

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16

パーソナルケア製品（化粧品・日焼け止）とその原料中のPFCAsの検出

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

ポリフルオロリン酸エステル(polyfluoroalkyl phosphate esters; PAPs)は、化粧品・日焼け止・油耐性ある食品包装紙等に近年広く使用されている化学物質であり、PAPsの有機フッ素カルボン酸(perfluorinated carboxylic acid; PFCAs)への分解がラットを用いた代謝実験で確認されている。同様の代謝経路がヒトでも存在するため、化粧品が残留性のあるPFCAsの曝露源の一つである可能性が想定されている。本研究ではPAPsを中心に有機フッ素化合物を含むパーソナルケア製品（化粧品・日焼け止）とPAPsをコーティングとして使用した化粧品原料中のPFCAs濃度を測定した。化粧品15製品中13、日焼け止め9製品中8でPFCAsが検出された。総 PFCAs（炭素鎖6-14）の濃度は化粧品で最大5.9 $\mu\text{g/g}$ 、日焼け止で最大19 $\mu\text{g/g}$ であった。PAPsの表示のある製品からは全てPFCAsが検出された。また、化粧品原料のPAPs表面加工マイカは35.0 $\mu\text{g/g}$ 、タルクは2.5 $\mu\text{g/g}$ のPFCAsをそれぞれ含んでいた。製品中のPFCAsはppmレベルであり、従来の消費者製品類の濃度よりもはるかに高濃度であった。PFCAsはPAPsを含んだ化粧品原料中にも高濃度見られたことから、原料のPAPsがPFCAsのソースであると推測される。

A．研究目的

ペルフルオロオクタン酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)などの有機フッ素カルボン酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)は、ヒトの健康リスクを及ぼすと考えられている残留性有機汚染物質である。ポリフルオロリン酸エステル(polyfluoroalkyl phosphate esters; PAPs)は、化粧品・日焼け止・油耐性ある食品包装紙等に近年広く使用さ

れている化学物質であるが(Daito Kasei Kogyo., 1993) PFCAsへの分解がラットを用いた代謝実験にて確認され、同様の代謝経路を持つヒトでもPFCAsに代謝されるため化粧品はヒトへの曝露源の一つである可能性が指摘されている(D'eon and Mabury, 2011, 2007)。

本研究では、PAPsを中心に有機フッ素化合物を含む消費者段階のパーソナルケア製品（化粧品・日焼け止）とPAPsを使用した化粧品原料の

PFCAs(鎖長6から14まで)の濃度を測定した。

B . 研究方法

1)サンプル収集

PAPsを始めとした有機フッ素化合物の関連物質が成分表示されている製品を収集し、分析試料とした (Table1)。2007 - 2012に日本で販売されている化粧品15サンプル、日焼け止め9サンプルを入手した。化粧品原料としてPAPsで表面加工(総重量の5%)がされているマイカとタルクを入手した。

2)抽出・測定

調査対象物質は、perfluoroheptanoic acid (PFHxA; 炭素鎖6、C6)、perfluorohexanoic acid (PFHpA, C7)、PFOA (C8)、perfluorononanoic acid (PFNA; C9)、perfluorodecanoic acid (PFDA; C10)、perfluoroundecanoic acid (PFUnDA; C11)、perfluorododecanoic acid (PFDoDA; C12)、perfluorotridecanoic acid (PFTrDA; C13)、および perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA; C14)の9化合物とした。サンプルは1-200mgを分注し分析用試料とした。分注後、¹³C標識のPFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA内部標準、t-ブチルメチルエーテル (MTBE)1ml、0.5Mテトラブチルアンモニウム溶液 (TBA) 0.3ml、0.5M炭酸ナトリウム緩衝液0.6mlを加えた。チューブローターにて24時間回転混和させた後、遠心分離を行い、上清を量りとった。さらにMTBEを1ml追加し、24時間回転、遠心分離、上清を取る操作を繰り返した (計2回の抽出)。この溶液を高純度窒素気流で乾固し、1 ng¹¹H-PFUnDAを加え

た臭化ベンジルアセトン溶液を添加し、ベンジルエステル誘導体化した。分析は誘導体化後24時間以内に行った。

GC/MS (Agilent 6890GC/5973MSD, Agilent Technologies Japan, Ltd., Tokyo, Japan)を用いて測定した。DB-5MS(全長30m、内径0.25mm、膜厚1 μ m)のカラムで分離し、Single ion monitoringを使用し、化学イオン化陰イオンモードで分析した。試薬ガスにはメタンを用いイオン源温度は150とした。昇温条件は70で2分保持後、100まで20 /min、280まで30 /minで昇温した。Table 2に示すイオンを測定した。

3)検出限界、ブランク値、回収率

装置の検出限界(IDL)はシグナル/ノイズ比=3にて設定を行った。操作ブランクにはMilli-Q waterを使用した(計9)。ブランク値が検出された場合はサンプルの値からブランク値を引いたうえで、ブランク値の2倍の値をMethod detection limit (MDL)として扱った(Table2)。回収率は100pgの各標準物質を抽出前のサンプルに添加し、抽出後に添加した¹¹H-PFUnDAと比較することで確認した。

C/D . 結果・考察

本研究では、消費者段階のパーソナルケア製品中のPFCAsの検出に成功した。リカバリーは77-81%であった(Table2)。PFCAsレベルはTable3に示す。化粧品15製品中13、日焼け止め9製品中8でPFCAsが検出された。PAPsの表示のある製品からは全てPFCAsが検出された。総PFCAs(炭素鎖6-14)の濃度は化粧品で最大5.9 μ g/g、日焼け止めで最大19 μ g/g

であった (Table 3)。これは今までに報告され consumer products に含まれる PFCAs のレベルを大きく上回っており (Washburn et al., 2005)、この高濃度の PFCAs が含まれたパーソナルケア製品は人への直接曝露の原因、もしくはハウスダストや下水の汚染原因となる可能性がある。

化粧品原料のPAPs表面加工マイカは35.0 $\mu\text{g/g}$ 、タルクは2.5 $\mu\text{g/g}$ と高濃度のPFCAsをそれぞれ含んでいた (Table4)。PFCAsがPAPsを含んだ化粧品原料中にも高濃度見られたことから、工業用PAPsがPFCAsのソースであると推測される。

E. 結論

本研究は化粧品・日焼け止のPFCAs濃度を測定した初の報告である。それら製品中のPFCAsはppmレベルであり、従来の消費者製品類の濃度よりもはるかに高濃度であった。PFCAsはPAPsを含んだ化粧品原料中にも高濃度見られたことから、工業用PAPsがPFCAsのソースであると推測される。今後は肌への塗布による体内への吸収、さらには下水・ハウスダスト等への影響を評価する必要がある。

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

第83回日本衛生学会学術総会
(2013年3月24-26日 金沢)

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

- D'eon, J.C., Mabury, S.A., 2007. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): Exploring routes of human contamination. *Environmental Science & Technology* 41, 4799-4805.
- D'eon, J.C., Mabury, S.A., 2011. Exploring Indirect Sources of Human Exposure to Perfluoroalkyl Carboxylates (PFCAs): Evaluating Uptake, Elimination, and Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Esters (PAPS) in the Rat. *Environmental Health Perspectives* 119, 344-350.
- Daito Kasei Kogyo., 1993. Water and Oil repellent Pigments and their Manufacturing. Examined Patent Publication of Japan (Kokoku) No.5-3456. 15 December 1993.
- Washburn, S.T., Bingman, T.S., Braithwaite, S.K., Buck, R.C., Buxton, L.W., Clewell, H.J., Haroun, L.A., Kester, J.E., Rickard, R.W., Shipp, A.M., 2005. Exposure assessment and risk characterization for perfluorooctanoate in selected consumer articles. *Environmental Science & Technology* 39, 3904-3910.

Table 1

a. Characteristics of personal care product samples purchased in Japan

Sample No.	Type of PCP	specific features	application body site	Fluorinated ingredients (ingredients listed in the labels on each product)	Sampling Year	Country of origin	Manufacturing company
cosmetics							
1	manicure	-	nail	PAPs ^c	2009	Japan	A
2	manicure	-	nail	PAPs ^c	2009	Japan	B
3	foundation	-	face	PAPs ^c	2009	France	C
4	lip rouge	-	lip	PAPs ^c	2009	Japan	D
5	manicure (base coat)	-	nail	PAPs ^c	2009	Japan	A
6	powder foundation	-	face	PAPs ^c	2011	Japan	E
7	powder foundation	-	face	PAPs ^c	2011	France	F
8	powder foundation	-	face	PAPs ^c , Polyfluoroethylmethyl trimethoxysilane	2011	Japan	G
9	powder foundation	-	face	PAPs ^c , Perfluoroethyl triethoxysilane	2011	Japan	B
10	liquid foundation	-	face	PAPs ^c , Perfluoroalkyl ethoxydimethicone	2011	Japan	E
11	liquid makeup base	-	face	PAPs ^c , Perfluoroalkyl ethoxydimethicone	2011	Japan	E
12	foundation	-	face	Polyfluoroalkyl silylated mica	2009	Korea	H
13	foundation	-	face	Polyfluoroethyl trimethoxysilane	2009	Japan	A
14	lip rouge	-	lip	Stearyl methacrylate/perfluoroethyl methyl methacrylate copolymer	2009	Japan	E
15	powder foundation	-	face	Grapeseed fatty acid perfluorooctyl octyldodecyl glycol	2011	The United States	I
sunscreen							
1-1 ^b	skin milk	waterproofness	face and body	PAPs ^c	2007	Japan	J
1-2 ^b	skin milk	waterproofness	face and body	PAPs ^c	2009	Japan	J
1-3 ^b	skin milk	waterproofness	face and body	PAPs ^c	2011	Japan	J
1-4 ^b	skin milk	waterproofness	face and body	PAPs ^c	2011	Japan	J
2	skin milk	waterproofness	face and body	PAPs ^c	2011	Japan	J
3	skin milk	-	face	PAPs ^c	2011	Japan	J
7 ^a	skin milk ⁷	-	face and body	-	2011	Japan	H
4	powder foundation	waterproofness	face	PAPs ^c	2011	Japan	B
5	liquid foundation	waterproofness	face	PAPs ^c , PEG-8 trifluoropropyl dimethicone copolymer	2011	Japan	B
6	foundation	-	face	Polyperfluoroethoxymethoxy difluoroethyl PEG phosphate	2011	Japan	J
Control samples (does not list any fluorinated ingredients in their labels)^a							
1	Cosmetic (manicure)	-	nail	-	2009	Japan	A
2	Sunscreen (skin milk)	-	face and body	-	2011	Japan	J

^a The cosmetic and sunscreen samples that did not list any fluorinated ingredients in their labels were used as control samples.

^b Sunscreen No. 1, No. 2, No. 3 and No. 4 are the same product with different lot numbers.

^c PAPs; polyfluoroalkyl phosphate esters

b. Compounding agents of PCPs

Sample No	Component	Composition (Weight %)	Sampling Year	Country of origin
compounding agents				
1	Mica treated with PAPs ^c	mica: 95 (%), PAPs ^c :5 (%)	2012	Japan
2	Talc treated with PAPs ^c	talc: 95 (%), PAPs ^c :5 (%)	2012	Japan

^c PAPs; polyfluoroalkyl phosphate esters

Table 2

Recoveries and method detection limits for PFCA analysis of personal care products

Compound (carbon atoms)	Quantification ions (confirmation ions) m/z	Instrument detection limit ^a (pg)	Recovery of Internal standards ^b % (SD%) (n=9)	Procedural blank (SD) (pg, n=9)	Method detection limit (ng g ⁻¹) ^c (for 1mg samples)
PFHxA (C6)	313 (294)	0.004	81(8.0) ^b	19(15.6)	39
PFHpA (C7)	363 (344)	0.004	n.d.	40(6.8)	79
PFOA (C8)	413 (394)	0.003	79(7.9) ^b	26(10.5)	51
PFNA (C9)	463 (444)	0.003	77(8.5) ^b	11(3.2)	22
PFDA (C10)	513 (494)	0.004	78(8.8) ^b	13(4.1)	26
PFUnDA (C11)	563 (544)	0.004	77(7.8) ^b	9(2.0)	18
PFDoDA (C12)	613 (594)	0.005	77(8.2) ^b	10(4.8)	20
PFTrDA (C13)	663 (644)	0.005	n.d.	3(2.4)	6
PFTeDA (C14)	713 (694)	0.007	n.d.	<0.7	0.7

SD: relative standard deviation

^a 1 µL injection^b ¹³C₂-labeled PFHxA, ¹³C₄-labeled PFOA, ¹³C₅-labeled PFNA, ¹³C₂-labeled PFDA, ¹³C₂-labeled PFUnDA and ¹³C₂-labeled PFDoDA^c The method detection limit is defined as the concentration that produces a signal three times that of the blank. The mean blank signal was subtracted from the calculated sample concentration. No blank response was observed for PFTeDA and its method detection limit was calculated from the instrument detection limit. The sample size was approximately 1 to 200 mg, and this varied according to sample concentration.

Table 3
Levels of PFCAs in personal care products

Sample No	Compound (carbon atoms), Concentration (ng g ⁻¹)	Compound (carbon atoms), Concentration (ng g ⁻¹)										
		PFHxA (C6)	PFHpA (C7)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFDA (C10)	PFUnDA (C11)	PFDODA (C12)	PFTtDA (C13)	PFTeDA (C14)	ΣPFCAs ^c	
(In a concentration order)												
cosmetics												
8	powder foundation	1,100	170	1,700	240	1,000	150	940	67	590	5,900	
10	liquid foundation	2,100	290	1,400	230	610	110	260	34	84	5,100	
3	foundation	410	140	1,400	250	880	130	430	56	210	3,900	
6	powder foundation	800	200	1,100	380	650	180	360	71	140	3,900	
9	powder foundation	910	150	390	110	320	66	160	27	59	2,200	
1	manicure	140	43	910	140	450	62	230	16	44	2,000	
12	foundation	170	140	430	330	270	150	140	55	62	1,700	
2	manicure	21	<14	200	40	110	19	55	7.4	12	460	
7	powder foundation	109	24	91	22	73	14	43	8	18.2	400	
13	foundation	360	24	6.9	<0.6	2.8	0.4	0.7	<0.2	<0.02	400	
11	liquid makeup base	54	12	43	3.2	12	1.9	5.7	0.9	1.8	130	
5	manicure (base coat)	4.0	<1.9	15	2.2	6.7	0.9	3.0	0.4	1.5	34	
4	lip rouge	<0.8	<1.7	3.3	0.6	2.2	0.5	2.0	0.2	0.7	11	
14	lip rouge	<3.3	<6.8	<4.4	<1.9	<2.2	<1.5	<1.7	<0.5	<0.06	<MDL ^e	
15	powder foundation	<1.1	<2.3	<1.5	<0.6	<0.7	<0.5	<0.6	<0.2	<0.02	<MDL ^e	
sunscreen												
1-1 ^b	skin milk	6,500	960	5,700	660	2,900	330	1,400	140	600	19,000	
2	skin milk	3,300	500	1,700	330	1,100	200	630	100	300	8,100	
1-4 ^b	skin milk	2,900	450	1,500	290	940	180	560	85	260	7,100	
1-2 ^b	skin milk	2,700	390	1,400	270	970	170	580	85	280	6,800	
1-3 ^b	skin milk	1,300	200	670	130	430	76	240	36	110	3,100	
4	powder foundation	350	59	270	73	210	47	160	28	76	1,300	
5	liquid foundation	170	48	370	170	160	75	77	28	28	1,100	
3	skin milk	3.2	<2.1	2.8	<0.6	1.2	<0.5	<0.5	<0.2	<0.02	9.1	
6	foundation	<1.4	<2.8	<1.8	<0.8	<0.9	<0.6	<0.7	<0.2	<0.02	<MDL ^e	
Control samples (does not list any fluorinated ingredients in their labels)^a												
1	Cosmetics (manicure)	<0.4	<0.7	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.01	<MDL ^e	
2	sunscreen (skin milk)	<0.2	<0.4	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.03	<0.003	<MDL ^e	

Each sample was quantified once

a. The cosmetic and sunscreen samples that did not list any fluorinated ingredients in their labels were used as control samples.

b. Sunscreen No. 1, No. 1.2, No. 1.3 and No. 1.4 are the same product with different lot numbers.

c. Concentrations lower than the method detection limit (MDL) were given a value of half of the MDL for the calculation.

d. Compositions of even and odd numbered PFCAs are expressed as (C6+C8+C10+C12+C14)/ΣPFCAs and (C7+C9+C11+C13)/ΣPFCAs, respectively.

e. MDL: method detection limit

Table 4
Levels of PFCAAs in compounding agents of PCPs

Sample No	Component	Composition (Wt %)	Compound (carbon atoms), Concentration (ng g ⁻¹)										
			PFHxA (C6)	PFHpA (C7)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFDA (C10)	PFUnDA (C11)	PFDoDA (C12)	PFTTrDA (C13)	PFTeDA (C14)	ΣPFCAAs ^c	
compounding agents													
1	Mica treated with PAPs ^a	Mica: 95.0, PAPs ^a :5.0	8,400	3,100	6,000	3,200	5,700	2,300	3,800	1,100	1,900	35,000	
2	Talc treated with PAPs ^a	Talc: 95.0, PAPs ^a :5.0	500	130	350	190	600	140	350	62	150	2500	

Each sample was quantified once

a. PAPs: polyfluoroalkyl phosphates esters

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 17

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 新添 多聞 京都大学防災研究所・研究員

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 (**エラー! 参照元が見つかりません。**)。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 $23.3 - 197 \text{ ng m}^{-3}$ 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

従来の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。

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 市区町村編, 経済産業省, 東京.
<http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/result-2/h22/kakuho/s>

- ichoson/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

表 1. 2011年の関西における大気中SCCPsの日平均濃度 (ng m⁻³) の測定値とモデルによる計算値。計算値は日本、韓国の排出量について最適化した値をモデルに与えた。瀋陽市と撫順市は大気モデルでは同一グリッドに相当する。

測定点	測定日	日平均濃度 (ng m ⁻³)	計算値 (ng m ⁻³)
京都市左京区 (Yoshida)	2011/01/24	2.81	3.67
	2011/01/25	4.05	2.44
	2011/01/26	1.80	1.85
	2011/01/27	1.64	2.12
	2011/01/28	1.90	5.96
	2011/01/29	2.58	1.60
	2011/01/30	4.89	1.82
	幾何平均値	2.60	2.50
京都市伏見区 (Ujigawa)	2011/02/10	0.57	1.90
	2011/02/11	1.93	2.22
	2011/02/12	1.73	1.19
	2011/02/13	7.47	2.82
	2011/02/14	13.7	1.99
	2011/02/15	3.26	6.72
	2011/02/16	2.99	8.92
	幾何平均値	2.94	2.89
尼崎市 (Amagasaki)	2011/02/25	3.35	5.04
	2011/02/26	2.99	11.1
	2011/02/27	9.14	10.2
	2011/02/28	8.37	3.73
	2011/03/01	4.85	5.05
	2011/03/02	2.15	2.35
	2011/03/03	2.90	2.55
	幾何平均値	4.20	4.86
柏原市 (Kashiwara)	2011/03/11	2.51	6.41
	2011/03/12	9.83	11.6
	2011/03/13	2.79	11.0
	2011/03/14	1.91	2.61
	2011/03/15	0.963	3.54
	幾何平均値	2.63	5.92
釜山市 (Busan)	2008/12/14	3.78	3.31
	2008/12/15	7.25	8.42
	2008/12/16	6.11	6.89
	幾何平均値	5.51	5.77
北京市 (Beijing)	2008/10/18	242	261
	2008/10/19	166	183
	2008/10/19	348	247

	2008/10/20	190	313
	幾何平均値	227	247
瀋陽市 (Shenyang)	2012/01/04	15.7	8.46
	2012/01/05	17.7	8.97
	2012/01/06	19.2	7.83
	幾何平均値	17.5	8.41
撫順市 (Fushun)	2012/01/08	16.8	23.9
	2012/01/09	22.6	15.7
	2012/01/10	7.18	6.49
	幾何平均値	14.0	13.5
上海市 (Shanghai)	2012/06/29	4617	1069
	2012/06/30	4650	2474
	2012/07/01	2338	2199
	2012/07/02	5470	2045
	2012/07/03	5498	2056
	幾何平均値	4323	1895

表 2 . 京都市左京区 (Sakyo) における大気中SCCPsの平均濃度 (ng m^{-3}) の測定値と計算値。測定は期間中の 1 回の連続測定による。計算値は日本、韓国の排出量について最適化した値をモデルに与えた。

期間	測定値	計算値
2011年1月24 - 31日	2.81	2.78
2011年5月9 - 16日	23.6	27.1
2011年6月6 - 13日	39.8	88.2
2011年7月21 - 27日	50.0	37.4
2011年7月27日 - 8月3日	23.3	72.5
2011年9月8 - 15日	51.5	46.4
2011年12月18 - 25日	6.34	4.73
2012年1月16 - 23日	9.86	3.73
2012年2月27日 - 3月5日	11.4	4.22
2012年4月16 - 23日	26.5	10.4
2012年5月10 - 11日	6.02	9.64
2012年7月9 - 16日	108	71.7
2012年7月16 - 17日	197	49.6
2012年7月18 - 20日	120	47.1
2012年7月24 - 26日	135	103

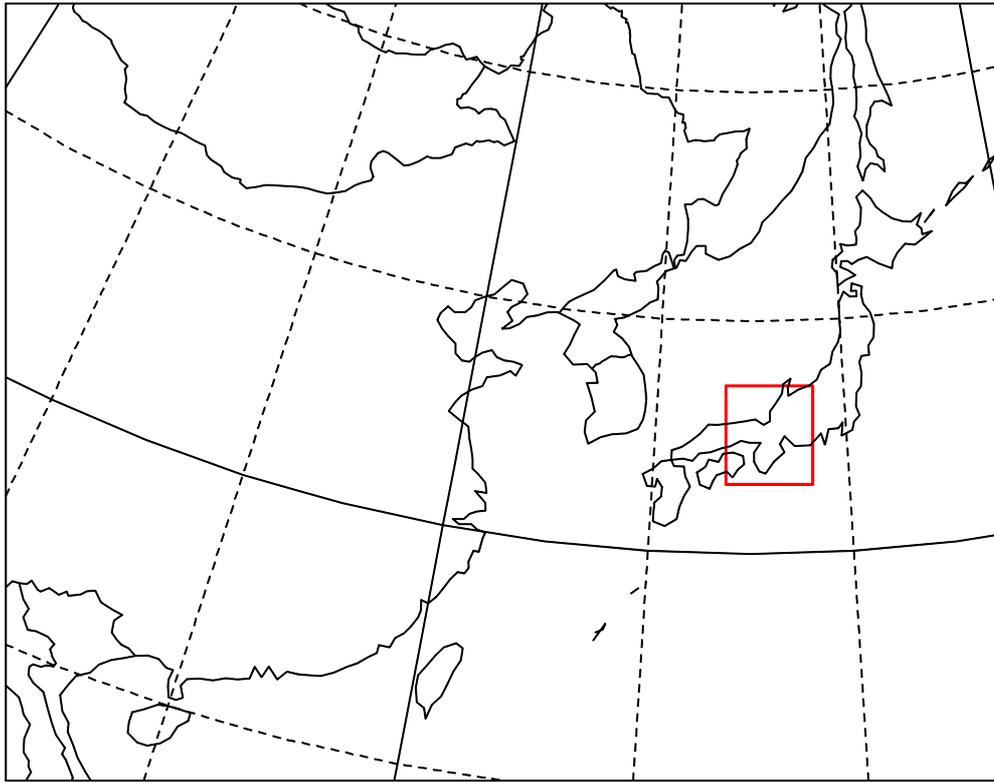


図1 . 計算領域。東西 4500km、南北 3600km、水平解像度 90km の領域 1 (黒枠) と、東西南北 450km、水平解像度 9km の領域 2 (赤枠) を結合した。



図2 . ハイボリュームエアサンプラー設置の様子。2011年2月10日京都大学防災研究所宇治川オープンラボラトリー構内 (Fushimi)。

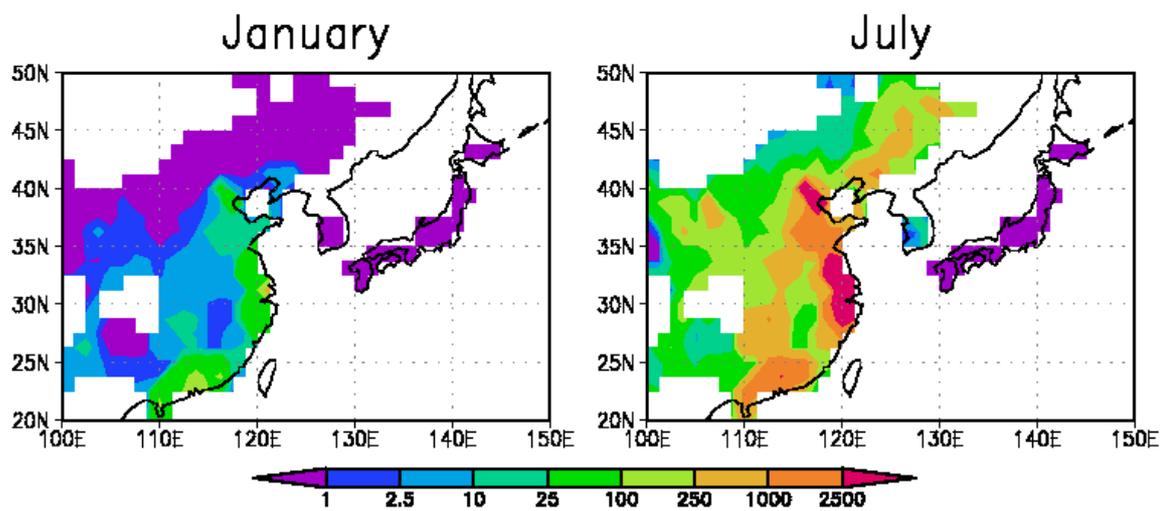


図3 . 1月と7月における日本、韓国、中国からの大気への SCCPs 推定排出分布 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{mon}^{-1}$)。国ごとの排出量はそれぞれ 0.08 t yr^{-1} 、 5.2 t yr^{-1} 、 12000 t

yr⁻¹。

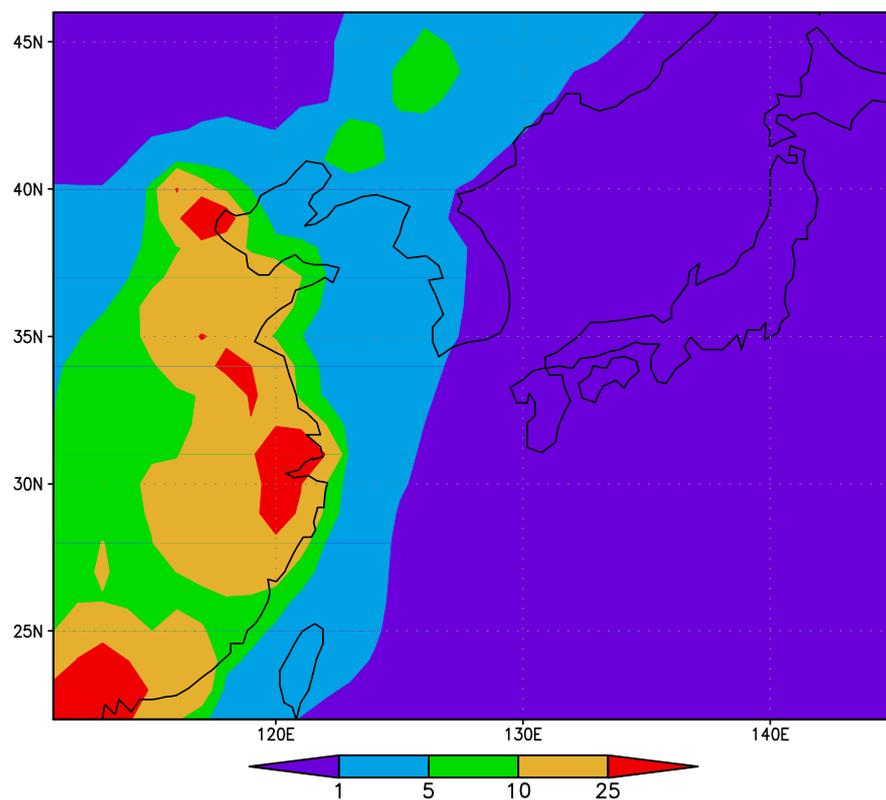


図4 . 従来の知見に従って推定した排出量(図3)をモデルに与えて計算した2012年1月における地表付近の大気中SCCPsの月平均濃度分布(ng m⁻³)。日本全体が1 ng m⁻³に満たない領域にある。

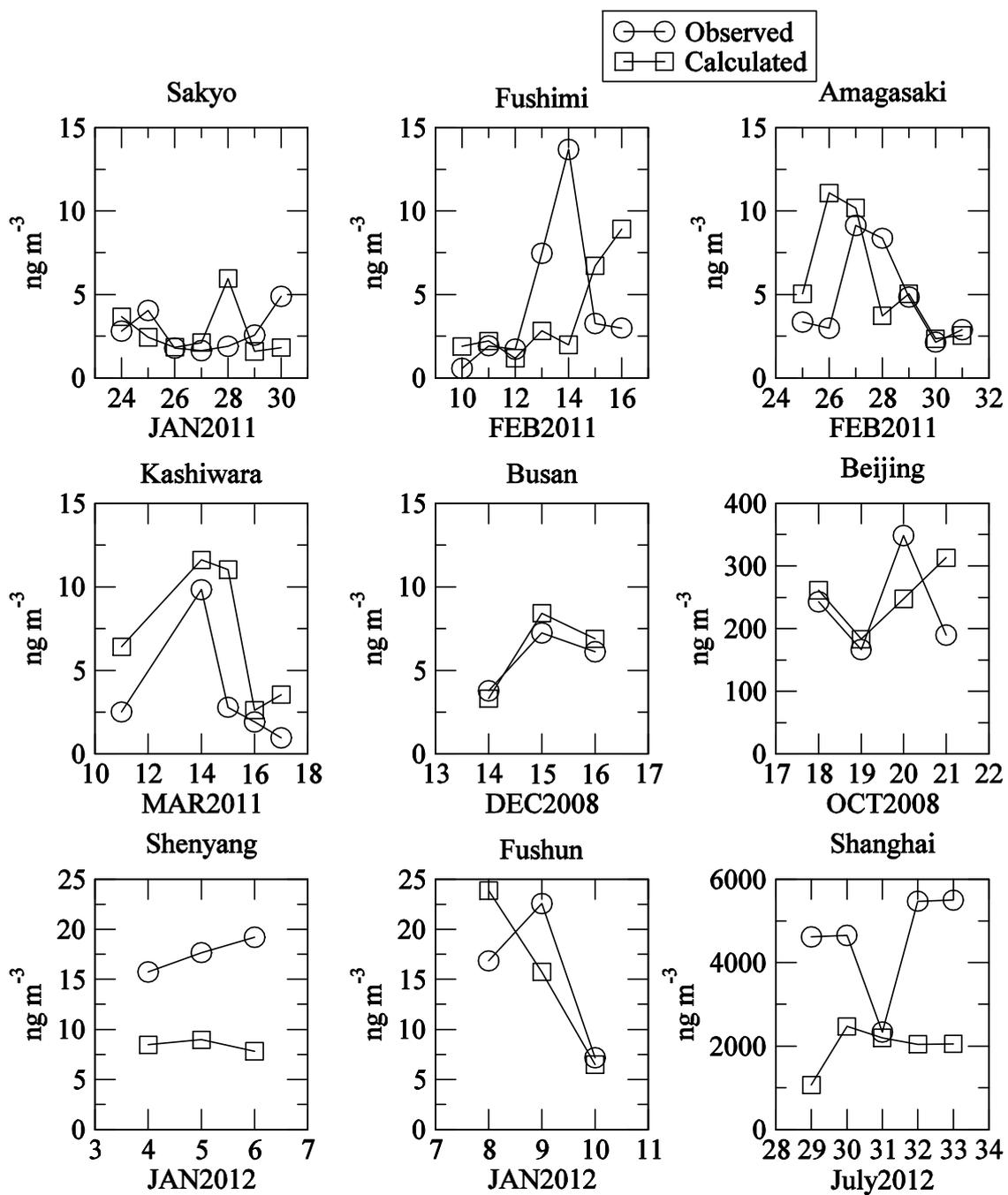


図5 . 大気中 SCCPs 濃度の日平均値 (ng m⁻³) の計算値 (□) と実測値 (○) との比較。

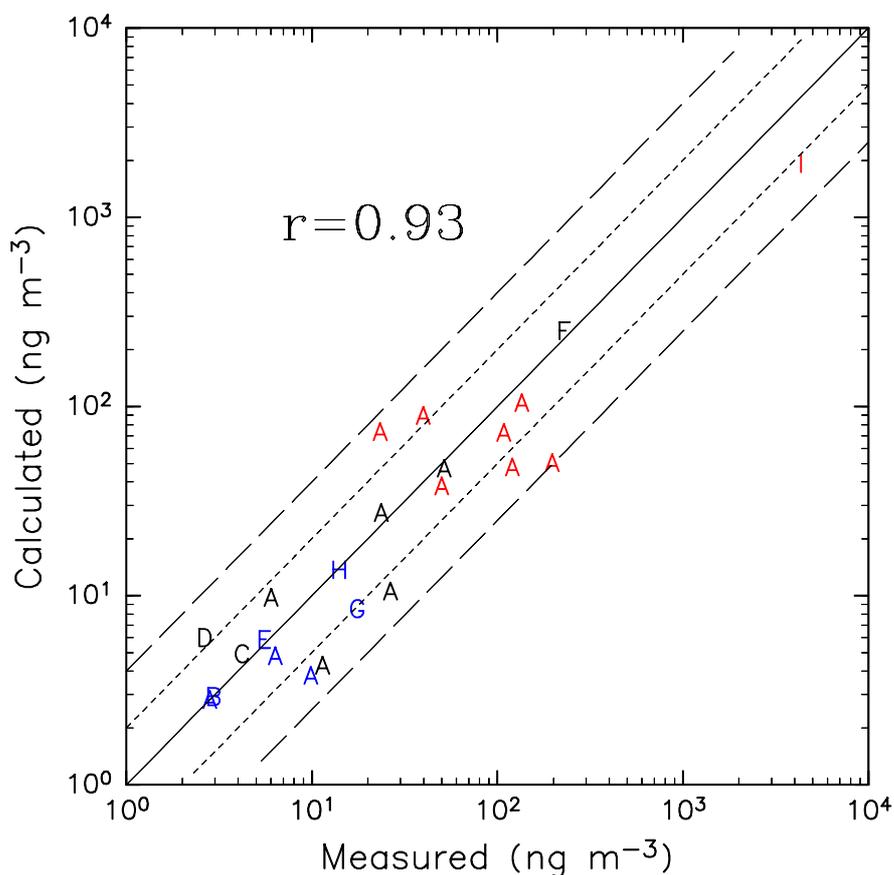


図6．地表面大気中 SCCPs 濃度 (ng m^{-3}) の計算値と実測値との比較。表1, 2に示した連続測定の間中の平均値を用いた。実線と破線はそれぞれ factor 2 および 4 の誤差を表す。A: Sakyō, B: Fushimi, C: Amagasaki, D: Kashiwara, E: Busan, F: Beijing, G: Shenyang, H: Fushun, I: Shanghai。赤は夏季、青は冬季の測定であることを示す。 r は相関係数 ($p = 1.37 \times 10^{-10}$)。

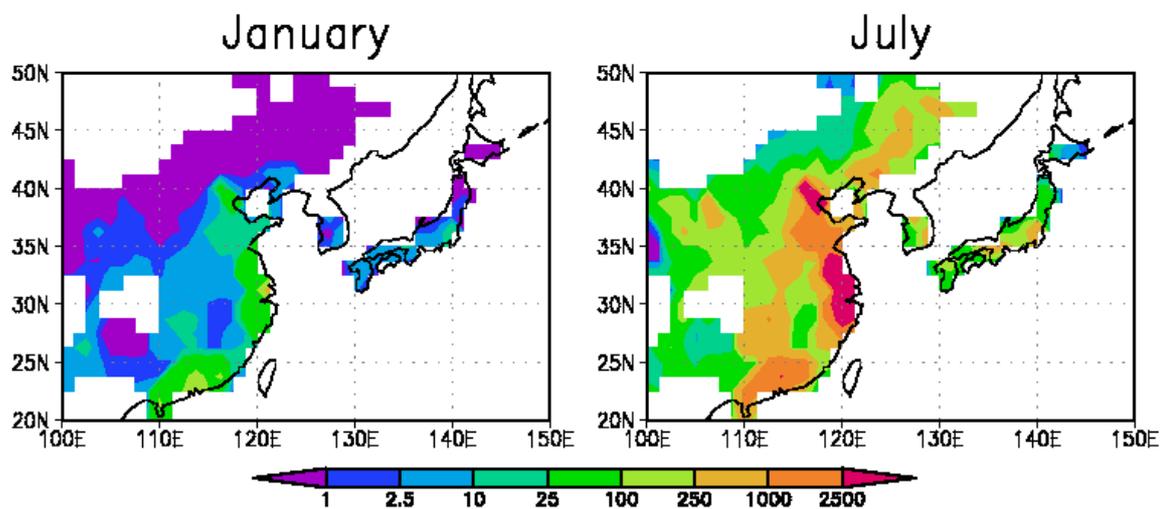


図7．モデルにより最適化した SCCPs 排出量 ($\mu\text{g m}^{-2} \text{mon}^{-1}$)。日本、韓国からの年間排出量はそれぞれ 320 t yr^{-1} 、 100 t yr^{-1} となった。

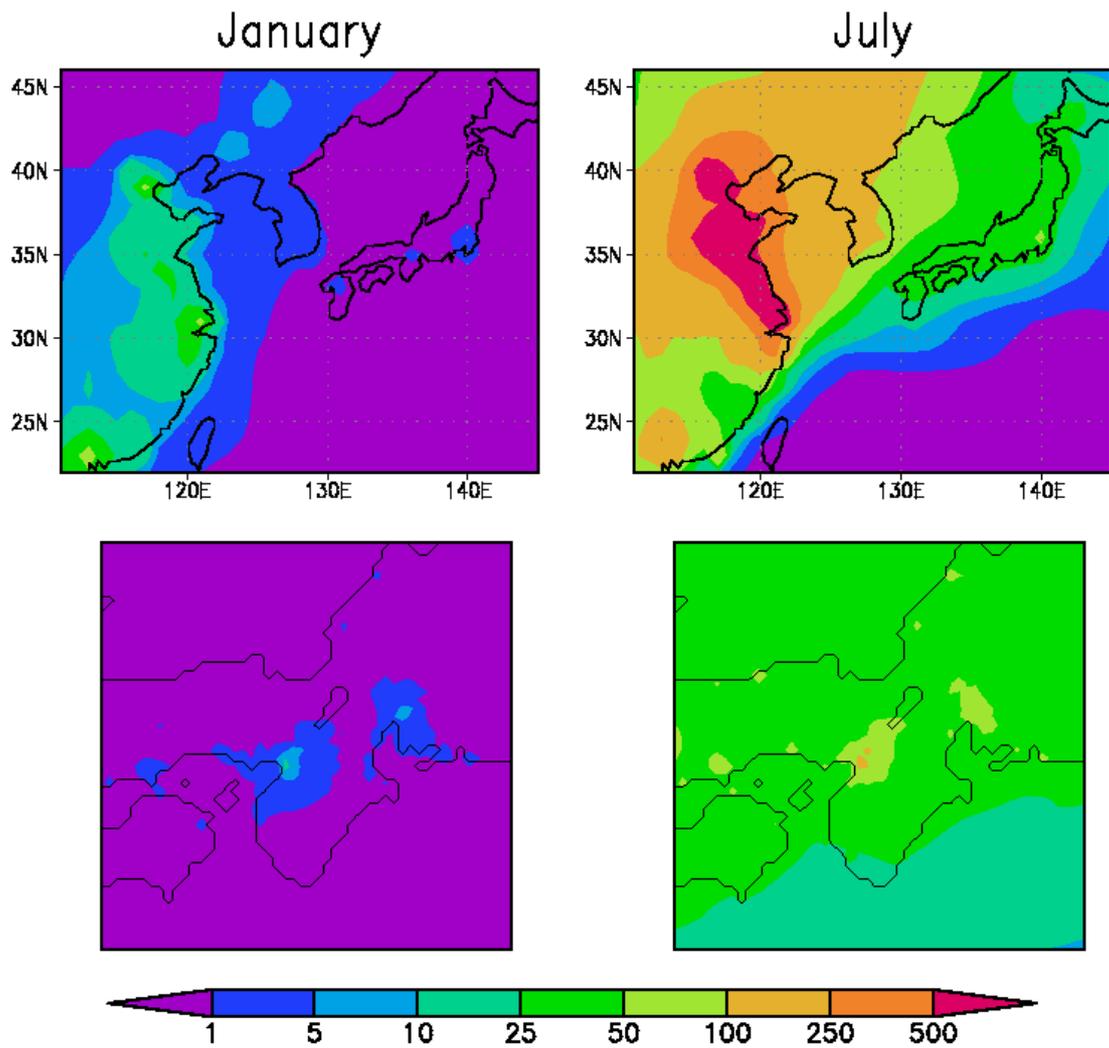


図 8 . 2012年1月および7月における地表面付近の大気中SCCPs濃度の月平均値 (ng m^{-3})。上段は領域 1、下段は領域 2 による計算結果。

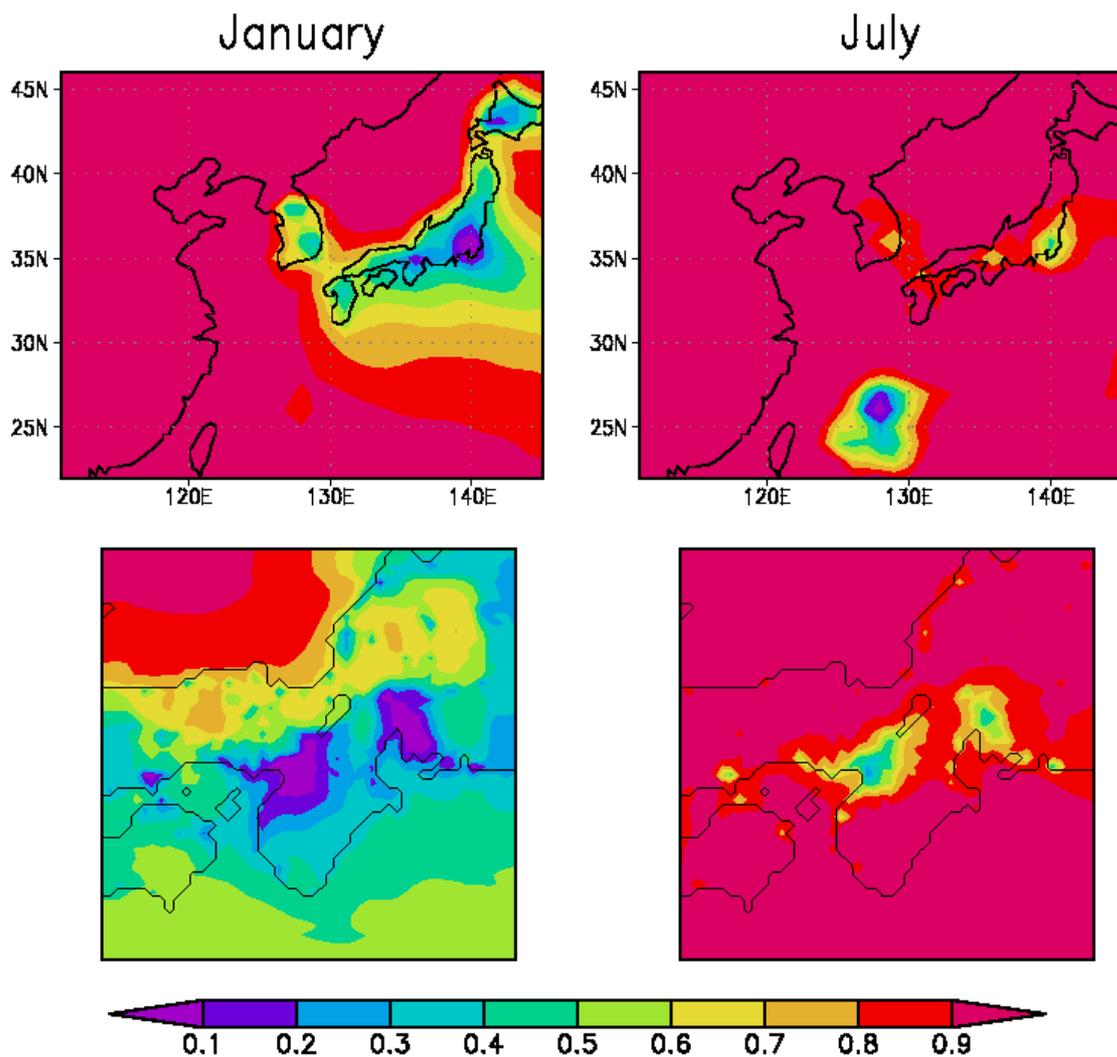


図9 . 2012年1月および7月における、地表付近の大気中SCCPs全体に対する中国起源成分の寄与。上段は領域1、下段は領域2による計算結果。