

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

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15

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 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 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言いが、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处理場(SP2)上流部(P7)で、PFOA濃度が 45.4 ng L^{-1} であった(図4b)。比較のために採取した摂津市の下水处理場排水(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处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)。西高瀬川は下水处理場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处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 $144 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 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)から推定した下水处理場の稼働率は61%となったが、晴天時においても下水处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

P5の間、SP5の排水が流入するP5とP6の間で大きく増大する(図7a)。木津川による輸送量は合流部での桂川、宇治川よりは小さいが、P4までの桂川よりは遥かに大きく、SP7の排水の流入地点より上流のP30の値とあまり変化がない(図7g)。琵琶湖疏水は流量が小さいため輸送量は小さい(図7f)。山科川による輸送量はさらに小さいが、P4までの桂川よりも大きい。西高瀬川は濃度は非常に大きかったが流量が小さいため、輸送量としては小さい(図7b)。鴨川、高野川による輸送量は無視できるほどに小さい(図7c、d)。宇治川水系合流後のP34における輸送量はPFCAs全体で237 g day⁻¹であり、成分としてはPFOA、PFHpA、PFNAの順で多く、それぞれ56%、24%、11%を占める。

推定輸送量の検証のため、河川合流地点の下流部の推定値と上流部の推定値の和を比較したところ非常に高い相関が見られた(図8)。ただし、対数スケールでの回帰直線の傾きが0.983となることから、下流側で若干の過小評価となる傾向がある。

下水処理場の下流部と上流部の輸送量の差から、それぞれの排出量を推定した(表9、図9)。B-3で述べた通り、桂川、宇治川、木津川の上流部についても仮想の下水処理場があるとして評価した。ただし、PFDoA、PFTrA、PFTeAは推定輸送量が非常に微量であり解析が困難であるため、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnAについて行った。PFCAs全体の排出量はSP5、SP02、SP6の順で大きく、それぞれ77.4、71.9、64.2 g day⁻¹であった。主要成分であるPFOAの排出量で見ると、SP02、SP6、SP5の順で大きく、それぞれ38.6、35.2、20.1 g day⁻¹である。SP5はPFCAsの排出量

が大きいだけでなく、PFNA、PFDA、PFUnAの長鎖成分が多いという点でも特異的である。

C-4. 因子分析

排出源について検討するため因子分析を行った。PFCAs排出量を変数として2つの因子を抽出したところ、バリマックス回転後の因子寄与率は第1因子が0.494、第2因子が0.456となり、適合度検定のp値は0.007となった。因子負荷量から、短鎖成分(PFHpA、PFOA)は第1因子、長鎖成分(PFDA、PFUnDA)は第2因子の影響を受け、中間のPFNAは双方の影響を受けていることがわかる(表10)。

図10は各下水処理場の因子得点の散布図である。SP5のみが第2因子を持ち、その他は第1因子の軸に沿うように並んでいることから、長鎖成分が多いという特性を有するSP5は特異な排出源を持つことが強く示唆される。また、SP1、SP3、SP4、SP7、SP01はほぼ同じ位置で重なっている。

C-5. 排出源の推定

下水処理場の第1因子得点と処理人口とを比較したところ有意な相関が得られた(図11、 $p=0.018$)。

工業統計の製造品出荷額は産業分類ごとに値が与えられる。因子分析の結果から特異であると判定されたSP5を除く下水処理場からのPFCAs推定排出量と比較したところ、「食品製造業」の出荷額と高い相関が得られた(図12)。特にPFOA、PFNA、PFDA(炭素数8-10)で相関が高いが、PFUnA(炭素数11)は相関が比較的低い。ただし、桂川上流のSP01は、該当地域である南丹市、亀岡市での出荷額の大きさに対してPFCAsの排出量が非常に低く、常に回帰直線による

予測値との差が大きい。

D . 考察

本研究では淀川水系の河川水中PFCAs濃度の測定値から河川による輸送量を推定した(表8)。成分として卓越するのはPFOAで、その輸送量は桂川、宇治川、木津川合流点の下流側(P34)で 133 g day^{-1} となった。これは気象条件による変動を考慮しなければ年間49 kgに相当する。Zushi et al. (2011) は東京湾に注ぐ6つの河川のPFCAs排出量を評価しているが、PFOAについては年間4.7–28.0 kgとなっており、本研究による評価値はこれより大きい。2003年の調査で関西の飲料水中PFOA濃度が高いことが報告されているが(Saito et al., 2004)、現在の飲料水中PFCAs濃度を他の地域と比較してみる必要がある。

淀川水系の中で最も寄与の大きいのは本流である宇治川であるが、琵琶湖から流れ出す地点(P16)でのPFCAs輸送量は木津川との合流点の上流側(P26)における輸送量のおよそ3分の1強におよぶ。木津川では上流部の影響はさらに顕著であり、PFOA輸送量は最上流部(P30)とあまり変化が見られない。これに対して桂川では京都市内の下水排水が流入するまではPFCAs輸送量は非常に小さかった。

次に、桂川、宇治川、木津川の上流部に、該当する地域に相当する仮想の下水処理場があると仮定し、下水処理場を通じた地域からのPFCAs排出という観点から評価を行った(表9)。排出量の最小、最大はそれぞれ 2.13 g day^{-1} (SP01)、 77.4 g day^{-1} (SP5)と幅があった。因子分析の結果、SP5以外には共通の排出源(第1因子)が

存在し、SP5には別の排出源(第2因子)が影響していることが強く示唆された(図10)。また、因子負荷量から、第1因子は短鎖成分、第2因子は長鎖成分に影響を与える排出源であることも示唆される。

排出源を推定するため、面源の指標として処理人口、点源の指標として工業統計の製造品出荷額を用いて比較を行った。因子分析により排出量から抽出した第1因子と都市の規模を表す処理人口には有意な相関が見られた(図11)。筆者らは化粧品や日焼け止め製品の多くにPFCAsが含まれていることを確認しており(Fujii et al., 2013)、生活排水が第1因子に影響している可能性がある。

工業統計の値は23の産業分類ごとに与えられるが、その中でPFCAs排出量と最も高い相関が得られたのが食料品製造業であった。近年、食品の撥水、撥油性包装材のコーティングにPFCAsの前駆種であるpolyfluoroalkyl phosphate esters(PAPs)が使用されており、実際に市場に流通する食品からPAPsおよびPFCAsが検出されたという報告がなされている(Trier et al., 2011; Gebbink et al., 2013)。PFHpAで比較的相関が低いことやSP01のように回帰直線から大きくはずれる測定点もあることから(図12)、因子分析で示された第1因子との関連を断定することはできないが、可能性を否定することもできない。

E . 結論

本研究では都市部におけるPFCAs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。

冒頭に述べた通り、摂津市にはフッ素樹脂の製造拠点が存在し、PFOAの排出源であったが、環境への排出は2012年には2000年比で99%以上削減されたとされている(ダイキン工業, 2012)。実際、本研究による摂津市の下水処理場からの排水(P45)のPFOA濃度は2003年の報告値(Saito et al., 2004)より3桁減少していた。

しかしながら本研究の成果により、PFOAは現在も淀川に排出されており、その量は桂川、宇治川、木津川全体で133 ng day⁻¹に及び、他のPFCAs成分の輸送量も合計すれば同程度であることが分かった。また、地域によっては長鎖成分が多く含まれていることも明らかになった。さらに、排出源について検討した結果、PFCAs排出量には生活排水との関連とともに、食料品製造業との関連が示唆された。食品の撥水、撥油性包装材のコーティングにPFCAsの前駆種であるpolyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs)が使用されているため、実際に市場に流通する食品からPAPsおよびPFCAsについて測定する必要がある。以上の結果は、食の安心、安全にとって潜在的な脅威と成り得る問題である。また、飲料水の供給源であるため水質調査と排出源に関する検討も継続していく必要がある。

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

1. 伊賀市, 2011. 下水道事業について;
<http://www.city.iga.lg.jp/ctg/C85/85.html>.
2. 亀岡市, 2013. 平成24年度亀岡市の下水道;
<http://www.city.kameoka.kyoto.jp/jougesuidou/documents/gesuidoutoukei242.pdf>.
3. 京都市, 2013. 平成25年度版 公共下水道統計年報, 京都市上下水道局;
<http://www.city.kyoto.lg.jp/suido/cmsfiles/contents/0000007/7558/toukeinenpou25-gesui.pdf>.
4. 京都府, 2013. 京の水環境保全と安全なくらしのために(下水道・農業集落排水・浄化槽) 2013, 京都府文化環境部;
<http://www.pref.kyoto.jp/gesuido/1202428166882.html>.
5. 経産省, 2013. 工業統計調査平成24年確報市区町村編, 経済産業省;
<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/result-2/h24/kakuho/sichoson/index.html>.
6. 滋賀県, 2014. 平成25年度滋賀県の下水道事業, 滋賀県琵琶湖環境部下水道課;

- <http://www.pref.shiga.lg.jp/d/gesuido/sougoutyousei/siganogesuidoujijyou/h25.html>.
7. ダイキン工業, 2012. フッ素化学製品におけるPFOA全廃に向けた進捗状況;
<http://www.daikin.co.jp/press/2012/121221/index.html>.
 8. 名張市, 2009. 下水道建設室業務案内;
<http://www.city.nabari.lg.jp/hp/menu000000500/hpg000000480.htm>.
 9. Abdellatif A.G., Preat V., Taper H.S., Roberfroid M., 1991. The modulation of rat liver carcinogenesis by perfluorooctanoic acid, a peroxisome proliferator. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **111**, 530-537.
 10. EPA, 2013. *2010/2015 PFOA Stewardship Program*;
<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>.
 11. Fei C., McLaughlin J.K., Lipworth I., Olsen J., 2009. Maternal levels of perfluorinated chemicals and subfecundity. *Hum. Reprod.* **24**, 1200-1205.
 12. Fujii Y., Yan J., Harada K.H., Hitomi T., Yang H., Wang P., Koizumi A., 2012a. Levels and profiles of long-chain perfluorinated carboxylic acids in human breast milk and infant formulas in East Asia. *Chemosphere* **86**(3), 315-321.
 13. Fujii Y., Harada K.H., Koizumi A., 2012b. Analysis of perfluoroalkyl carboxylic acids in composite dietary samples by gas chromatography/mass spectrometry with electron capture negative ionization. *Environ. Sci. Technol.* **46**(20), 11235-11242.
 14. Fujii Y., Harada K.H., Koizumi A., 2013. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents. *Chemosphere* **93**(3), 538-544.
 15. Gebbink WA., Ullah S., Sandblom O., Berger U., 2013. Polyfluoroalkyl phosphate esters and perfluoroalkyl carboxylic acids in target food samples and packaging—method development and screening. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20**, 7949-7958.
 16. Harada K.H., Hitomi T., Niisoe T., Takenaka 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**(7), 1183-1189.
 17. Liu W., Chen S., Harada K.H., Koizumi A., 2011. Analysis of perfluoroalkyl carboxylates in vacuum cleaner dust samples in Japan. *Chemosphere* **85**(11), 1734-1741.
 18. 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**(20), 7852-7857.
 19. Nilsson R., Beije B., Preat V.,

- Erxon K., Ramel C., 1991. On the mechanism of the hepatocarcinogenicity of peroxisome proliferators. *Chem. Biol. Interact.* **78**, 235-250.
20. Saito N., Harada K., Inoue K., Sasaki K., Yoshinaga T., Koizumi A., 2004. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J. Occup Health* **46**, 49-59.
21. Trier X., Granby K., Christensen JH., 2011. Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **18**, 1108-1120.
22. Washino N., Saijo Y., Sasaki S., Kato S., Ban S., Konishi K., Ito R., Nakata A., Iwasaki Y., Saito K., Nakazawa H., Kishi R., 2009. Correlations between prenatal exposure to perfluorinated chemicals and reduced fetal growth. *Environ. Health Perspect.* **117**, 660-667.
23. Zushi Y., Ye F., Motegi M., Nojiri K., Hosono S., Suzuki T., Kosugi Y., Yaguchi K., Masunaga S., 2011. Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo Bay basin of Japan. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 2887-2893.

表 1 . 京都府南部の下水処理場。

下水 処理場	名称	緯度 ^a	経度 ^a	主な管轄地域	処理人口 (10 ³ 人)	処理能 力(10 ³ m ³ d ⁻¹)
SP1 ^b	吉祥院	34.970	135.739	京都市(中京区、下 京区、南区)	85	114
SP2 ^b	鳥羽	34.951	135.734	京都市(山科区、伏 見区、西京区除く)	783	914
SP3 ^b	石田	34.939	135.797	京都市(山科区)	208	185
SP4 ^b	伏見	34.919	135.742	京都市(伏見区)	146	148
SP5 ^c	洛西	34.903	135.708	京都市(西京区)、 向日市、長岡京市	353	211
SP6 ^c	洛南	34.891	135.702	宇治市、城陽市、八 幡市、京田辺市	362	167
SP7 ^c	木津川 上流	34.776	135.801	木津川市	81	26.9
計					2,018	

^a放流口の位置。

^b京都市(2013)より引用。

^c京都府(2013)より引用。

表 2 . 対象PFCAs。

PFCA	炭素数	略称
Perfluoroheptanoic acid	7	PFHpA
Perfluorooctanoic acid	8	PFOA
Perfluorononanoic acid	9	PFNA
Perfluorodecanoic acid	10	PFDA
Perfluoroundecanoic acid	11	PFUnDA
Perfluorododecanoic acid	12	PFDoDA
Perfluorotridecanoic acid	13	PFTrDA
Perfluorotetradecanoic acid	14	PFTeDA

表3. 河川水採取地点(2013年5月8日実施)

測定点	河川	緯度	経度
P1	桂川	35.0122	135.6765
P2	桂川	34.9993	135.7044
P3	桂川	34.9823	135.7147
P4	桂川	34.9574	135.7274
P5	桂川	34.9079	135.7167
P6	桂川	34.8949	135.6968
P7	西高瀬川	34.9728	135.7361
P8	西高瀬川	34.9499	135.7391
P9	鴨川	35.0797	135.7405
P10	鴨川	35.0382	135.7664
P11	鴨川	35.0274	135.7717
P12	鴨川	34.9465	135.7407
P13	高野川	35.0560	135.7912
P14	高野川	35.0341	135.7745
P15	琵琶湖(瀬田川始点)	34.9933	135.9056
P16	瀬田川(宇治川上流)	34.9784	135.9077
P17	瀬田川(宇治川上流)	34.9569	135.9111
P18	瀬田川(宇治川上流)	34.9162	135.8807
P19	宇治川	34.8783	135.8464
P20	宇治川	34.8818	135.8208
P21	宇治川	34.9164	135.7901
P22	宇治川	34.9271	135.7686
P23	宇治川	34.9202	135.7481
P24	宇治川	34.9141	135.7390
P25	宇治川	34.8965	135.7189
P26	宇治川	34.8916	135.6999
P27	琵琶湖疎水(取水口)	35.0134	135.8598
P28	山科川	34.9410	135.8000
P29	山科川	34.9310	135.7914
P30	木津川	34.7524	135.8367
P31	木津川	34.8349	135.7608
P32	木津川	34.8746	135.7321
P33	木津川	34.8892	135.7013
P34	淀川	34.8792	135.6788
P35	淀川	34.8530	135.6631
P36	淀川	34.7860	135.6095
P37	淀川	34.7737	135.5915
P38	淀川	34.7597	135.5736
P39	淀川	34.7385	135.5507
P40	淀川	34.7237	135.5112
P41	淀川	34.7079	135.4711
P42	淀川	34.6992	135.4549
P43	淀川	34.6891	135.4322
P44	淀川	34.6880	135.4275
P45	安威川	34.7795	135.5708

表4．国土交通省による2004年5月3日の河川流量 (m³ s⁻¹)

観測所	河川	緯度	経度	日平均流量
天龍寺	桂川	35.012	135.679	12.7
桂	桂川	34.982	135.713	13.9
納所	桂川	34.908	135.718	23.8
深草	鴨川	34.966	135.759	2.59
鳥居川	瀬田川	34.973	135.906	71.9 ^a
向島	宇治川	34.927	135.770	90.2
淀	宇治川	34.898	135.718	103
勧修寺	山科川	34.958	135.811	2.55 ^b
飯岡	木津川	34.802	135.798	14.4
八幡	木津川	34.886	135.704	13.5
宇治	宇治川	34.894	135.804	91.5*
加茂	木津川	34.759	135.869	12.1*
高浜	淀川	34.868	135.669	139*

水文水質データベース (<http://www1.river.go.jp/>) より引用。

^a1995年4月5日の値。

^b1989年6月3日の値。

*推定値との比較に使用した。

表5．下水処理場の該当地域と2012年度工業統計における食料品製造業製品出荷額 (億円)

	該当地域	食料品製造業製品出荷額 ^a
SP1+2 ^b	京都市 (西京区、山科区、伏見区除く)	805
SP3	京都市山科区	152
SP4	京都市伏見区	354
SP6	宇治市、城陽市、八幡市、京田辺市	1517
SP7	木津川市	0
SP01 ^c	南丹市、亀岡市	600
SP02 ^d	滋賀県全域	1693
SP03 ^e	伊賀市、名張市	340

^a経済産業省 (2013) より引用。市区町村のうち、町村の値は含まない。

^bSP1とSP2の管轄地域は全体を一つの下水処理場とみなす。

^cP1におけるPFCAsはすべて亀岡市および南丹市からの排出と仮定した (処理人口109千人 (亀岡市, 2013; 京都府, 2013))。

^dP16およびP27のPFCAsの和は滋賀県全域からの排出と仮定した (処理人口1,117千人 (滋賀県, 2014))。

^eP30におけるPFCAsはすべて伊賀市および名張市からの排出と仮定した (処理人口89千人 (伊賀市, 2011; 名張市, 2009))。

表6 . 河川水中PFCAs濃度 (ng L⁻¹)

	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA
P1	3.64E-01	1.03E+00	3.60E-01	9.54E-02	8.40E-02	2.40E-02	2.25E-02	1.69E-02
P2	4.24E-01	1.57E+00	1.53E+00	3.24E-01	2.56E-01	2.93E-02	2.25E-02	1.13E-02
P3	4.19E-01	1.53E+00	9.60E-01	2.34E-01	6.33E-01	1.43E-01	7.16E-02	1.95E-02
P4	4.97E-01	1.61E+00	2.04E+00	8.04E-01	6.35E-01	2.86E-02	8.87E-03	3.67E-03
P5	1.97E+00	7.17E+00	2.84E+00	1.51E+00	1.74E+00	2.98E-01	9.86E-02	2.81E-02
P6	4.23E+00	1.58E+01	8.62E+00	1.11E+01	9.56E+00	1.06E+00	1.32E-01	2.08E-02
P7	2.44E+01	4.54E+01	1.49E+01	3.63E+00	1.11E+00	1.75E-01	2.34E-02	1.82E-02
P8	4.58E+00	2.64E+01	2.73E+01	1.83E+00	8.70E-01	4.13E-02	1.91E-02	4.01E-03
P9	3.76E-01	3.96E-01	1.54E-01	3.70E-02	3.23E-02	1.61E-02	1.25E-02	9.80E-03
P10	4.47E-01	7.37E-01	3.27E-01	8.46E-02	7.63E-02	2.45E-02	1.13E-02	ND
P11	1.49E+00	1.89E+00	7.81E-01	9.94E-02	5.02E-02	1.42E-02	5.81E-03	ND
P12	1.26E+00	3.00E+00	1.40E+00	2.07E-01	9.43E-02	3.37E-02	1.66E-02	1.53E-02
P13	3.76E-01	3.96E-01	1.54E-01	3.70E-02	3.23E-02	1.61E-02	1.25E-02	9.80E-03
P14	8.60E-01	1.19E+00	3.37E-01	9.02E-02	3.49E-02	1.23E-02	6.18E-03	9.20E-03
P15	3.39E+00	7.20E+00	2.06E+00	6.21E-01	3.79E-01	1.09E-01	3.64E-02	3.64E-02
P16	2.25E+00	5.25E+00	1.45E+00	4.40E-01	2.19E-01	6.86E-02	2.55E-03	1.02E-02
P17	2.15E+00	6.14E+00	1.90E+00	5.69E-01	3.51E-01	1.41E-01	5.53E-02	1.57E-01
P18	2.61E+00	6.09E+00	1.68E+00	4.47E-01	2.25E-01	1.01E-01	3.05E-02	5.70E-02
P19	1.99E+00	6.36E+00	1.70E+00	4.05E-01	1.81E-01	4.57E-02	1.93E-02	1.40E-02
P20	2.00E+00	6.28E+00	1.93E+00	7.17E-01	3.70E-01	9.45E-02	2.87E-02	9.01E-02
P21	2.15E+00	5.69E+00	1.83E+00	4.95E-01	1.92E-01	7.55E-02	3.09E-02	3.34E-02
P22	2.14E+00	5.21E+00	1.51E+00	4.35E-01	1.61E-01	4.12E-02	1.59E-02	1.13E-02
P23	1.91E+00	5.46E+00	1.62E+00	3.36E-01	1.43E-01	3.58E-02	1.41E-02	1.22E-02
P24	1.95E+00	5.70E+00	1.71E+00	4.23E-01	1.66E-01	3.11E-02	1.24E-02	1.55E-02
P25	2.01E+00	5.86E+00	1.68E+00	3.91E-01	1.56E-01	3.53E-02	2.51E-02	1.20E-02
P26	2.82E+00	9.66E+00	3.16E+00	7.87E-01	6.18E-01	3.24E-01	1.26E-01	1.34E-02
P27	3.46E+00	5.36E+00	1.47E+00	4.03E-01	1.35E-01	3.60E-02	7.34E-03	1.71E-02
P28	3.17E+00	9.36E+00	2.36E+00	5.49E-01	2.33E-01	5.43E-02	3.53E-02	1.19E-02
P29	3.14E+00	1.15E+01	3.95E+00	1.10E+00	3.75E-01	5.55E-02	1.90E-02	7.26E-03
P30	1.32E+00	7.88E+00	4.86E-01	2.25E-01	3.18E-01	2.30E-01	3.60E-02	6.21E-02
P31	2.83E+00	8.96E+00	1.27E+00	3.05E-01	1.73E-01	3.80E-02	7.86E-03	ND
P32	2.86E+00	9.00E+00	1.44E+00	4.32E-01	2.39E-01	5.04E-02	1.71E-02	6.06E-03
P33	3.73E+00	8.67E+00	1.18E+00	3.14E-01	1.74E-01	4.75E-02	1.05E-02	1.05E-02
P34	4.52E+00	1.06E+01	2.09E+00	8.15E-01	5.83E-01	1.71E-01	5.05E-02	1.27E-01
P35	2.92E+00	9.71E+00	2.68E+00	7.83E-01	3.48E-01	8.02E-02	1.03E-02	5.15E-03
P36	2.76E+00	9.88E+00	2.48E+00	7.89E-01	5.93E-01	1.59E-01	1.22E-02	7.52E-03
P37	3.64E+00	1.04E+01	2.83E+00	8.08E-01	3.34E-01	1.87E-01	6.15E-03	1.23E-02
P38	2.85E+00	9.39E+00	2.41E+00	6.80E-01	3.46E-01	7.71E-02	9.46E-03	5.68E-03
P39	3.24E+00	1.05E+01	3.29E+00	1.17E+00	7.61E-01	2.67E-01	1.80E-02	1.57E-02
P40	2.34E+00	1.02E+01	2.33E+00	5.46E-01	3.29E-01	6.41E-02	1.47E-02	ND
P41	2.16E+00	7.96E+00	2.43E+00	5.34E-01	3.60E-01	6.24E-02	1.22E-02	4.57E-03
P42	2.40E+00	9.73E+00	4.06E+00	7.75E-01	4.08E-01	1.14E-01	6.01E-02	ND
P43	1.86E+00	6.06E+00	2.11E+00	3.97E-01	3.43E-01	7.62E-02	2.51E-02	3.32E-02
P44	1.41E+00	6.62E+00	2.04E+00	4.50E-01	4.25E-01	7.14E-02	3.83E-02	ND
P45	1.70E+01	4.08E+01	1.24E+01	1.39E+00	1.29E+00	2.60E-01	3.26E-02	4.47E-02

表7．河川水採取地点（P1～34）における推定流量（ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ）。P15は琵琶湖水のため除外した。カッコ内は推定に使用しなかった国土交通省による観測値。

測定点	推定流量
P1	12.7
P2	13.9
P3	13.9
P4	13.9
P5	23.8
P6	25.3
P7	0.00822
P8	0.814
P9	1.81
P10	1.81
P11	2.59
P12	2.59
P13	0.777
P14	0.777
P16	71.9
P17	71.9
P18	71.9
P19	71.9
P20	86.7 (91.5)
P21	86.7
P22	90.2
P23	103
P24	104
P25	104
P26	105
P27	13.0
P28	2.55
P29	3.44
P30	13.3 (12.1)
P31	13.5
P32	13.5
P33	13.5
P34	144 (139)

表8 . 淀川水系によるPFCAsの推定輸送量 (g day⁻¹)。P15は琵琶湖水のため、P35～45については流量が不明のため除外した。

	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA	Total
P1	4.00E-01	1.13E+00	3.95E-01	1.05E-01	9.23E-02	2.64E-02	2.48E-02	1.86E-02	2.20E+00
P2	5.10E-01	1.89E+00	1.84E+00	3.89E-01	3.07E-01	3.52E-02	2.71E-02	1.35E-02	5.01E+00
P3	5.04E-01	1.84E+00	1.15E+00	2.81E-01	7.60E-01	1.72E-01	8.60E-02	2.34E-02	4.82E+00
P4	5.96E-01	1.93E+00	2.45E+00	9.66E-01	7.62E-01	3.44E-02	1.06E-02	4.41E-03	6.75E+00
P5	4.05E+00	1.47E+01	5.82E+00	3.10E+00	3.57E+00	6.13E-01	2.02E-01	5.77E-02	3.21E+01
P6	9.23E+00	3.45E+01	1.88E+01	2.42E+01	2.09E+01	2.31E+00	2.89E-01	4.54E-02	1.10E+02
P7	1.74E-02	3.22E-02	1.06E-02	2.58E-03	7.85E-04	1.24E-04	1.66E-05	1.29E-05	6.37E-02
P8	3.22E-01	1.86E+00	1.92E+00	1.29E-01	6.11E-02	2.91E-03	1.34E-03	2.82E-04	4.29E+00
P9	5.90E-02	6.21E-02	2.41E-02	5.80E-03	5.06E-03	2.52E-03	1.96E-03	1.53E-03	1.62E-01
P10	7.00E-02	1.15E-01	5.13E-02	1.33E-02	1.20E-02	3.84E-03	1.77E-03	ND	2.68E-01
P11	3.35E-01	4.24E-01	1.75E-01	2.23E-02	1.12E-02	3.17E-03	1.30E-03	ND	9.71E-01
P12	2.83E-01	6.71E-01	3.13E-01	4.64E-02	2.11E-02	7.55E-03	3.71E-03	3.42E-03	1.35E+00
P13	5.77E-02	8.01E-02	2.26E-02	6.06E-03	2.34E-03	8.23E-04	4.15E-04	6.18E-04	1.71E-01
P14	3.77E-02	8.47E-02	2.78E-02	5.29E-03	4.76E-03	2.25E-03	7.13E-04	1.07E-03	1.64E-01
P16	1.40E+01	3.26E+01	8.98E+00	2.73E+00	1.36E+00	4.26E-01	1.59E-02	6.34E-02	6.02E+01
P17	1.34E+01	3.82E+01	1.18E+01	3.54E+00	2.18E+00	8.79E-01	3.43E-01	9.76E-01	7.12E+01
P18	1.62E+01	3.78E+01	1.04E+01	2.78E+00	1.40E+00	6.30E-01	1.90E-01	3.54E-01	6.98E+01
P19	1.23E+01	3.95E+01	1.06E+01	2.51E+00	1.12E+00	2.84E-01	1.20E-01	8.70E-02	6.65E+01
P20	1.50E+01	4.70E+01	1.44E+01	5.37E+00	2.77E+00	7.08E-01	2.15E-01	6.75E-01	8.62E+01
P21	1.61E+01	4.27E+01	1.37E+01	3.71E+00	1.44E+00	5.66E-01	2.31E-01	2.50E-01	7.87E+01
P22	1.67E+01	4.06E+01	1.18E+01	3.39E+00	1.25E+00	3.21E-01	1.24E-01	8.77E-02	7.42E+01
P23	1.70E+01	4.87E+01	1.45E+01	3.00E+00	1.28E+00	3.19E-01	1.26E-01	1.08E-01	8.50E+01
P24	1.76E+01	5.14E+01	1.54E+01	3.81E+00	1.50E+00	2.80E-01	1.12E-01	1.40E-01	9.02E+01
P25	1.81E+01	5.27E+01	1.52E+01	3.52E+00	1.40E+00	3.18E-01	2.26E-01	1.08E-01	9.16E+01
P26	2.57E+01	8.80E+01	2.88E+01	7.17E+00	5.63E+00	2.95E+00	1.15E+00	1.22E-01	1.59E+02
P27	3.90E+00	6.04E+00	1.66E+00	4.53E-01	1.52E-01	4.05E-02	8.26E-03	1.93E-02	1.23E+01
P28	6.98E-01	2.06E+00	5.20E-01	1.21E-01	5.14E-02	1.20E-02	7.77E-03	2.61E-03	3.48E+00
P29	9.33E-01	3.43E+00	1.17E+00	3.28E-01	1.12E-01	1.65E-02	5.63E-03	2.16E-03	6.00E+00
P30	1.52E+00	9.08E+00	5.59E-01	2.60E-01	3.66E-01	2.65E-01	4.15E-02	7.15E-02	1.22E+01
P31	3.31E+00	1.05E+01	1.48E+00	3.56E-01	2.02E-01	4.44E-02	9.18E-03	ND	1.59E+01
P32	3.34E+00	1.05E+01	1.69E+00	5.05E-01	2.79E-01	5.89E-02	1.99E-02	7.08E-03	1.64E+01
P33	4.36E+00	1.01E+01	1.38E+00	3.67E-01	2.03E-01	5.54E-02	1.23E-02	1.23E-02	1.65E+01
P34	5.64E+01	1.33E+02	2.61E+01	1.02E+01	7.26E+00	2.14E+00	6.30E-01	1.58E+00	2.37E+02

表9．下水処理場からのPFCAs推定排出量 (g day⁻¹)

下水処理場	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	Total
SP1	3.04E-01	1.82E+00	1.91E+00	1.26E-01	6.04E-02	4.22E+00
SP2	2.85E+00	1.03E+01	1.15E+00	1.96E+00	2.72E+00	1.89E+01
SP3	2.35E-01	1.37E+00	6.55E-01	2.07E-01	6.01E-02	2.52E+00
SP4	5.91E-01	2.69E+00	9.57E-01	8.16E-01	2.23E-01	5.28E+00
SP5	5.19E+00	1.98E+01	1.30E+01	2.11E+01	1.73E+01	7.63E+01
SP6	7.55E+00	3.52E+01	1.36E+01	3.64E+00	4.22E+00	6.42E+01
SP7	1.79E+00	1.38E+00	9.24E-01	9.63E-02	4.78E-04*	4.19E+00
SP01	4.00E-01	1.13E+00	3.95E-01	1.05E-01	9.23E-02	2.13E+00
SP02	1.79E+01	3.86E+01	1.06E+01	3.19E+00	1.51E+00	7.19E+01
SP03	1.52E+00	9.08E+00	5.59E-01	2.60E-01	3.66E-01	1.18E+01

*負の値となったため、検出限界の2分の1と推定排水量の積を用いた。

表10．因子分析におけるバリマックス回転後の因子負荷量。

	第1因子	第2因子
PFHpA	0.914	0.054
PFOA	0.976	0.208
PFNA	0.786	0.563
PFDA	0.181	0.978
PFUnDA	0.181	0.981

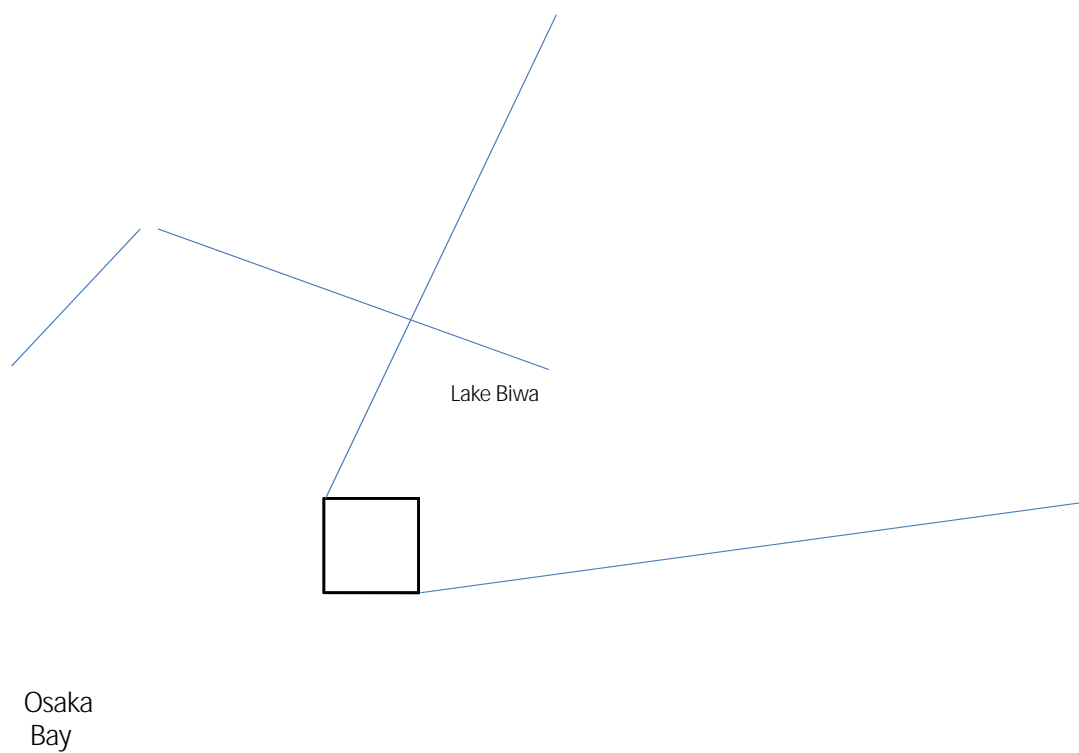


図1 . 淀川水系における河川水の採取地点 (P1 ~ 44) 。 **SP1 ~ 7** は 下水処理場の位置を表す。P45 は比較に用いた安威川の下水処理場からの排水の採取地点。



図2 .河川水採取の様子(2013年5月8日実施)。上段左:P13、上段右:P12、
下段:P33(図1)。



図3 .西高瀬川の下水処理場SP1の上流部(P7)。

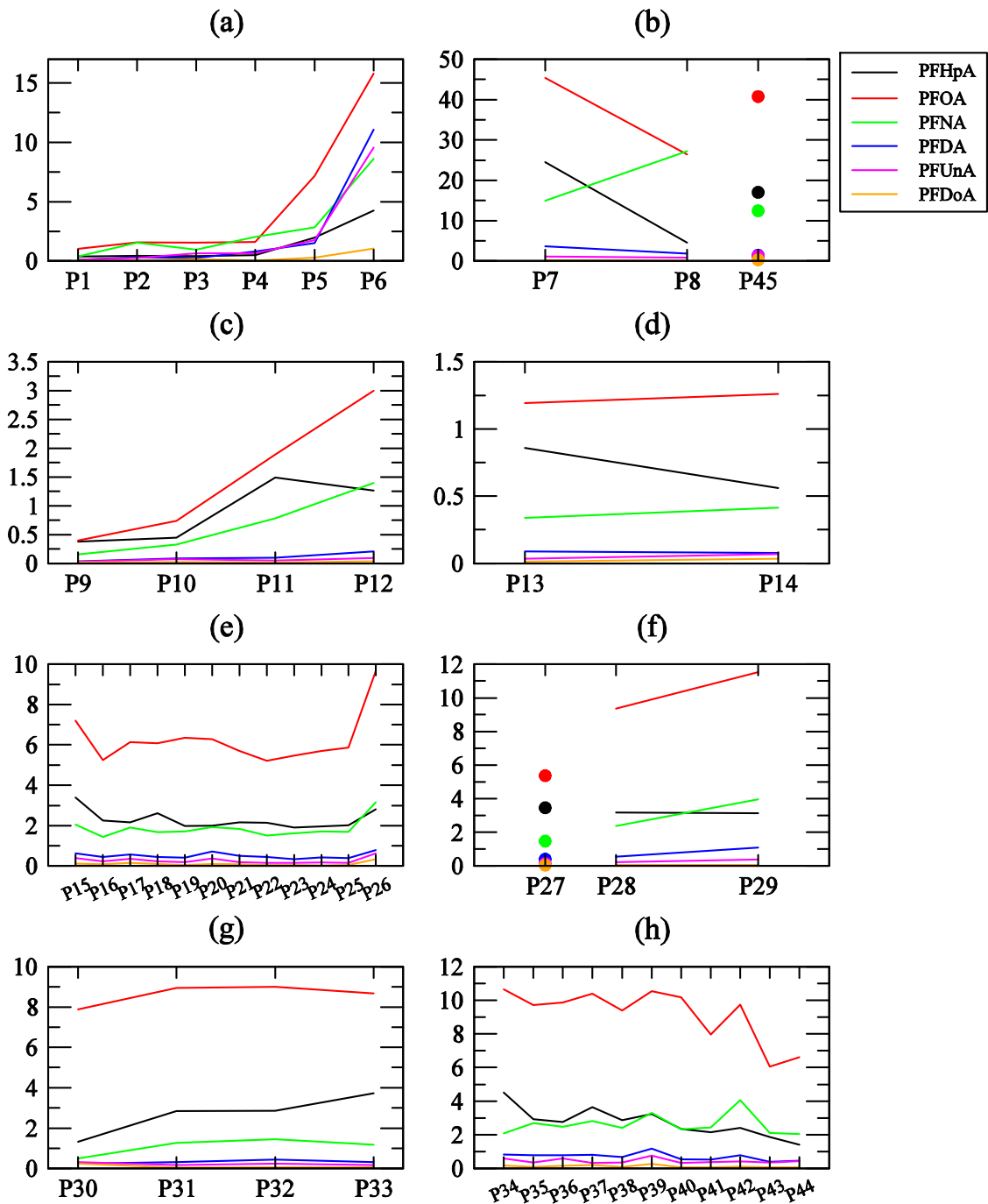


図4 . 河川水中PFCAs濃度 (ng L⁻¹)。黒、赤、緑、青、桃色、橙色線はそれぞれPFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoAを表す。PFTrAおよびPFTeAについては微量のため省略した。横軸の左方向が上流側、右方向が下流側の測定点。(a) 桂川、(b) 西高瀬川 (P7-8) および安威川 (P45)、(c) 鴨川、(d) 高野川、(e) 宇治川、(f) 琵琶湖疏水 (P27) および山科川 (P28-29)、(g) 木津川、(h) 淀川。

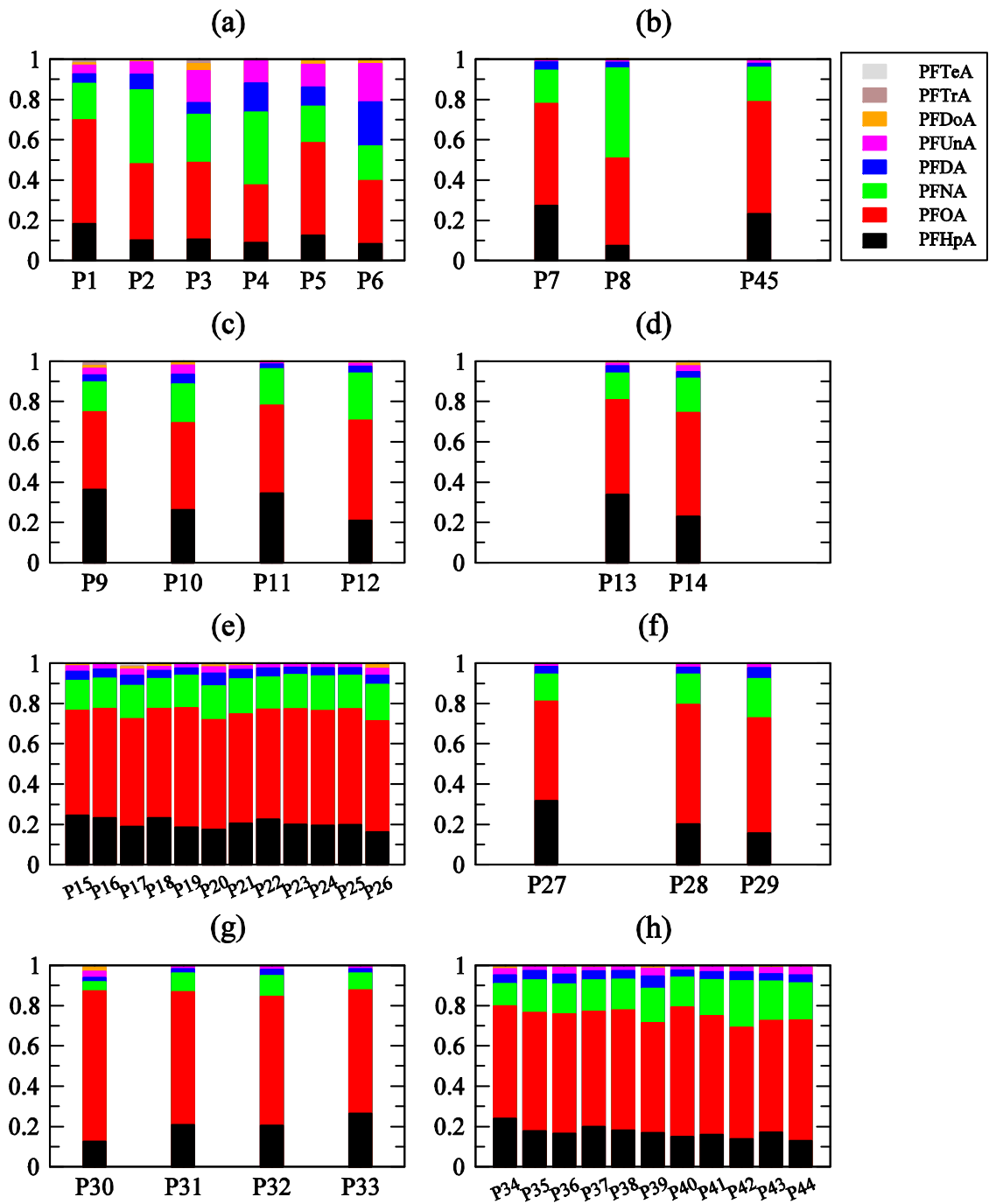


図5 . 河川水中PFCAsの組成。黒、赤、緑、青、桃色、橙色、茶色、灰色はそれぞれPFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFTrA、PFTeAを表す。横軸の左方向が上流側、右方向が下流側の測定点。(a) 桂川、(b) 西高瀬川 (P7-8) および安威川 (P45)、(c) 鴨川、(d) 高野川、(e) 宇治川、(f) 琵琶湖疏水 (P27) および山科川 (P28-29)、(g) 木津川、(h) 淀川。

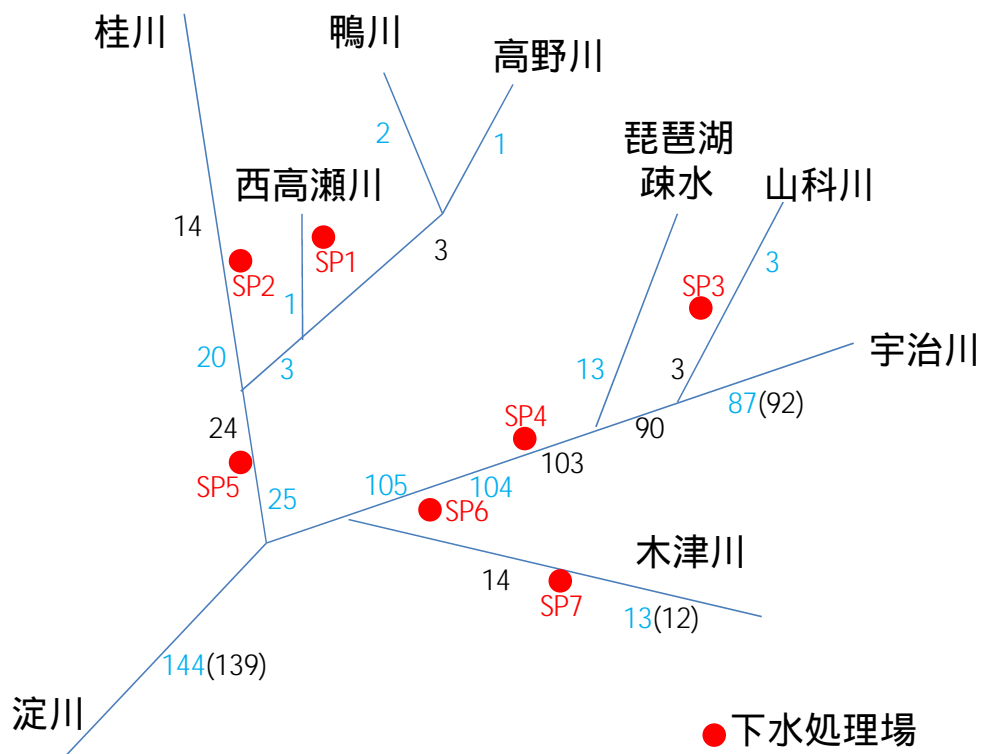


図6 . 淀川水系の流量 ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) の推定値 (青字) と国土交通省による2004年5月3日の測定値 (黒字) 。カッコ内は推定に使用しなかった測定値。

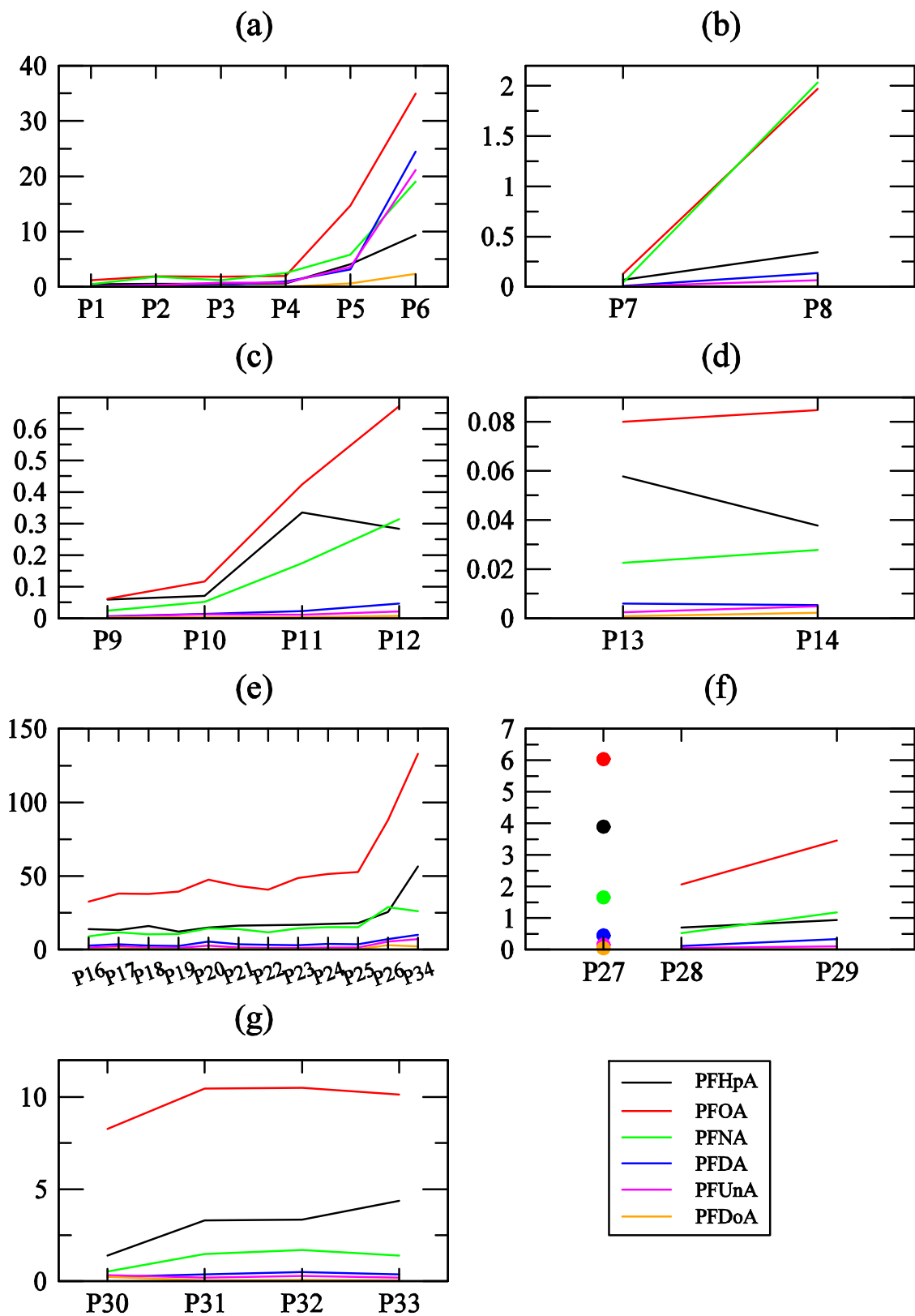


図7．淀川水系によるPFCAs輸送量 (g day^{-1})。黒、赤、緑、青、桃色、橙色線はそれぞれPFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoAを表す。PFTrAおよびPFTeAについては微量のため省略した。横軸の左方向が上流側、右方向が下流側の測定点。(a) 桂川、(b) 西高瀬川、(c) 鴨川、(d) 高野川、(e) 宇治川、(f) 琵琶湖疏水 (P27) および山科川 (P28-29)、(g) 木津川。P34は宇治川、桂川、木津川合流部の下流側の採取地点。

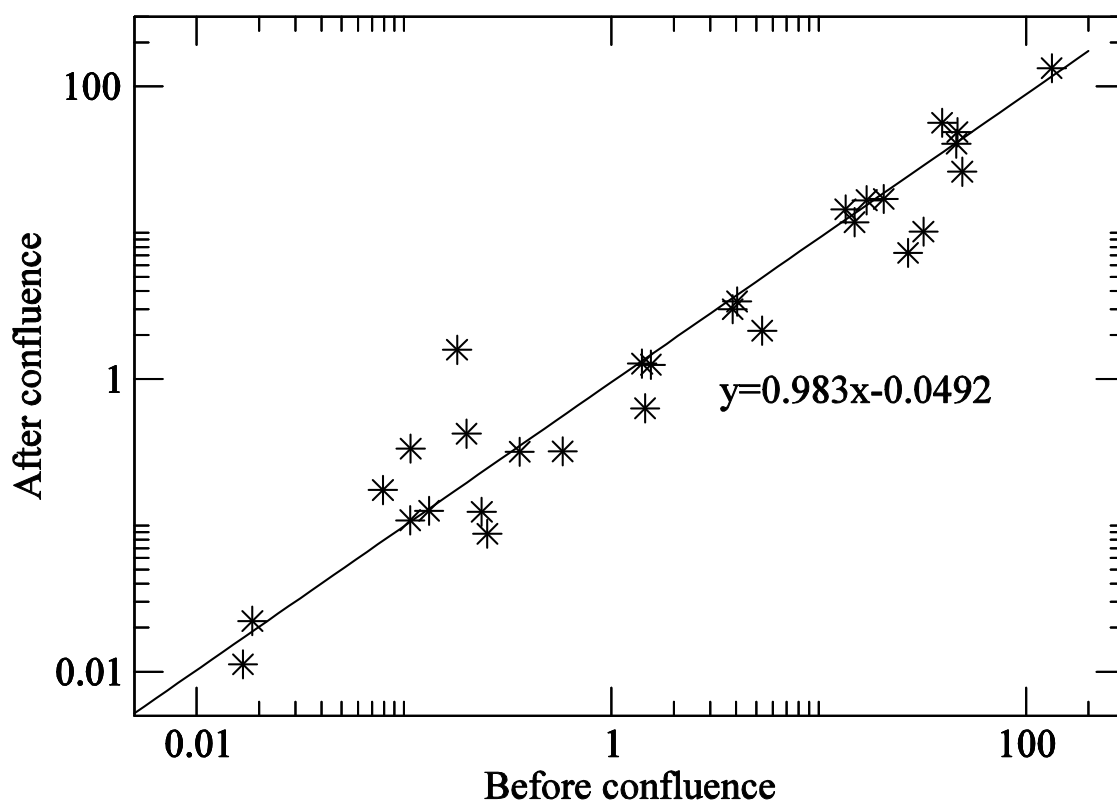


図8 . PFCAs輸送量の河川合流点の上流側の和（横軸）と下流側（縦軸）との比較（ g day^{-1} ）。直線は対数スケールでの回帰直線（ $R^2=0.95$, $p<<0.05$ ）。

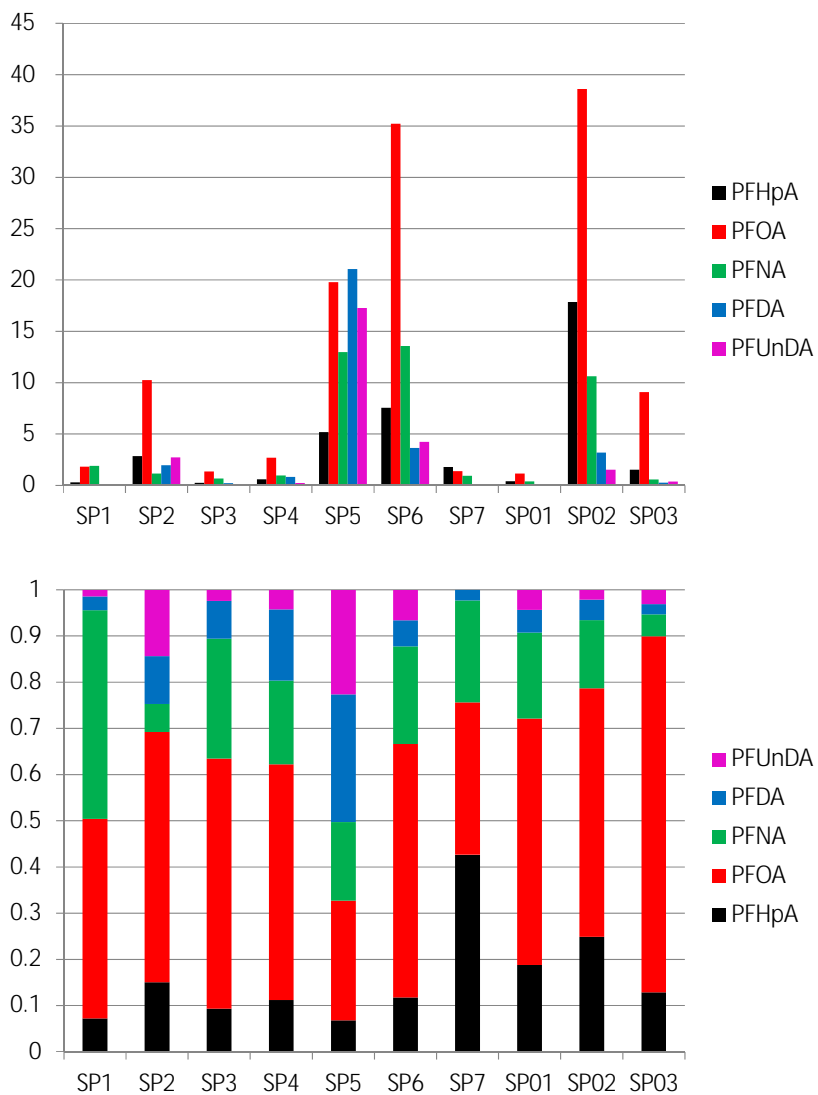


図9 . 下水処理場からのPFCAs排出量 (上段、 g day^{-1}) と組成 (下段)。

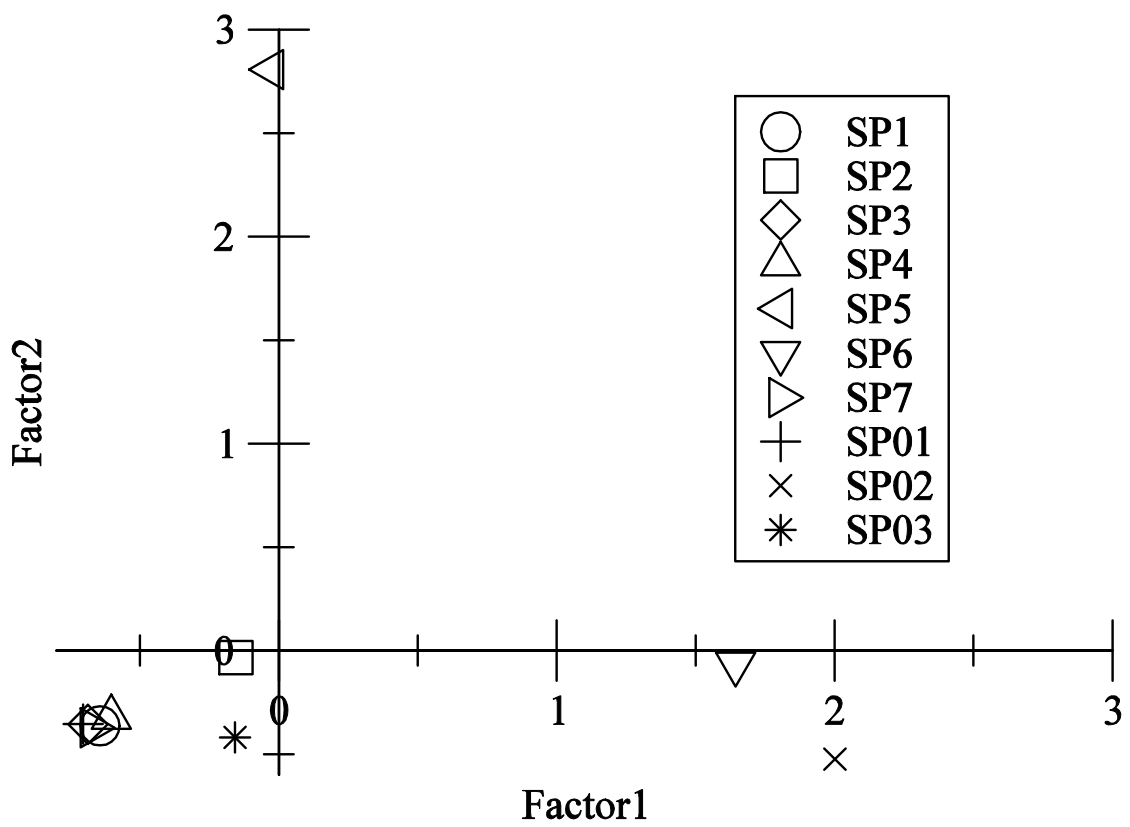


図 1 0 . 下水処理場からのPFCAs排出量に対する因子分析による因子得点の散布図。

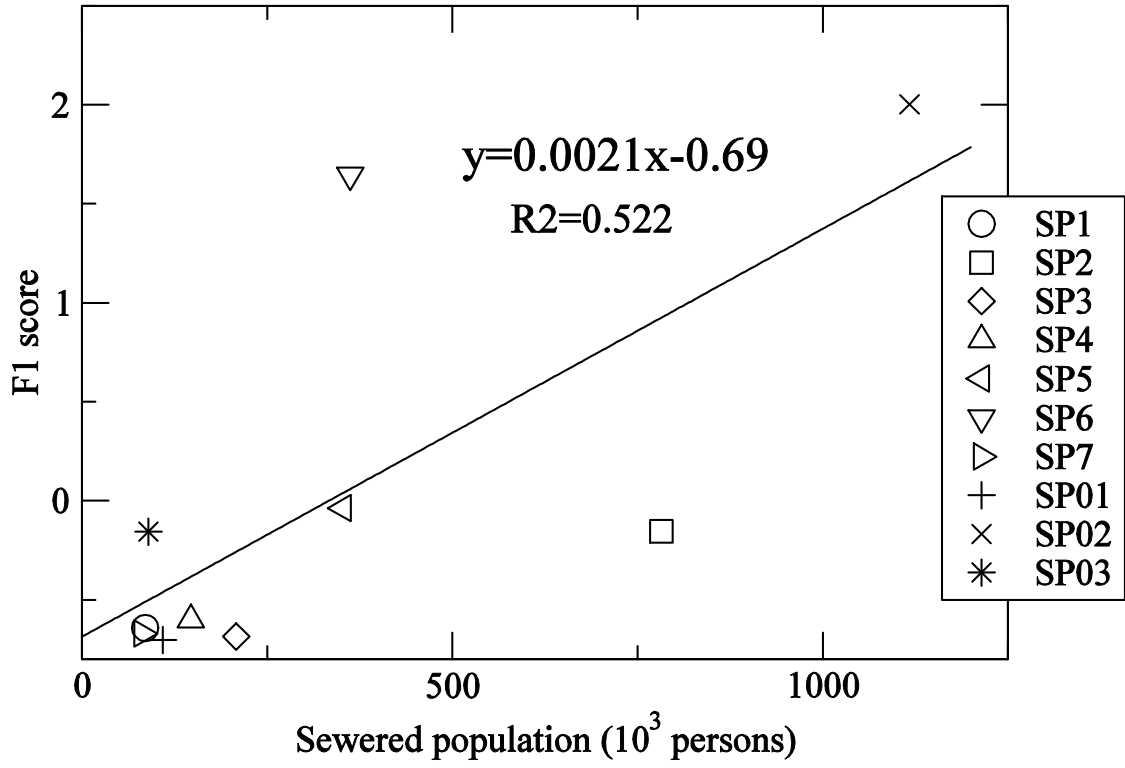


図 1 1 . 下水処理場の第1因子得点と処理人口 (千人) との比較。

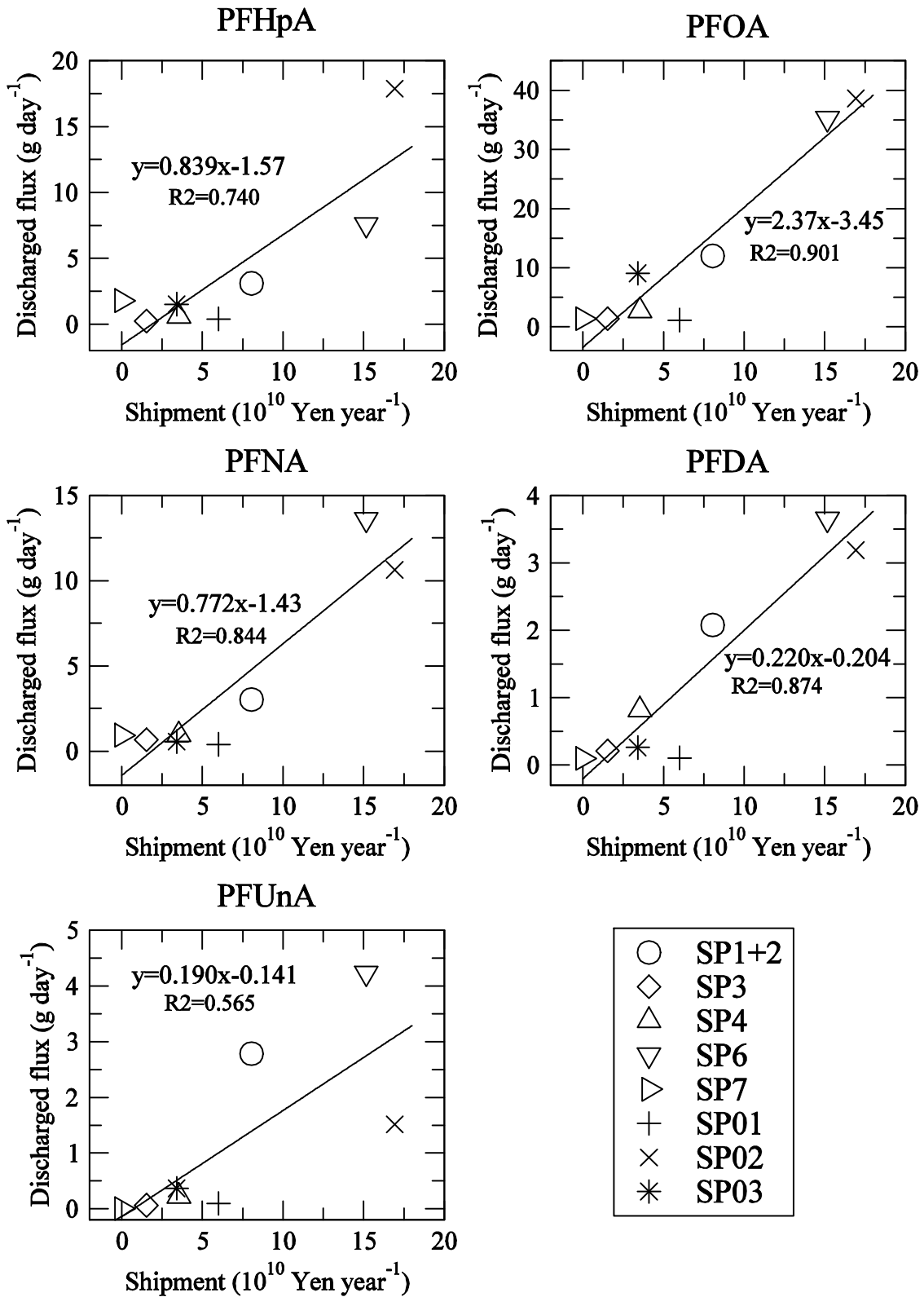


図 1 2 . SP5を除く下水処理場からのPFCAs排出量 (g day⁻¹) と管轄地域における食料品製造業の2012年度製造品出荷高 (100億円) の比較。