いたシミュレーションを行った。その際、日本、韓国、中国における大気への排出の強度と分布は統計量を基に推定するとともに、揮発の温度依存性を考慮した。また、日本（関西地方4地点）、韓国（1地点）、中国（2地点）において実施した大気のサンプリング試料により得られた大気中濃度の実測値とシミュレーション結果を比較することにより汚染源に関する考察を行った。その結果、夏季においては関西地方における大気中短鎖塩素化パラフィンはほとんどが中国から流入したものであることが示され、中国における環境への排出とそれに伴う食の汚染を強く示唆する結果となった。一方、冬季においては中国からの影響は少なく、日本国内に卓越的な汚染源が存在することが示唆された。

A. 研究目的

短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）は水域、土壌、大気へ排出され、食を汚染する。SCCPs による食の汚染状況の実態を把握するためには、汚染源に関する知見が必要となるが、ほとんど明らかになっていないのが実情である。一般的に水域、土壌の汚染は、その汚染源の周辺に限定されるが、大気中の汚染物質は大気の流れにより拡散されるため、汚染源が影響を与える地域は広範囲に拡大する。従って、国内外を含む広域スケールにおける汚染源を包括的に推定するには、大気に着目することが有効である。

日本における SCCPs の大気への排出は主に金属加工油の使用によるも

のであったと考えられてきた（Nakanishi and Tsunemi, 2008）。しかしながら、業界の自主規制により、現在日本で生産される金属加工油には SCCPs は含まれていないとされている（JALOS, 2007）。筆者らは 2010 年秋に京都市左京区の京都大学医学部構内において予備的に大気サンプリングを行い分析したところ、SCCPs の大気中濃度はおよそ 3 ng m^{-3} という値を記録した。これは日本において、環境への SCCPs の明確な排出源が現在でも存在することを示唆する値である。現在も国内に排出源が残っているか、あるいは国外から流入していることが可能性として考えられる。

そこで本研究では、経済統計などを基に推定した、日本、韓国、中国にお

ける SCCPs の大気への排出の強度と分布を大気輸送モデルに入力して大気中濃度を計算した。さらに、日本（関西地方 4 地点）、韓国 1 地点、中国 2 地点において実施した大気モニタリングにより得られた大気中濃度の実測値とシミュレーションによる計算値を比較することにより、SCCPs の排出源に関する検討を行った。

B. 研究方法

B-1. 大気輸送モデルを用いた大気中 SCCPs のシミュレーション

SCCPs の環境への排出量については、日本、韓国については平成 22 年度の報告書に記述した手法に基づいた。

日本においては、まず金属加工工程からの SCCPs の排出量を見積もった。Nakanishi and Tsunemi (2008) と同様の手法を用いて、塩素化パラフィン (CPs) の国内生産量 (FRCJ, 2003) や金属加工油剤における SCCPs の国内使用量の統計 (JALOS, 2007) などから推定した。排出量の分布については、2010 年度の金属加工製品出荷高 (経産省, 2012) に基づいて推定した。難燃剤あるいは可塑剤としての SCCPs を含有する製品からの排出については、Nakanishi and Tsunemi (2008) と同様に、製品寿命をワイブル関数に従う確率分布として評価し、排出量の分布としては同じく 2010 年度の原材料使用量 (経産省, 2012) を用いて推定した。

韓国からの排出量は、2000 年当時の日本からの金属加工油由来の排出量に対して、金属加工油の販売高に比例すると仮定した。分布については、金属加工製品出荷高を用いた。SCCPs

の大気への排出は金属加工工程における油剤使用による大気への排出が支配的であると考えられていることから (Nakanishi and Tsunemi, 2008; Denier van der Gon et al., 2007)、含有製品からの排出は無視できると仮定した。

中国は主に可塑剤および難燃剤としての CPs 生産量が近年激増しており、現在は世界最大の生産国となっている (De Boer et al., 2010)。2007 年には年間生産量が 60 万トンに達した (Wang et al., 2009)。また、土壌や下水中では SCCPs による高レベルでの汚染が確認されているが、中鎖の CPs はほとんど検出されていない (Zeng et al., 2011; Zeng et al., 2012)。そこで、60 万トンの CPs 年間生産量のすべてが SCCPs であると仮定し、排出係数を 4% とした。排出の国内分布については、行政区ごとのプラスチック生産量 (NBS, 2009) および人口密度 (CIESIN and CIAT, 2005) で重みづけして分配した。

SCCPs は大気中で気体として存在し、その発生は揮発によるものであると考えられる。本研究では Lamon et al. (2009) に従い、大気への排出の温度依存性を考慮した。基準となる気温 T_0 (K) における排出量を E_0 とすると、気温 T における排出量 E は、

$$E = E_0 \times \exp\left\{\frac{\Delta U_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right\} \quad (1)$$

となる。ここで R は気体定数 ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) である。 ΔU_A は蒸発による内部エネルギーの変化量 (kJ mol^{-1}) で、飽和蒸気圧 P_L (Pa) により次式により求まる (MacLeod et al., 2007) ;

$$\Delta U_A = -3.82 \ln(P_L) + 67.5.$$

Drouillard et al. (1998) は SCCPs の congener $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-z}\text{Cl}_z$ の飽和蒸気

圧を与える回帰式を導出した；

$$\log_{10}(P_L) = -0.353n - 0.645z + 4.462.$$

ここでは $C_{10}H_{16}Cl_6$ の値である 1.15×10^{-3} (Pa) を用いた。

大気輸送シミュレーションには気象場の予報と大気中物質濃度計算を同時に行う WRF/Chem (Grell et al., 2005) を用いた。筆者らは既に WRF/Chem を用いて関西を対象とするフッ素化合物の大気拡散シミュレーションを行い、大気中汚染物質濃度を高い精度で再現できることを実証している (Niisoe et al., 2010)。対象領域として日本、韓国、中国を含む東西 4500 km、南北 3600 km、解像度 90 km の domain1 と、関西地方における東西南北 450 km、解像度 9 km の domain2 の 2 つの領域を設定し、一方の domain の計算結果を他方の domain の境界条件として与える 2-way nesting を用いて結合した (図)。これにより、domain1 の広域における排出量を反映させつつ domain2 で対象とする関西地方を高解像度で計算することが可能となる。鉛直方向には地表面の起伏を考慮する σ 座標を用い、大気の上端は 300 hPa とした。気象場の初期値および境界値は気象庁の JRA-25 再解析データを用いた (Onogi et al., 2007)。対象期間は 2008 年 10 月から 2012 年 8 月である。

B-2. 大気サンプリング

2011 年 1 月から 3 月にかけて、京都市左京区 (Sakyo)、京都市伏見区 (Fushimi)、兵庫県尼崎市 (Amagasaki)、大阪府柏原市 (Kashiwara) の 4 地点において、大気の 24 時間サンプリングをそれぞれ一週間程度行った。このうち、京都市左京区ではその後も一週間前後の連

続観測を断続的に行った。

中国では 2012 年 1 月に瀋陽市 (Shenyang)、およびその約 45km 東方の撫順市 (Fushun) でそれぞれ 3 日ずつ、同年 7 月から 8 月にかけて上海市 (Shanghai) において 5 日間 24 時間サンプリングを行った。

SCCPs は大気中においてほとんどが気体として存在するため (Peters et al., 2000)、ハイボリュームエアサンプラーに装着したポリウレタンと活性炭の吸着剤により採取した (図 2)。採取した高度は Fushimi、Amagasaki が約 1.5 m、Sakyo、Shenyang、Fushun が約 3 m、Kashiwara、Shanghai が約 20 m である。試料は常温で保存し、京都大学において抽出、分析し、24 時間サンプリングによる結果を日平均濃度、連続サンプリングによる結果をその期間の平均濃度とした。

また、2008 年 10 月に中国北京市 (Beijing)、同年 12 月に韓国釜山市 (Busan) においても同様の 24 時間サンプリングを行っており、それによる大気中濃度の測定値も比較に用いた。

C. 研究結果

C-1. モデルによる大気中SCCPs濃度分布

従来の知見に従って経済統計などから推定した日本、韓国、中国からの SCCPs 年間排出量はそれぞれ 0.08 t yr^{-1} 、 5.2 t yr^{-1} 、 12000 t yr^{-1} となった (図 3)。日中韓の中で中国からの排出が圧倒的に卓越しており、特に北京、天津、南京、上海といった沿岸部で高い。同じく重工業地帯である瀋陽は、これらの地域に比べれば排出量が小

さいことがわかる。また、揮発の温度依存性を反映して季節変化が大きい。排出量の最も大きい上海では1月が $0.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ mon}^{-1}$ であるのに対して、7月では $20 \text{ mg m}^{-2} \text{ mon}^{-1}$ に増大している。

図4は、この排出量をモデルに与えて計算した、2012年1月における地表大気中濃度の月平均分布である。中国でのSCCPs排出の分布を反映し、北京、天津から上海、福州にかけて、 25 ng m^{-3} を超える高濃度の領域が広がっている。一方、日本での大気中濃度は中国よりはるかに小さい。日本全体が 1 ng m^{-3} 未満の領域にあり、関西での濃度は 1 ng m^{-3} に遠く及ばない。

C-2. 大気中SCCPs濃度測定値

2011年の関西4地点、2012年の中国3地点および2008年の釜山、北京における測定結果を表1に示す。1月から3月の関西4地点では気象条件が異なるために、日々変動により 5 ng m^{-3} を大きく超える日も見られるが、概ね 3 ng m^{-3} 前後で推移している。12月の釜山での濃度は関西より若干高く、幾何平均値が 5.51 ng m^{-3} となった。

10月の北京での濃度は関西、釜山での値よりおよそ2桁大きい。観測を行った4日間を通して 100 ng m^{-3} を上回っており、幾何平均値は 227 ng m^{-3} であった。7-8月の上海ではさらに1桁大きく、幾何平均値は $4.3 \mu\text{g m}^{-3}$ となった。これに対して1月の瀋陽および撫順での濃度は 15 ng m^{-3} 前後であり、関西、釜山よりは大きい、北京、上海よりはるかに小さかった。

2011年から2012年にかけてSakyoで断続的に行った、7日間程度の連続測定の結果を表2に示す。冬季の測定値が $2.81-11.4 \text{ ng m}^{-3}$ の範囲であるのに対して、夏季の測定値は $23.3-$

197 ng m^{-3} であり、特に2012年7月は 100 ng m^{-3} を超える値を記録している。

C-3. 計算値と実測値との比較

従来知見に従って作成した大気への排出量では実際の大気中濃度を再現できないことが明らかになった。そこでここからは、日本、韓国の排出について分布はそのままに、大きさを適切に最適化して作成したデータを用いることにする。

モデルによる大気中SCCPs濃度の日平均値と測定値との比較を行った(表1、図5)。大気中濃度の測定値は局地的な気象条件や測定場所の周囲の建物などの影響を受けている。そのため、モデルでは測定値の日々変動を完全に再現するまでには至らないが、それぞれの測定地点における大気中濃度の大きさは概ね一致している。ただし、Shenyang、Shanghaiではおよそfactor2の過小評価となった。

Sakyoにおける定点測定との比較では、濃度の大きさと、冬季に低く夏季に高いという明瞭な季節変化の特徴を概ね再現できていた(表2)。ただし、夏季の濃度は再現性が悪く、2011年は過大評価となるのに対して、2012年は過小評価となっている。

連続測定期間中の平均濃度を比較したところ、実測値と計算値で高い相関を得た(図6、 $r=0.91$ 、 $p=1.37 \times 10^{-10}$)。23組のデータのうち、15組でfactor 2以下の誤差で再現できていた。残りの8組のデータも誤差はfactor 4以下であった。また、Sakyoにおける季節変化の特徴をも再現できていた。

D. 考察

従来の知見に従って推定した排出量をモデルに与えたところ、関西における SCCPs の大気中濃度は実測値よりはるかに小さくなった (図 4)。これに対して、大きさを最適化した排出量をモデルに与えた場合、大気中濃度の計算値は実測値と概ねよく一致した (図 5, 6)。このときの日本における排出量は 320 t yr^{-1} であり、従来の知見に従った場合の実に 4000 倍となった (図 7)。

大気中 SCCPs 濃度の測定値には冬季に低く、夏季に高いという明瞭な季節変化があり、モデルでもこの特徴は再現できていた (表 1, 2, 図 6)。2012 年 1 月および 7 月における大気中 SCCPs 濃度の月平均分布を図 8 に示す。7 月には 25 ng m^{-3} を超える領域が日本全体を覆うのに対して、1 月は中国沿岸部に限定される。また、日本では 1 月に 1 ng m^{-3} を超えるのは関西や中京といった都市部に限られていることがわかる。

本研究で実施した大気中 SCCPs 濃度測定のうち、Shenyang、Fushun で得られた結果の持つ意味は重要である。この地域は日本に対して冬の季節風の風上に位置するが、1 月の大気中濃度が 20 ng m^{-3} 前後であり、Sakyo、Fushimi のたかだか数倍程度である (表 1) ということは、冬季において中国から日本への SCCPs の越境輸送量が非常に小さいことを強く示唆している。

本研究ではさらに、2012 年 1 月および 7 月において、地表付近の大気中 SCCPs 全体に対して中国を起源とする成分の占める割合をモデルにより計算した (図 9)。これによると、1 月においては日本全体で中国由来成分は 50% 以下であり、特に関東や関西といった都市部では 10% にも満た

ない。また、大気中濃度が増大する 7 月においては、中国からの排出量が激増するために、日本における中国由来成分の割合が増大するが、それでもなお都市部においては国内において排出された成分が半分程度を占める。即ち、従来の知見によれば排出源のほとんど存在しないはずの現在の日本において、都市部においては卓越的な排出源が存在していることになる。

業界団体の資料によれば、2007 年以降、国内で生産される金属加工油には SCCPs は含まれていない (JALOS, 2007)。SCCPs を含む金属加工油がいまだ使用されている可能性も否定はできない。しかしながら、金属加工業の盛んな東大阪市に近い Kashiwara での測定値が高くないことことから、金属加工油が現在の日本の排出源であるとは考えにくい。むしろ従来は無視できると考えられてきた、SCCPs の含有製品からの放出の方が可能性として高いと考えられる。本研究ではモデルに与える国内の SCCPs 排出の分布としてプラスチック原料の生産高を使用している。

本研究のモデルによる計算結果によれば、日本の都市部以外の地域では大気中 SCCPs 濃度が冬季には 1 ng m^{-3} に満たないのに対して、夏季には 25 ng m^{-3} を超える非常に強い季節変化があるということになる。今後、このような現象が実際に見られるかどうか、たとえば日本海側の地域で測定するなどにより確認する必要がある。

SCCPs 濃度の強い季節性は主にその揮発の温度依存性によるものであり、式 (1) で概ね表現することが可能である。ただし 2012 年夏の Sakyo および Shanghai における高濃度は再現できていない。式 (1) は 300K 以上では温度に対する排出量の変化が

非常に大きく、モデルによる地表付近の気温の再現性の影響が強いことが原因の一つと考えられる。今後、夏季の高濃度の再現性を向上させる必要がある。

近年、中国における CPs 生産量の激増を受けて、中国における土壌や下水中の SCCPs 濃度測定は行われているが (e.g. Zeng et al., 2011; Zeng et al., 2012)、アジアにおける大気中濃度の測定例は非常に乏しいのが現状である。

CPs は、単一物質ではなく、製造過程で、炭素長とハロゲン化率の異なる多様な CPs からなる。これら化合物の構成比は、製造工程に依存するため、発生源は特有の構成比を有する。これら構成比を手掛かりとして、発生源の質的な特定についても同時に行う必要がある。

本研究による大気中濃度測定データは極めて貴重な知見を与えるものではあるが、汚染源についての結論を導くにはまだまだ不十分である。今後も日本、中国、韓国において、大気中濃度測定を継続していく必要がある。

E. 結論

本研究では環境中 SCCPs の汚染源を推定するため、大気への排出と大気中濃度に着目してきた。日本、中国、韓国における大気への SCCPs 排出の強度と分布を推定し、これを大気輸送モデルに入力して、地表面大気中濃度を計算した。さらに日本の関西 4 地点、中国の 3 地点で大気中濃度の測定を行い、2008 年の釜山、北京での測定データとあわせてモデルによる計算値との比較を行った。その結果、モデルでは測定値に見られる日本、韓国、中国の地域による濃度の違い、京都市左

京区での濃度の季節変化といった特徴を再現できていた。モデルによる計算結果によれば、夏季においては大気の流れによる中国からの SCCPs の流入が強く示唆された。その一方、日本国内には現在も排出源が存在し、都市部においては大気中濃度の増大する夏季においても卓越することが示唆された。ただし、夏季における高濃度の再現性は比較的乏しく、より詳細な検討が必要である。また、日本の都市から離れた地域において大気中濃度の測定を行い、本研究のモデルで示されたような季節変化が見られるかどうか確認する必要がある。

CPs の世界最大の生産国である中国が、本研究で示唆されるように日本の大気に強い影響を与えているとするならば、中国国内の SCCPs による環境汚染は深刻なレベルにあると考えられ、中国から多くの食品を輸入する日本の食の安全にとっても重大な問題である。また、大気の流れにより流入する汚染物質は地球表面に沈着して土壌や水を汚染する。今後、中国での SCCPs 生産量が現在のペースで増加すれば、大気を通じて越境する SCCPs により日本の食品もまた汚染される可能性もある。さらに、SCCPs の難分解性、生物濃縮性を考慮すれば、東アジアに留まらず、世界的かつ長期的な食の安全の問題に発展することも考えられる。

また、本研究の結果から、現在の日本国内にも SCCPs の明確な汚染源が存在する可能性が示唆された。中国からの排出量の 40 分の 1 の規模ではあるが、都市部においては卓越的であると考えられる。国内の食糧中には深刻なレベルの SCCPs 汚染は確認されていないが、注意深く監視する必要がある。従って、今後とも継続的に測定デ

ータを蓄積し、モデルの精度を向上させ、汚染源に関する検討を継続していかなければならない。

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表・その他

新添多聞、小泉昭夫、原田浩二、人見敏明、劉万洋、巖俊霞、藤井由希子、石川裕彦：大気中短鎖塩素化パラフィンの排出源の推定、第52回近畿産業衛生学会、2012年11月17日、和歌山県立医科大学

新添多聞、原田浩二、人見敏明、劉万洋、巖俊霞、藤井由希子、石川裕彦、小泉昭夫：大気中短鎖塩素化パラフィンの排出源の推定、第83回日本衛生学会、2013年3月25日、金沢大学

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

I. 文献

1. 経産省, 2012. 工業統計調査:平成22年確報一市区町村編, 経済産業省, 東京.
<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/result-2/h22/kakuho/sichoson/xls/h22-k6-data-j.xls>.

2. CIESIN and CIAT, 2005. *Gridded population of the world version 3 (GPWv3): population density grids*, Palisades, NY.
<http://sedac.ciesin.columbia.edu/gpw>.
3. De Boer J., El-Sayed Ali T., Fiedler H., Legler J., Muir D.C., Nikiforov V.A., Tomy G.T., Tsunemi K., 2010. Chlorinated paraffins. In: De Boer J. (Ed.), *The handbook of environmental chemistry. Chlorinated paraffins*, vol. 10. Springer-Verlag, Berlin: Berlin/Heidelberg.
4. Denier van der Gon H., Van het Bolscher M., Visschedijk A., Zandveld P, 2007. Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol, *Atmos. Environ.* **41**, 9245-9261.
5. Drouillard K.G., Tomy G.T., Muir D.C.G., Friesen K.J., 1998. Volatility of chlorinated n-alkanes (C₁₀-C₁₂): Vapor pressures and Henry's law constants. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**(7), 1252-1260.
6. Grell G.A., Peckham S.E., Schmitz R., McKeen S.A., Frost G., Skamarock W.C., Eder B., 2005. Fully coupled "online" chemistry within the WRF model, *Atmos. Environ.* **39**, 6957-6975.
7. JALOS, 2007. *Report of activities for low-pollution lubricating fluids supported by funds*, Japan Lubricating Oil Society, Funabashi, Japan;

- www.jalos.or.jp/jalos/paper/pdf/2006report07.pdf
8. Lamon L., Waldow H.V., Maclead M., Scheringer M., Marcomini A., Hungerbühler K., 2009. Modeling the global levels and distribution of polychlorinated biphenyls in air under a climate change scenario. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 5818-5824.
 9. MacLeod M., Scheringer M., Hungerbühler K., 2007. Estimating enthalpy of vaporization from vapor pressure using Trouton's rule. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 2827-2832.
 10. Nakanishi J., Tsunemi K., 2008. *Short chain chlorinated paraffins*: AIST risk assessment document series No. 6, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba, Japan; <http://unit.aist.go.jp/riss/crm/mainmenu/1-9.html>.
 11. NBS, 2009. *China industry economy statistical yearbook 2009*. Department of Industrial and Transportation Statistics, National Bureau of Statistics of the People's Republic of China, China Statistics Press, Beijing, China.
 12. Niisoe T., Harada K.H., Ishikawa H., Koizumi A., 2010. Long-term simulation of human exposure to atmospheric perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanoate (PFO) in the Osaka urban area, Japan, *Environ. Sci. Technol.* **44**, 7852-7857.
 13. Onogi K., Tsutsui J., Koide H., Sakamoto M., Kobayashi S., Hatsushika H., Matsumoto T., Yamazaki N., Kamahori H., Takahashi K., Kodokura S., Wada K., Kato K., Oyama R., Ose T., Mannoji N., Taira R., 2007. The JRA-25 reanalysis, *J. Meteorol. Soc. Jpn.* **85**, 369-432.
 14. Peters A.J., Tomy G.T., Jones K.C., Coleman P., Stern G.A., 2000. Occurrence of C₁₀-C₁₃ polychlorinated n-alkanes in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmos. Environ.*, **34**, 3085-3090.
 15. Wang Y., Fu J., Jiang G., 2009. The research of environmental pollutions and toxic effect of short chain chlorinated paraffins, *Environ. Chem.* **28**, 1-9 (in Chinese).
 16. Zeng L., Wang T., Han W., Yuan B., Liu Q., Wang Y., Jiang G., 2011. Spatial and vertical distribution of short chain chlorinated paraffins in soils from wastewater irrigated farmlands, *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2100-2106.
 17. Zeng L., Wang T., Ruan T., Liu Q., Wang Y., Jiang G., 2012. Levels and distribution patterns of short chain chlorinated paraffins in sewage sludge of wastewater treatment plants in China, *Environ. Pollut.*, **160**, 88-94