

図 1. Simulated serum concentrations in mice after IV administration (0 to 24 hr).

Values derived from 表 1.

Dots indicate the observed values with IV administration.

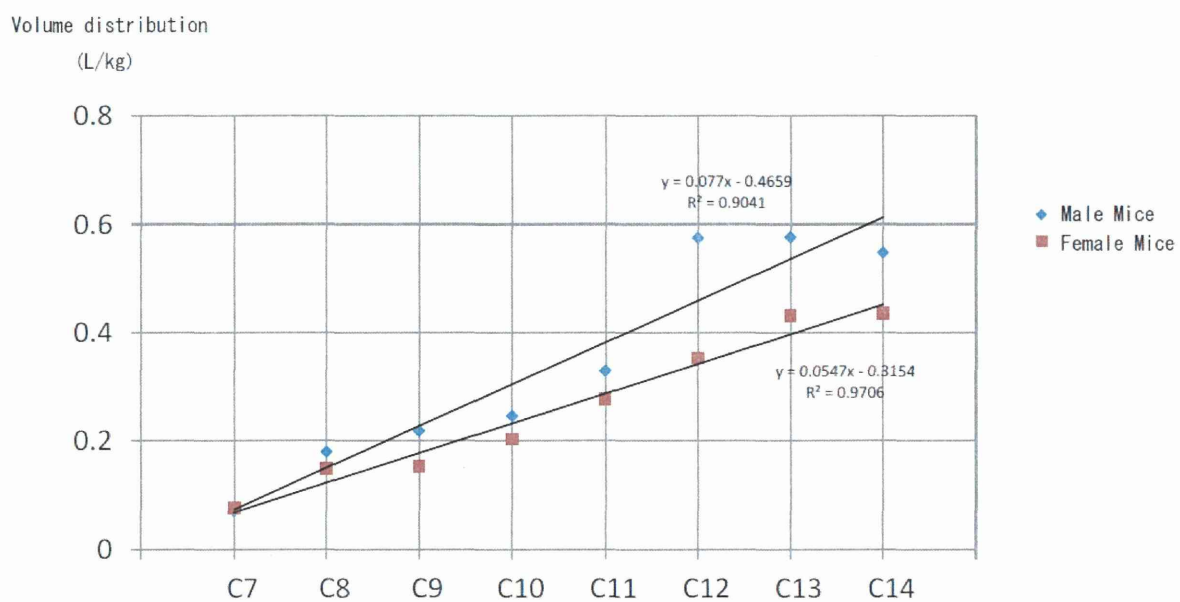


図 2. Volume distribution of IV administered PFCAs in male and female mice

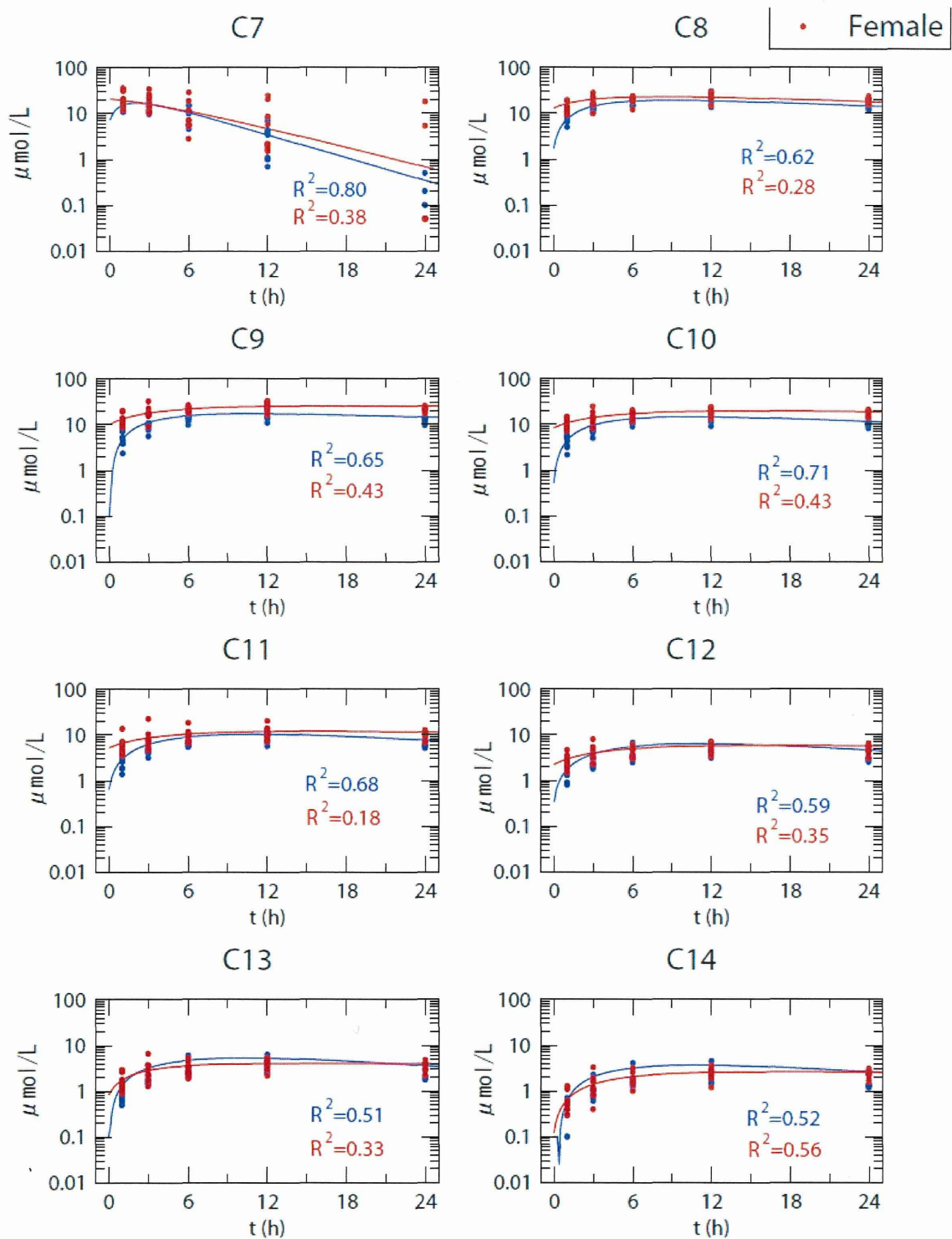


図 3. Simulated serum concentrations in mice after gavage administration (0 to 24 hr).

Values derived from 表 1.

Dots indicate the observed values with gavage administration.

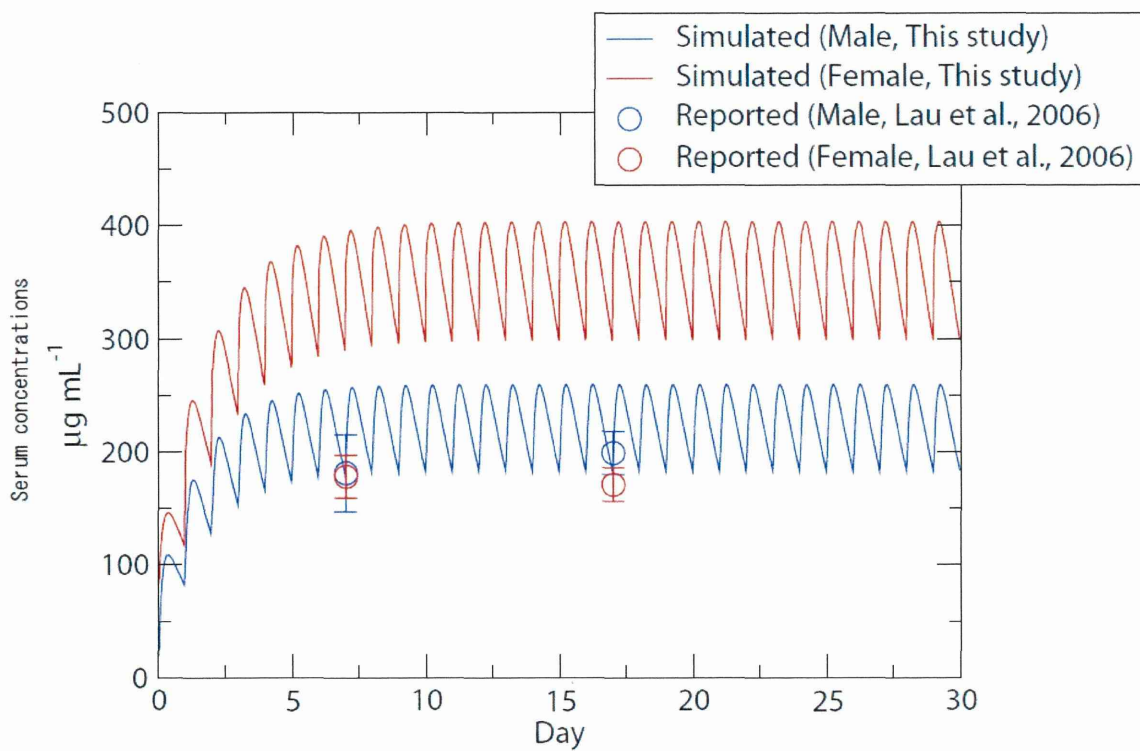
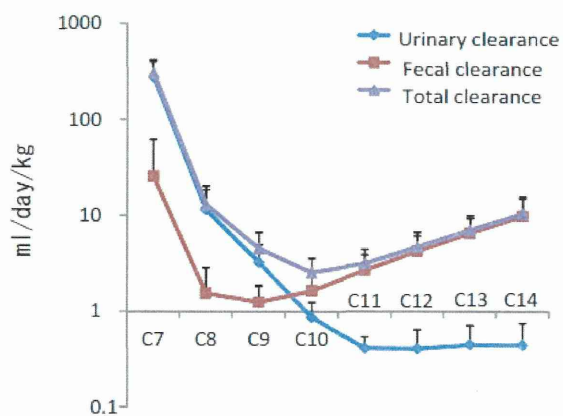
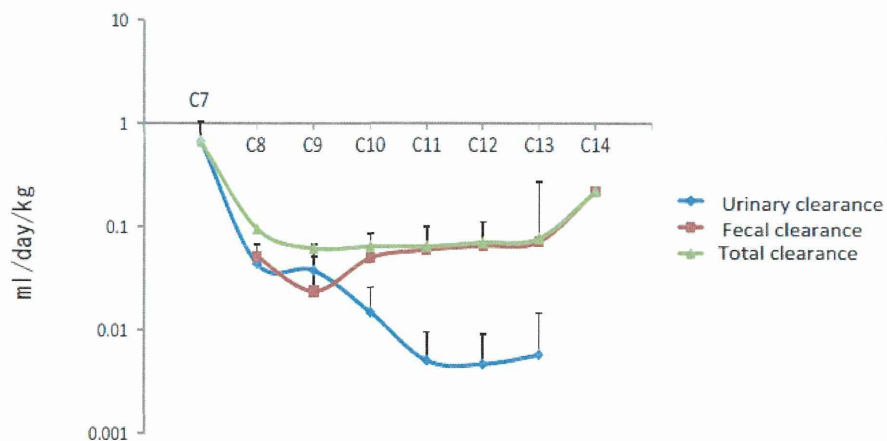


图 4. Simulated serum PFOA levels with repeated daily dosing

a. Mice PFCA clearances (IV administration)



b. Human PFCA clearances



c. Comparison of PFCA clearances in mice and human

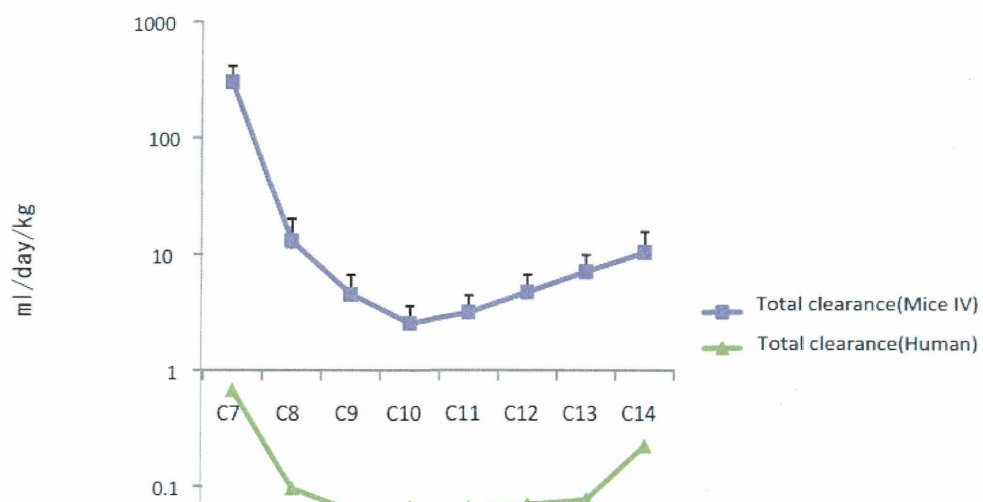


図 5. PFCA clearances in mice and humans

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）  
総合研究報告書 資料 1 3

マウスを用いた母乳中PFCAの分泌割合の検討

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学大学院医学研究科・教授  
研究分担者 原田 浩二 京都大学大学院医学研究科・准教授  
研究協力者 藤井 由希子 京都大学大学院医学研究科・大学院生

研究要旨

有機フッ素カルボン酸(PFCAs)は環境中に検出される汚染物質である。ヒトにおいても血清を始め母乳中からも炭素鎖が異なる PFCA 類の検出が確認されているが、血清から母乳への移行係数についての検討はされていない。本研究では PFOA(C8)を含む炭素鎖 5 から 13 (C5-C13)の PFCA 類に注目しマウスを用いて母乳中への分泌を評価した。投与 24 時間後のマウスの血清中と母乳中の PFCAs の移行係数 (母乳中 PFCAs/血清中 PFCAs) は C7 が 1.56 最も高く、C8 から C13 までは 0.22 から 0.54 の幅に収まった。(C8:0.36, C9:0.34, C10:0.22, C11:0.23, C12:0.35 C13:0.54) 。このように炭素鎖長で大きく異なり、短鎖 PFCAs (C7)と中長鎖 PFCAs(C8 -C13)の間には血中からの分泌において大きな差があることが確認された。

A. 研究目的

有機フッ素カルボン酸(PFCA 類)は環境中に検出される汚染物質である。近年、主たる汚染物質である PFOA(炭素鎖 8, C8)以外の炭素鎖長の異なる類縁物質 (炭素鎖 9~14, C9~C14)の血清中増加が東アジア地域において見られている(Harada et al., 2011)。

PFOA 曝露が乳児の発達に与える影響について近年多くの研究がなされてきた。その中で、乳児の曝露経路として母乳を介する経路が注目されている。しかし、母体血中から母乳への移行の動態について十分な知見がない。我々の報告では、母乳中からも炭素鎖が異なる PFCA 類(C8-C13)を検出しており(Fujii et al., 2012)、異なる炭素長の有機フッ素カルボン酸の

母体から母乳への移行を評価する必要がある。しかしながら、比較的先行研究が豊富な PFOA(C8)を除き、PFCAs の母乳中への移行割合は現在まで明らかにされていない。

本研究の目的は、マウスを用いて、化学物質の母乳中への移行動態を評価する手法を開発することである。

B. 研究方法

本研究計画は京都大学動物実験委員会承認されている。

出産14-9日後の野生型FBV/Nマウスの雌 (n=4) に PFCAs(C5-C14) 各 3.17nmol/gを尾静脈注射投与した。マウス用搾乳機の詳細は写真1に示す。24時間後に麻酔下で搾乳を行った。一匹のマウスから約10分の作業で約1-2mlの母乳を採取し(写真2)、直

後に血清を回収した。検体に対してイオンペア抽出、誘導体化後ガスクロマトグラフィー・質量分析法により各PFCAs濃度を測定した。

#### C. 研究結果

結果は Table1 に示す。マウス血清中 PFCAs は C8 をピークに短鎖(C7)もしくは長鎖(C9-C13)ほど低い濃度になった(nmolg/ml-serum; C7:1.43, C8:15.56, C9:13.71, C10:3.82, C11:3.47, C12:1.22, C13:0.68)。母乳中 PFCAs も同様の傾向を示した(nmolg/ml-milk; C7:2.16, C8:5.58, C9:4.73, C10:0.79, C11:0.66, C12:0.39 C13:0.30)。母乳中へのPFCAs 分泌割合(母乳/血清)は C7 が 1.56 最も高く、C8 から C13 までは 0.22 から 0.54 の幅に収まった。(C8:0.36, C9:0.34, C10:0.22, C11:0.23, C12:0.35 C13:0.54)。

#### D. 考察

投与 24 時間後のマウスの血清中と母乳中の PFCAs の関係(母乳中PFCAs/血清中PFCAs)は C7 (1.56)と C8-C13(C8:0.36, C9:0.34, C10:0.22, C11:0.23, C12:0.35 C13:0.54)と両者の間で大きく異なり、短鎖 PFCAs (C7)と中長鎖 PFCAs(C8-C13)の間には血中からの分泌において大きな差があることが確認された。

また PFOA(C8)のみについて母乳中分泌の検討を行った先行研究(Fenton et al., 2009)では、分泌割合は 37%であり、今回の 36%に近い数値となっており、本研究の妥当性が検証された。

#### E. 結論

本研究ではマウスの搾乳に成功し、母乳中PFCAs分泌割合の検討を行った。結果として投与24時間後の母乳中PFCAs/血清中PFCAsは短鎖PFCAs(C7: 156%)と中長鎖PFCAs(C8-C13(54-22%))と両者の間で大きくことなることが確認された。今後は投与されたPFCAsの他の臓器への分配を含めた評価が必要とされる。

#### 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

なし

#### 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

- Harada, K.H., Hitomi, T., Niisoe, T., Takanaka, K., Kamiyama, S., Watanabe, T., Moon, C.S., Yang, H.R., Hung, N.N., Koizumi, A., 2011. Odd-numbered perfluorocarboxylates predominate over perfluorooctanoic acid in serum samples from Japan, Korea and Vietnam. *Environ Int* 37, 1183-1189.
- Fujii Y, Yan J, Harada KH, Hitomi T, Yang H, Wang P, Koizumi A. 2012. Levels and profiles of long-chain perfluorinated carboxylic acids in human breast milk and infant

formulas in East Asia.  
Chemosphere 86, 315-321.  
Fenton SE, Reiner JL, Nakayama SF,  
Delinsky AD, Stanko JP, Hines EP,  
White SS, Lindstrom AB, Strynar  
MJ, Petropoulou SS. 2009. Analysis

of PFOA in dosed CD-1 mice. Part 2.  
Disposition of PFOA in tissues and  
fluids from pregnant and lactating  
mice and their pups. *Reprod Toxicol.*  
27:365-72



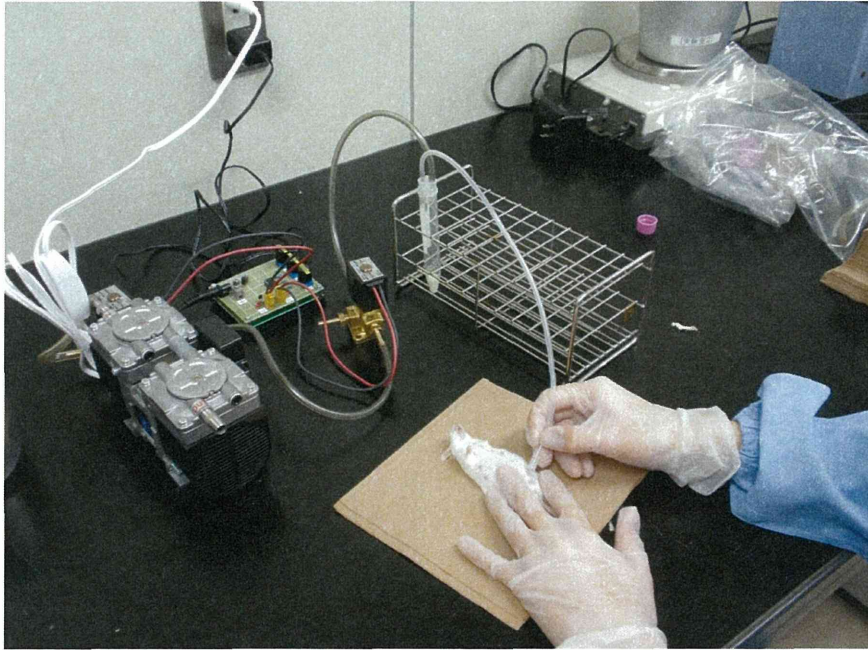


写真 1. マウス搾乳機

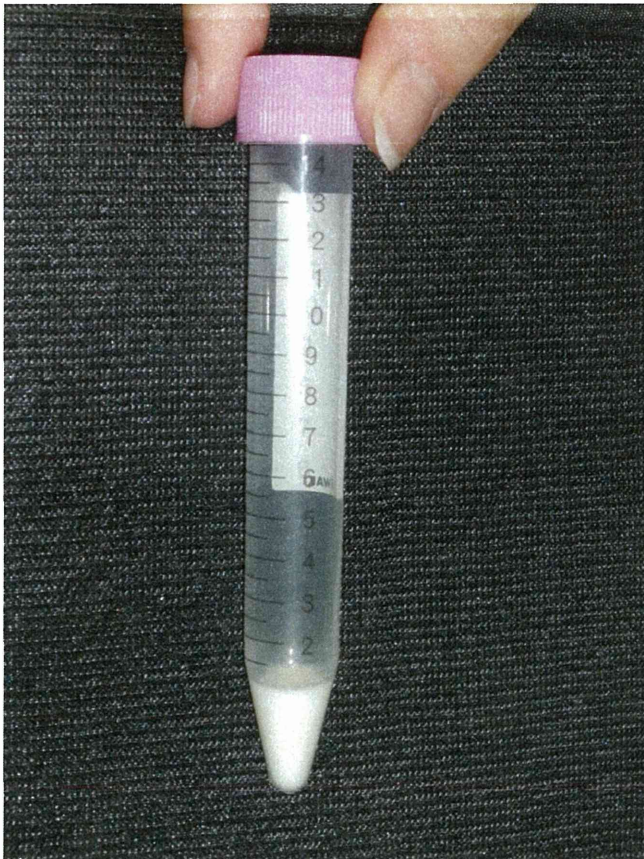


写真 2. 採取されたマウス母乳

資料 [ I I I ]  
系統的持続的な試料の収集

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）

総合研究報告書 資料 1 4

系統的持続的な試料の収集と他機関への試料の提供

研究代表者	小泉 昭夫	京都大学大学院医学研究科・教授
研究分担者	原田 浩二	京都大学大学院医学研究科・准教授
研究分担者	小林 果	京都大学大学院医学研究科・特定助教
研究協力者	人見 敏明	京都大学大学院医学研究科・特定講師
研究協力者	藤井 由希子	京都大学大学院医学研究科・大学院生
研究協力者	新添 多聞	京都大学防災研究所・研究員

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。試料収集を開始し、京都大学生体試料バンクへ、平成24年度は成人男女の血液(血清、全血)182検体、母乳171検体、食品食品228検体を、平成25年度は成人男女の血液(血清、全血)130検体、母乳25検体、陰膳食事201検体、海外流通食品5検体、平成26年度は成人男女の尿検体294検体を収納、登録した。また他機関へ、尿試料102検体（1990年代～2010年）、母乳試料30検体（日中韓2008年）、陰膳食事試料30検体（150日食分・日中韓1990年代、2008年）、陰膳食事試料55検体（2011年）、血清試料120検体（2007年～2010年）を試料バンクから提供を行った。

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、環境化学研究者が参加する学術集会での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（図 1、2）。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。また近年、中国での食品偽装などによりどのような物質に対処すべきかを検討するため、上海市で油脂試料を収集した。

バンクの試料は他機関の研究者の

申請に応じて、提供を行ってきた。

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推進企画を通じて行った。

B. 研究方法

京都大学大学院医学研究科・医学部及び医学部附属病院 医の倫理委員会より、E25「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」の研究計画の承認を得て、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、協力を前向きな参加者に、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、昨年度、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。この対照としてこれまでの継続性、また協力機関の状況から、宇治、高山2地点を選定した。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一日食の試料を収集した。

調査は、2012年8月と11-12月、2013年8月と11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ミキサーで粉碎・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。

#### 海外流通食品の収集

上海市で、スーパーマーケットにおいて複数銘柄の油脂試料を購入した。

#### 他機関への試料の提供

食事からの農薬摂取を評価する目的で、名古屋大学へ尿試料 102 検体（1990年代～2010年）を提供した。

食事からの臭素系難燃剤の摂取を評価するため、母乳試料 30 検体（日中韓 2008 年）、陰膳食事試料 30 検体（150 日食分・日中韓 1990 年代、2008 年）を第一薬科大学に提供した。

#### バンクの利用の促進

2014 年 5 月 15 日に京都大学で開催された第 23 回日本環境化学学会討論会において、京都大学生体試料バンク：現在までの成果と現状および将来についてのフォーラムを行った。

### C. 研究結果

#### 食事検体の収集

陰膳法では福島県で 429 食日分の検体を試料バンクに収納、登録した。

#### 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。平成 25 年度を通じて、宇治市において血清、全血試料各 130 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。平成 25 年度を通じて、国内 2 地域において母乳試料 25 検体を収集した。

#### 尿試料の収集

平成 26 年度を通じて、京都市、宇治市において尿試料 294 検体を収集した。

#### 海外流通食品の収集

上海市における食用油・乳類の試料 5 検体を採取し、試料バンクに収納、登録した。

#### 他機関への試料の提供

第一薬科大学に提供した母乳試料 30 検体（日中韓 2008 年）、陰膳食事試料 30 検体（150 日食分・日中韓 1990 年代、2008 年）、食事からの臭素系難燃剤の摂取を評価するため、血清試料 120 検体（2007 年～2010 年）の分析結果は本報告書に記載した。

名古屋大学へ提供した尿試料 102 検体（1990 年代～2010 年）は分析を完了している。

食事からの塩素系農薬の摂取を評価するため陰膳食事試料 55 検体（2011 年）を大阪府立公衆衛生研究所に提供した。

#### バンクの利用の促進

フォーラムで紹介し、利用の問い合わせが 3 件あり、1 件は提供を実施し、他の問い合わせについては詳細について検討を行っている。

### 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。2013 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。また中国で脂溶性物質を含むと考えられる個別品目について採取した。

血液試料、母乳試料は食事試料からのデータを補完する目的で採取されており、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食事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、有益な情報をもたらすことが期待される。

尿試料は生物学的モニタリングに

より食事試料からのデータを補完する目的で採取されており、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。

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、収集された食事、血液、母乳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。

また各汚染物質の専門的分析を行う他機関に試料を提供することで食の安全に関する研究の推進に資することができた。

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食事 429 検体、同一対象者の血清と全血が共に 312 検体、母乳 196 検体、尿 294 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。

他機関へ、尿試料 102 検体、母乳試料 30 検体、陰膳食事試料 85 検体、血清試料 120 検体を試料バンクから提供を行った。

#### 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

小泉昭夫、京都大学生体試料バンク：現在までの成果と現状および将来、第 23 回 日本環境化学会討論会、(2014 年 5 月 14-16 日 京都大学) 上山純、原田浩二、杉浦友香、大坂彩、小泉昭夫、上島通浩、日本人における尿中殺虫剤曝露指標濃度の年次推移、第 85 回日本衛生学会 (2015 年 3 月 26-28 日 和歌山)

#### H. 知的財産権の出願・登録状況

(予定を含む)

なし



図1 京都大学大学院医学研究科G棟  
3階336号室サンプルルーム (-20℃)



図2 京都大学大学院医学研究科G棟  
3階336号室サンプルルーム

資料 [IV]  
モニタリングデータなどを用いた排出  
モデリング



都市圏水環境における残留性有機フッ素カルボン酸の排出源推定

研究代表者 小泉 昭夫 京都大学大学院医学研究科・教授  
研究協力者 新添 多聞 京都大学防災研究所・研究員  
研究協力者 藤井 由希子 京都大学大学院医学研究科・大学院生

研究要旨

本研究では、都市部から河川への残留性有機フッ素カルボン酸（PFCAs）の排出の実態を明らかにすることを目的に、淀川水系の河川水を採取、分析して、下水処理場を通じた排出という観点から解析を行った。その結果、桂川、宇治川、木津川全体でPFCAsの排出量は $237 \text{ ng day}^{-1}$ となった。組成としては炭素数8の成分が卓越するが、地域によっては長鎖成分が多く含まれていた。下水処理場からの排出量に対する因子分析の結果、2つの排出源が存在し、その1つは食料品製造業との関連が示唆され今後食品の汚染については評価が必要と考えられた。

A. 研究目的

有機フッ素カルボン酸（perfluorinated carboxylic acids, PFCAs）のうち、8つの炭素原子を持つペルフルオロオクタン酸（perfluorooctanoic acid, PFOA）は界面活性剤、撥水剤、塗料、フッ素樹脂製造用添加剤などとして1940年代より工業、商業目的で広く活用されてきた。近年その残留性、生物濃縮性に注目が集まるとともに、動物実験で発がん性が示唆され（Abdellatif et al., 1991; Nilsson et al., 1991）、疫学調査でヒト胎児の成長毒性が示唆される（Fei et al., 2009; Washino et al., 2009）など、健康影響が懸念されるようになった。2006年、米国環境保護庁の呼びかけでフッ素樹脂大手8社がPFOA自主削減プログラムを開始するなど、PFOAの製造と排出削減の取

り組みが進んでいる（EPA, 2013; ダイキン工業, 2012）。一方、フッ素樹脂製造過程以外の排出源についてはいまだ不明な点が多い。また、PFOA以外のPFCAsやその前駆体については、その用途や生産量などほとんど明らかになっていない。

筆者らが2000年代前半と後半に日本で採取したヒトの血清におけるPFCAs濃度を調べたところ、炭素数7と8のPFCAs濃度には減少が見られたが、炭素数9から13のPFCAs濃度はすべて増加しており、炭素数7から13のPFCAs濃度の総和も上昇していた（Harada et al., 2011）。また、2010年頃に日本、韓国、中国で採取された母乳を調べたところ、日本の試料において炭素数8から10のPFCAsが韓国、中国より有意に高いレベルで検出された（Fujii et al., 2012a）。

一方、北海道、京都、沖縄で採取し

た食事試料における炭素数 8 から 14 の PFCAs 全体の濃度を 1992 年と 2000 年代後半で比較したところ、有意に上昇していた(Fujii et al., 2012b)。また、家庭の掃除機ダスト試料を調べたところ、77 検体のほとんどから PFCAs が検出され、炭素数 9、8、11 の順で濃度が高かった(Liu et al., 2011)。さらに、原材料として PFCAs の前駆体であるフッ素化合物を含んでいる化粧品等の調査を行ったところ、化粧品 15 製品中 13 製品、日焼け止め 9 製品中 8 製品から PFCAs が検出された(Fujii et al., 2013)。

以上の調査結果はいずれも PFCAs の未知の汚染源が存在し、ヒトの曝露源となっていること、特に炭素数 9 以上の長鎖成分で増加傾向にあることを強く示唆している。従って、食の安全を確保するためにも、環境中 PFCAs の排出源を探る必要がある。

排出源として、特定の事業所における生産活動による排出と不特定の一般家庭などにおける消費活動による排出が考えられるが、いずれの場合も下水処理場を通して河川に放流される。淀川水系は主に宇治川、桂川、木津川から成り、京都府と大阪府の府境で合流し淀川となる。京都府南部の都市部から出る排水はすべて淀川水系の処理場を通じて淀川に注ぐ。7つの下水処理場の処理人口の総計は 200 万人を超えており、大都市圏を流域にもつ水系と考えてよい(表 1)。本研究では淀川水系の河川水を採取し、炭素数 7 から 14 の PFCAs (PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFTrA、PFTeA; 表 2) の濃度を測定して河川による輸送量の推定を行い、下水処理場を通じた大都市圏からの排出量を見積もった。

## B. 研究方法

### B-1. 河川水採取

2013年5月8日に淀川水系の44地点で河川水を採取した(表 3、図 1)。比較のために、PFOAの大規模な排出源として知られてきた摂津市に位置するフッ素樹脂製造拠点(Saito et al., 2004; Niisoe et al., 2010)を管轄地域に含む下水処理場の排水も採取した(図 1; P45)。川の表層水を汲み上げ、メタノールと純粋で洗浄したポリエチレン容器に懸濁物とともに2L採取し、4°Cで保存した(図 2)。

### B-2. 分析

水試料500mLは石英フィルターで濾過し、逆相陰イオン交換樹脂カートリッジに通水し、1%アンモニアメタノールで溶出した。石英フィルターは50mLメタノールで洗浄し、懸濁物中のPFCAsを抽出した。

メタノール抽出液を乾燥させ、臭化ベンジルでエステル化し、GC/NCI/MSにて分析した。

### B-3. 河川流量とPFCAsの輸送量および排出量の推定

河川によるPFCAsの輸送量を評価するため、サンプリング当日の河川流量の推定を行った。淀川水系の流量データは必ずしも充実しているとはいえないが、国土交通省より2000年代前半の河川流量が提供されている(<http://www1.river.go.jp/>)。気象庁アメダス(<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>)によれば、淀川水系流域では同年4月30日に10ミリを超える降水が観測されたのを最後に、採取日までの1週間は目立った降水は確認されておらず、サンプリング当日は静穏時に典型的な流量であ

ったと思われる。利用できる河川流量データのうち、本研究の採取日までのおよそ1週間の天候が似通っていたと思われる2004年5月3日の値を用いた（表4）。ただし、同日の測定データの欠損している観測点については異なる日の中から同様の条件のデータを選んだ。

サンプリング地点における流量は、近傍にその河川流量の観測点が存在するときはその値を用い、存在しないときは河川合流部における流量のバランスから推定した。また、下水処理場からの排水量は処理能力（表1）に一定の稼働率を掛けた値とし、桂川と西高瀬川の合流部のバランスから推定した。

$$F_{P4} + C_{SP2} \times f + F_{P12} + F_{P8} = F_{P5} \quad (1)$$

$$F_{P8} = F_{P7} + C_{SP1} \times f$$

ここで、 $F$ は測定地点における流量、 $C$ は処理能力、 $f$ は稼働率。P7では晴天時はほとんど流れがないため（図3）、 $F_{P7}$ は $F_{P8}$ の1%と仮定した。

測定地点におけるPFCAs濃度に推定流量を掛けた値をその地点における輸送量とした。河川流量とPFCAs輸送量は河川の合流地点の上流側の和と下流側の値を比較して検証を行った。次に、下水処理場（SP1-7）の最も近くの下流側と上流側の測定点における輸送量の差をその下水処理場の管轄地域からの排出量とした。ただし、SP2については桂川と西高瀬川に放流しており（京都市, 2013）、それぞれの放流量が不明である。そこで、桂川と西高瀬川の合流点の上流側と下流側の輸送量のバランスを仮定してSP2からの排出量を求めた。

桂川の上流には南丹市と亀岡市、木津川の上流には伊賀市と名張市が存在し、下水処理場からの排水を放流し

ている。また、宇治川（瀬田川）および琵琶湖疏水の上流は琵琶湖であるが、滋賀県の下水処理場の排水はすべて河川を通じて琵琶湖に放流される。そこで、本研究では測定点のうち桂川最上流部（P1）、宇治川（瀬田川）最上流部（P16）と琵琶湖疏水取水口（P27）、木津川最上流部（P30）におけるPFCAsは、それぞれの上流部の地域を管轄する仮想の下水処理場（SP01-03）からの排水であるとみなして評価した（表5）。

#### B-4. 因子分析

7つの下水処理場（SP1-7）および3つの仮想の下水処理場（SP01-03）について、PFCAs排出量を変数として因子分析を行った。軸の回転にはバリマックス回転を用いた。分析にはR Version3.1.0（The R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria）を使用した。

#### B-5. 排出源の推定

河川水中PFCAsの排出源について推定するため、面源と点源の可能性について検討を行った。面源の指標として下水道の処理人口、点源の指標として2012年度工業統計の製造品出荷額（経産省, 2013）との比較を行った。その際、工業統計は行政区ごとに与えられるため、各下水処理場の管轄地域について和をとった値をPFCAsの排出量と比較した（表5）。ただし、SP1とSP2の管轄地域は行政区で分離することができないため、全体を一つの処理場（SP1+2）として扱った。

### C. 研究結果

### C-1. 河川水中PFCAs濃度

採取地点における河川水中PFCAs濃度を表6および図4に示す。淀川水系で最も濃度が高いのは西高瀬川の下水処理場（SP2）上流部（P7）で、PFOA濃度が45.4 ng L<sup>-1</sup>であった（図4b）。比較のために採取した摂津市の下水処理場排水（P45）と同程度であった。前述の通り、P7付近では晴天時は流量がほとんどなく（図3）、地中に堆積した汚染物質が雨水とともに流れ出して滞留することで知られている。

琵琶湖から流れ出る宇治川（図4e）と琵琶湖疏水（図4f）、上流部に工業地域が存在する木津川（図4g）、都市部を流れる山科川（図4f）の測定点は全体が同程度の汚染レベルである。淀川も同程度であるが、河口に近づくにつれて流量が増していくため、濃度は下がっていく（図4h）。同じく工業地域が上流部に存在する桂川は下水処理場からの排水の流入により濃度が大きく増加するが、それ以前の濃度は非常に低い（図4a）。また、山間部を源流に持ち、主に住宅地を流れる鴨川および高野川の濃度は低い（図4c、d）。

### C-2. 組成

図5は各測定点における河川水中PFCAsの組成である。淀川水系における典型的な組成は宇治川（図5e）、淀川（図5h）に見られるように、PFOAがおおよそ40%を占め、次いでPFHpAとPFNAがそれぞれ20%強を占めるというものである。PFOAの排出源である摂津市（P45）での組成も同様であるが（図5b）、淀川水系の水源である琵琶湖でもすでに同様の組成が見られる（図5e、f）。また鴨川（図5c）、高野川（図5d）、山科川（図5f）でも同様である。これに対して、桂川で

はPFOAが最大の成分ではあるが、全体に占める割合が小さく、他の河川に比べて長鎖成分（PFNA、PFDA、PFUnA）の占める割合が大きい（図5a）。木津川ではPFOAの占める割合が他の河川よりも大きく、5割を超える（図5g）。西高瀬川は下水処理場SP2の上流部と下流部で組成が異なり、上流部では淀川水系に典型的な組成であるが、下流部ではPFNAがPFOAと並んで主成分となる。

### C-3. 河川流量とPFCAsの輸送量および下水処理場からの排出量の推定

観測値を基に静穏時の淀川水系の流量を推定したところ、桂川、宇治川、木津川の合流下部における流量は144 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>における比率はそれぞれ18%、73%、9%であった（表7、図6）。国土交通省による流量データのうち、3点における観測値は推定には使用しなかったが、推定値とよく一致している。式（1）から推定した下水処理場の稼働率は61%となったが、晴天時においても下水処理場からの排水が河川流量を増大させていることがわかる。

河川中PFCAs濃度に推定流量を掛けて淀川水系による輸送量を算出した（表8、図7）。淀川の本流である宇治川による輸送量は、琵琶湖から流れ出す時点で既に大きい（図7e）。下流に向かって徐々に増えていくが、P25の下流で大きく増大している。宇治川はP25とP26の間でSP6の排水が流入し、P26とP34の間で桂川、木津川と合流するが、合流点の上流側の測定地点（宇治川:P26、桂川:P6、木津川:P33）における輸送量を比較すると、桂川の影響も大きいことがわかる。桂川による輸送量はP4までは小さいが、SP1とSP2の排水が流入するP4と