

【5B-1106】 残留性有機フッ素化合物群の全球動態解明のための海洋化学的研究

(H23~H25 ; 累計予算額 85,132 千円)

蒲生 俊敬 (東京大学)

1. 研究実施体制

(1) 国際合同調査航海統括と全球挙動解明 (東京大学)

(2) 残留性有機フッ素化合物群の包括的海洋測定法の開発 ((独) 産業技術総合研究所)

(3) 従来型化学トレーサーとの比較研究 (弘前大学)

(4) 国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究 ((独) 産業技術総合研究所)

2. 研究開発目的

温暖化問題・オゾン層破壊・越境汚染など地球環境問題の焦点となることが多い残留性有機フッ素化合物群 (PFCs) について全球挙動を理解するための海洋化学的な統一概念を構築する。具体的にはフルオロカーボンや C2 から C18 のペルフルオロアルキルスルホン酸とペルフルオロカルボン酸の疎水性分子の末端がアルコール基・アミド基他に化学修飾されることで物理化学的性質に大きな幅を持つ、いわゆる PFOS 関連物質も含め、

「水溶性」・「揮発性」の有機フッ素化合物の大気・海水間挙動・環境内構造変換も含めた環境動態を全球的に明らかにする。特に従来は生物濃縮・環境汚染化学的アプローチがほとんどであった有害化合物研究を、放射性・元素トレーサーも用いた伝統的な海洋化学的視点から展開・検証することで、地球化学と環境汚染化学の垣根をとりはらった高度に学際的な知見の蓄積を目指す。具体的には以下の四つのサブテーマによって構成される。

(1) 国際合同調査航海統括と全球挙動解明

国際的共同研究航海のもと海水中の人為的有機フッ素化合物群 (PFCs) を中心とする地球化学的物質循環の実態を全球的視野で探究し、海洋の深層循環系 (ベルトコンベアー) と PFCs の分布・動態との関わりを明らかにする研究を行う。

(2) 残留性有機フッ素化合物群の包括的海洋測定法の開発

揮発性・半揮発性・難揮発性から強水溶性・難水溶性まで幅広い物理化学的性質を有する PFCs について、外洋深層海水から極域の大気試料にまで適用できる高感度分析技術を開発し、実際の国際合同調査航海で検証する。

(3) 従来型化学トレーサーとの比較研究

従来型化学トレーサーとして実績のある海水中のプルトニウム同位体比 ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) 等を測定し、PFCs と相互比較することにより、PFCs の化学トレーサーとしての有用性を検証、利点・欠点を明らかにすることでより精緻な全球モデルの開発に貢献する。

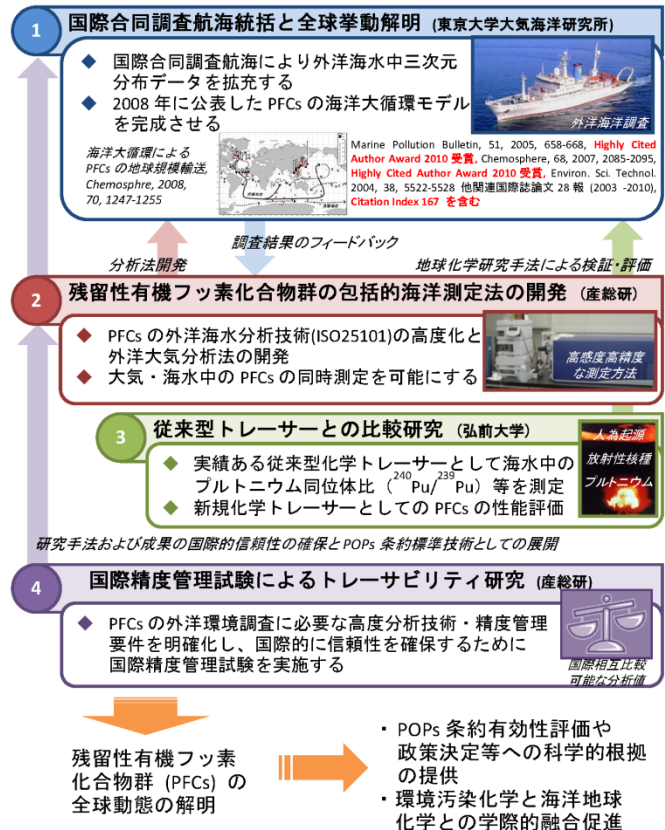


図 研究のイメージ

(4) 国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究

(2) で開発する PFCs 包括的分析技術について国際精度管理試験を行い、トレーサビリティを確立することで、POPs 条約有効性評価のための標準技術としても国際的にアピール、本研究成果を国際的化学品管理技術・政策に即効的に役立てるための研究活動を行う。

3. 本研究により得られた主な成果 (研究者による記載)

(1) 科学的意義

サブテーマ(2)で開発した低温試料捕集装置を用いる事で外洋大気中と海水中の短鎖 PFCs の同時測定が世界で初めて可能となった。これを用いて外洋大気モニタリングデータを蓄積し、現在 80%程度構築している外洋海水中三次元モデルを組み合わせ、大気・海水間の PFCs フラックス計算など地球規模動態を理解するための物質循環モデルの構築が可能となった。サブテーマ(4)でも開始した国際共同分析をベースとした国内外モデル研究者との連携により、我々の報告する貴重な外洋観測データを有効理由した全球モデル作成が期待できる。

1,835 の外洋試料スペシメンバンクにより PFCs 全球汚染マップ(表層海水および海洋断面図)を作成、外洋海水中挙動を明らかにした。特に太平洋広域の海洋断面図を明らかにしたのは POPs では初めて(ハロカーボンを除く)であり、従来の有害化学物質とは異なったアプローチが PFCs の全体理解に必要なことが明らかになった。

日本海への PFCs 流入量が近年増加している事、既存の化学トレーサーと比較した閉鎖系海域滞留時間の違い、東日本大震災で流出した PFCs の拡散現象のスーパーコンピューターシミュレーション等、北極海・南極海の PFCs フラックス予測など、詳細解析により数多くの新規知見を得た。

東日本大震災時の陸起源漂流物の海流軽油輸送過程が PFCs の表層海水分析によって予測できる事から、このような歴史的イベントによる人間・産業活動の攪乱現象が自然環境へ与える影響を理解する上で PFCs が有効な化学トレーサーとなり得る事が明らかになった。

これら PFCs 類の環境挙動研究を行う上で鍵となる、ISO 国際標準・精度管理技術に信頼性が裏付けられた環境分析化学技術(WAX-sea, CMS, 自然環境中光分解試験)を新たに確立した。WAX-sea はすでに市販化されており、CMS も来年より市場に投入され、環境科学の新しい研究ツールとして期待される。

さらに難分解性 PFCs の自然環境中での光分解反応を世界で初めて発見したことも注目に値する。PFCs 含有廃棄物処理技術として高圧下など特殊なチャンバーレベルでの光分解反応は報告があり、国内外でも多数の研究が行われているが、その対象のほとんどは易分解性の前駆物質やフルオロテトラアルコール等を対象としている。PFOS 及び PFOA が環境中で分解しないという先入観は製造メーカーである 3M やデュポンの報告を根拠としており、その原因は単純な紫外線照射実験しか行っていなかったことである。最近では PFOA 等カルボン酸については擬似的自然光を用いて分解する試みが開始されたが、最も難分解性の PFCs と考えられていた PFOS 自体が実際の環境中で分解されていることを実証したのは本研究が初めてである。従来の PFCs 環境動態モデルは PFOS と PFOA は自然環境中で分解しないことを前提としており、そのため、易分解性の前駆物質などからの分解生成を地球規模長距離輸送の原因の一つとして仮定している。本研究により 40 種を超える PFCs の化合物間で環境内構造変換が生じ、環境中の PFCs 分布状況が刻一刻と変化していることが明らかとなったため、底質や河川水・沿岸水等を用いる従来のスナップショット調査の信頼性や、前駆物質の大気輸送を作業仮説とした PFCs 環境動態モデルについて再考が必要なことが明確になった。特に、【UV/Vis+Photochemistry Database】(International Council for Science (ICSU))へデータ提供を要請され、PFOS の BAT/BET 報告書において光分解処理法の追加の根拠となった。

以上の研究においては、20 機関前後の国外研究機関と協力体制を確立し、国際的知的基盤デー

データベースを確立した。

これらの研究成果を研究者に周知し、また社会にフィードバックするために一般講演会を開催し、下記 WEB サイトで一般公開した。

東京大学大気海洋研究 (http://www.aori.u-tokyo.ac.jp/aori_news/meeting/2014/20140313.html)

日本海洋学会 2014 年度春季大会 (<https://www.jp-c.jp/jos/2014SM/>)

産業技術総合研究所 (<https://unit.aist.go.jp/emtech-ri/ci/event/20140327/GTW2014.pdf>)

サイエンスポータル (<http://scienceportal.jp/eventinfo/>)

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

いかなる自然環境下でも分解されないと考えられてきた PFOS が、高山の強太陽光照射により分解されていることを世界で初めて明らかにした研究成果は 【UV/Vis+Photochemistry Database】 (International Council for Science (ICSU))へデータ提供を要請され、PFOS の BAT/BET 報告書において光分解処理法(日本発技術)の追加の根拠となった。

環境研究総合推進費においては、単なるモニタリング結果の蓄積に留まらず、調査結果(測定値)の国際的信頼性を中立的国際規格によって証明することで、地球環境保全政策 (POPs 条約、REACH 指令、バーゼル条約、CO₂ 排出権等) へ即効的貢献がなされることを証明した。平成 21 年より開始された環境省・経済産業省・厚生労働省、省庁連携による環境研究施策の有効性を証明したとも考えられる。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究成果と環境省水・大気環境局、東アジア地域の U-POPs 削減、環境省・経済産業省・厚生労働省の新規 POPs 検討委員会への貢献等が評価され、平成 24 年 2 月 15 日に韓国で開催された Korea POPs Forum 「POPs & Human health 2012」においてサブテーマ(4)の分担研究者が招待講演を依頼され「Quality assurance and quality control for PFCs analysis-ISO25101 and new standard for POPs monitoring」の研究発表を行った。これについて非常に大きな反響を得る事に成功し、平成 25 年 8 月に韓国で開催される「33rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs (通称：ダイオキシン国際会議)」では、PFCs 特別セッション開催について研究分担者にチェア及び調整の依頼を受け、国内外の PFCs 研究専門家を一堂に集めた最新の研究成果・意見交換の場を得ることに成功した。

韓国における有害化学物質研究と行政対応は日本の知見・経験を参考に行われることが多いため、本会議において本事業の研究成果を広くアピールする事は日本の環境行政施策の先進性を国際的にアピールする事に繋がる。

また現在 JAMSTEC 研究者と共同で東日本大震災による陸起源化学物質の海洋負荷についてシミュレーションモデル作成を検討中であり、震災影響評価と今後の環境政策への貢献が期待される。

本研究成果により、日本・カナダが牽引する PFCs 研究の国際的有意性を確固たるものとするとともに、UNEP 外洋汚染調査計画「PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention」への参画を要請されるなど、PFOS 類の POPs 条約適用除外見直しにも直接関係する成果が得られた。本計画は 2015 年に予定されているストックホルム条約の PFOS 類の適用除外見直しに直接関係し、環境研究総合推進費の研究成果が国際的化学物質規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。特筆すべき事に、本国際計画において、本研究グループの精度管理試験報告が代表的な基本技術として明記されている。

4. 委員の指摘及び提言概要

4つのサブテーマが有機的に連携して実施され、残留性有機フッ素化合物群（PFCs）の化学トレーサーとしての新規性と有用性を示す成果が得られている。国際的な共同研究としても、十分になされており、特に科学的な成果のみならず国際的協調も含めて期待以上の成果をあげたことは、高く評価される。一層の環境政策への貢献が望まれる。

5. 評点

総合評点：S