

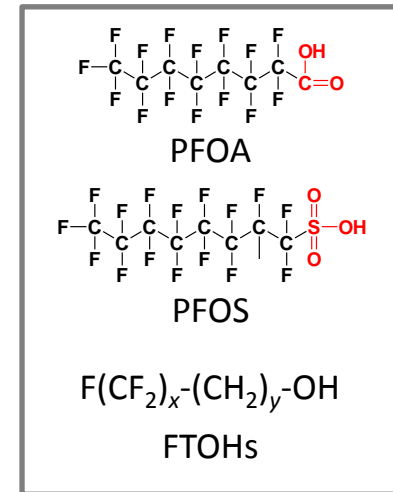
5B-1106 :

残留性有機フッ素化合物群(PFCs)の 全球動態解明のための海洋化学的研究

研究代表者：蒲生俊敬（東京大学大気海洋研究所）

地球環境問題の解決のために、人間活動の影響を地球規模で追跡できる新しい化学トレーサーの実用化が急務である。

PFOSやPFOAおよび関連物質は、有害化学物質としての側面以外に、「水溶性」「揮発性」の化学的性質が、グローバルな海洋物質輸送を理解するためのトレーサーとして有用であることが最新の研究によって明らかになってきた。

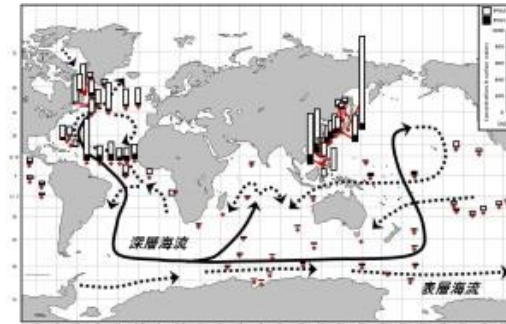


PFOS関連物質を含む有機フッ素化合物群の大気・海洋間での挙動および環境内構造変換を、従来の化学トレーサーとともに地球規模で明らかにする。環境化学・海洋化学・分析化学にまたがる学際的な研究を展開し、新しい視点から環境政策に貢献する。

1

国際合同調査航海統括と全球挙動解明 (東大・蒲生)

- ◆ 国際合同調査航海により外洋海水中三次元分布データを拡充する
- ◆ 2008年に公表したPFCsの海洋大循環モデルを完成させる



海洋大循環によるPFCsの地球規模輸送, Chemosphere, 2008, 70, 1247-1255

分析法開発

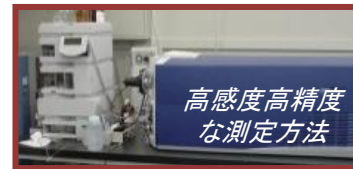
調査結果のフィードバック

地球化学研究手法による検証・評価

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 (産総研・谷保)

- ◆ PFCsの外洋海水分析技術の高度化と外洋大気分析法の開発
- ◆ 大気・海水中のPFCsの同時測定を可能にする



残留性有機フッ素化合物群 (PFCs) の全球動態の解明

3

従来型トレーサーとの比較研究 (弘前大・山田)

- ◆ 実績ある従来型化学トレーサーとして海水中のプルトニウム同位体比 ($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) 等を測定
- ◆ 新規化学トレーサーとしてのPFCsの有効性評価



研究手法および成果の国際的信頼性の確保とPOPs条約標準技術としての展開

4

国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究 (産総研・山下)

- ◆ PFCsの外洋環境調査に必要なサブテーマ②で開発する高度分析技術に、国際的に信頼性を確保するための国際精度管理試験を実施する

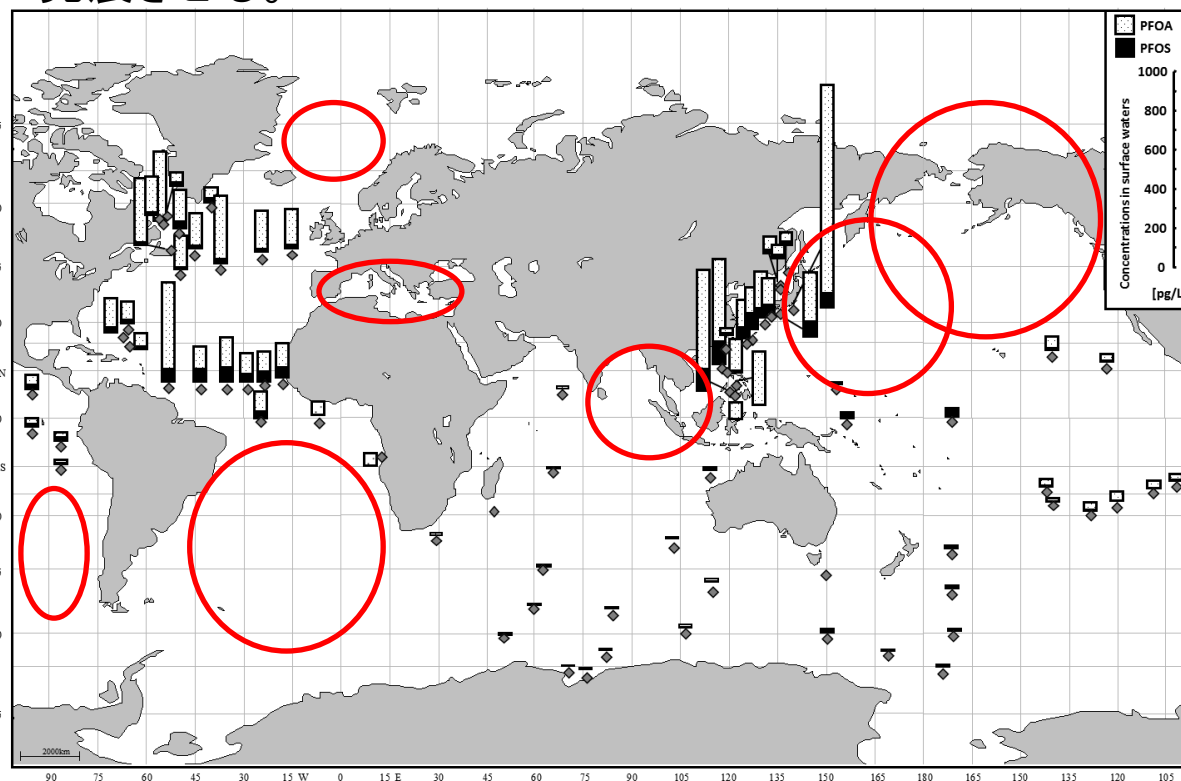


国際相互比較可能な分析値

- POPs条約有効性評価や政策決定等への科学的根拠の提供
- 環境汚染化学と海洋地球化学との学際的融合促進

研究計画

- ◆ 最新の海洋化学的知見にもとづき、残留性有機フッ素化合物の全球動態の解明を目指す。現在まで蓄積した外洋海水中三次元分布 **データの欠落部分** に重点を置いた国際合同調査航海を立案・遂行し、水溶性PFCsの海洋大循環Conveyor Beltモデルを発展させる。



- ◆ サブテーマ(2)で行う水溶性PFCs分析技術の高度化、揮発性PFCs分析技術の新規開発を調査航海において利用・検証しながら、高精度の外洋環境データを蓄積する。

計画立案時にデータが不足した海域

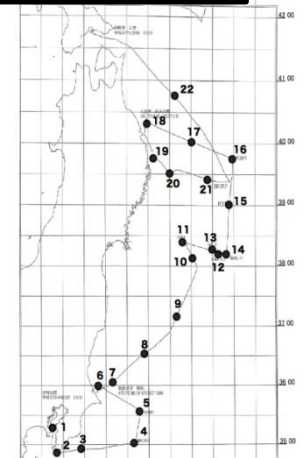
“Global distribution of PFOS and related chemicals”, in a book chapter of *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*, Aug 4, 2011, CRC Press

調査航海の立案と実施 (1835試料採取済、過去のデータ含め600余りの外洋測定データを得た)

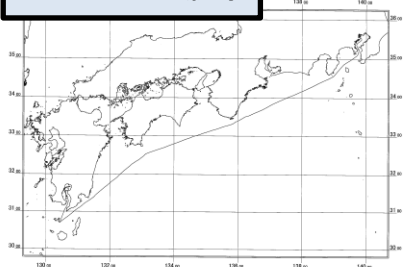
KT-11-06次航海



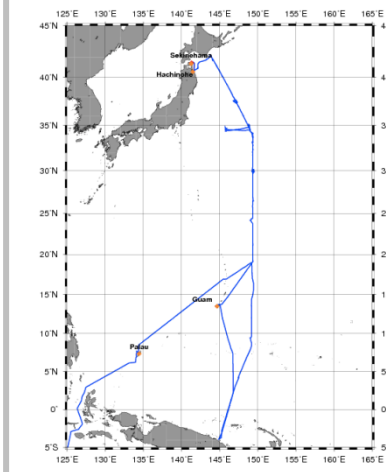
淡青丸



KT-12-12次航海



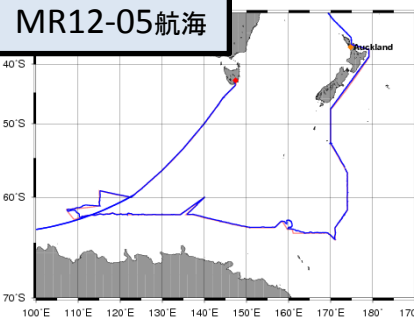
MR11-08航海



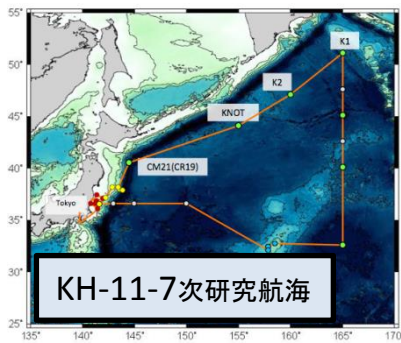
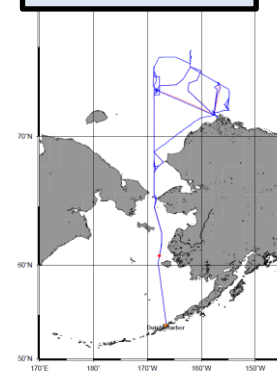
みらい

R/V MIRAI

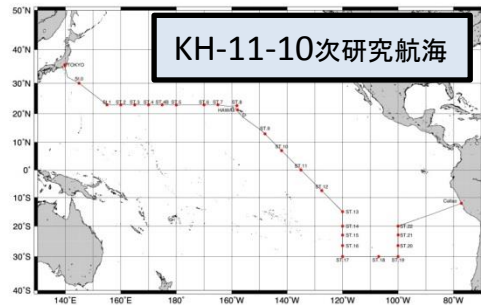
MR12-05航海



MR13-06航海



KH-11-7次研究航海



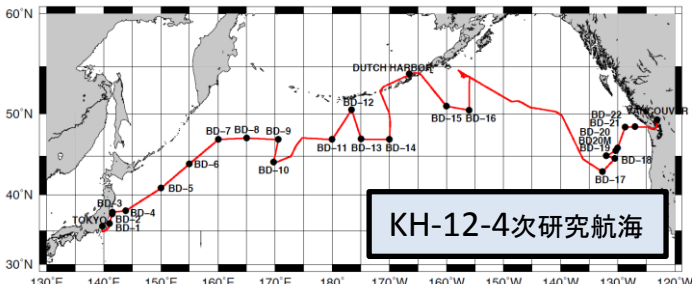
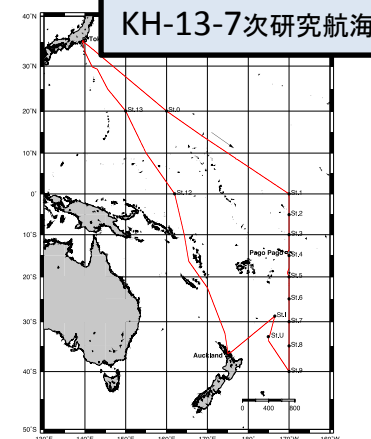
KH-11-10次研究航海

KH-13-4次研究航海(Leg3)



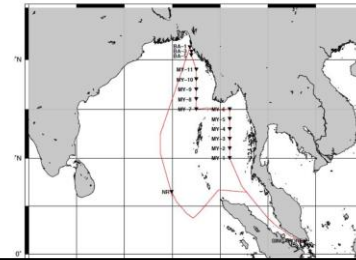
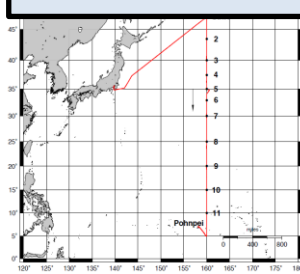
白鳳丸

KH-13-7次研究航海



KH-12-4次研究航海

KH-12-3次研究航海

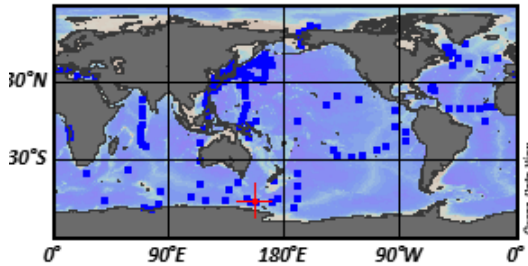


KH-13-4次研究航海(Leg4)

世界初のPFCs全球マップ①

外洋表層海水中PFCs全球分布

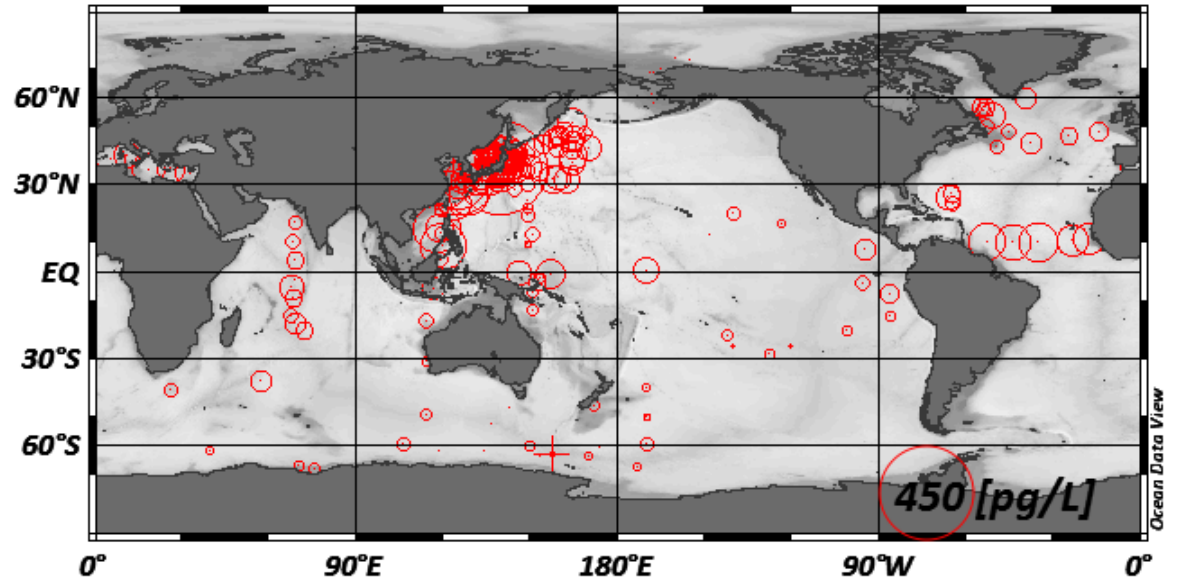
13年間(2002-2014)に得られた
600余の分析データから
世界唯一のPFCs外洋汚染・
知的基盤データベースが完成



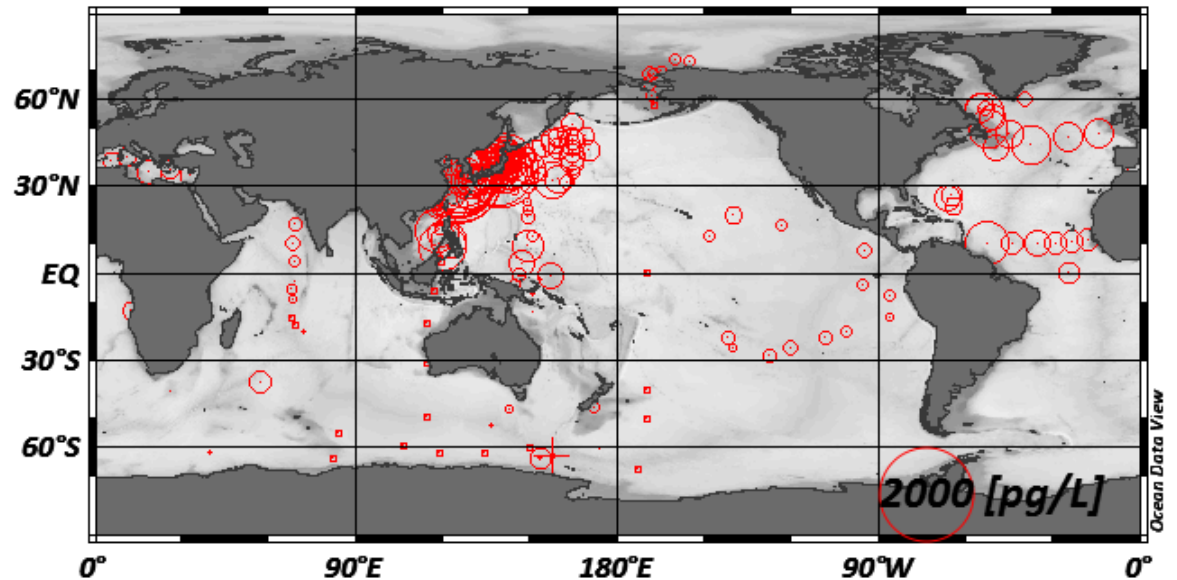
- 中部・北大西洋とアジア周辺に高濃度汚染海域が集中していることが明確(アメリカ大陸西岸・アフリカにも高濃度汚染源は存在するが全球分布とは直接関係していない)

→ PFCsの全球分布はグローバルな海流挙動と密接に関係しているため、陸域・沿岸の汚染調査だけでは理解できないことが判明した

PFOS [pg/L] @ sample depth [m]=first



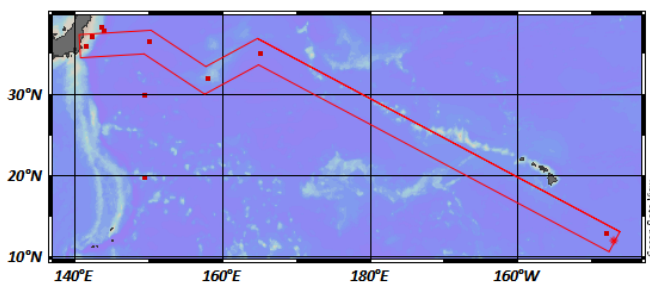
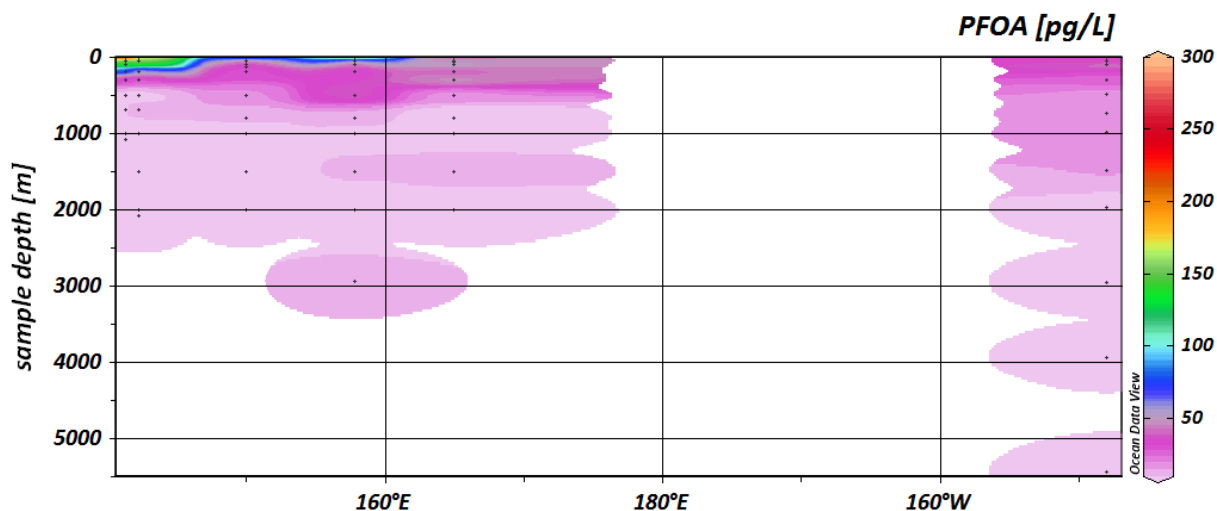
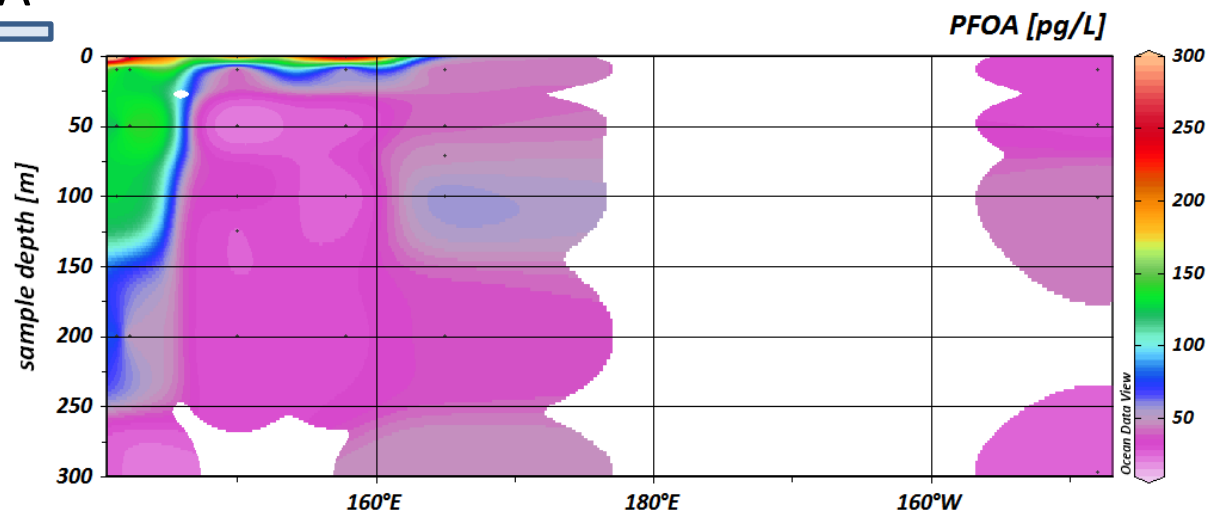
PFOA [pg/L] @ sample depth [m]=first



PFOA 海洋断面図

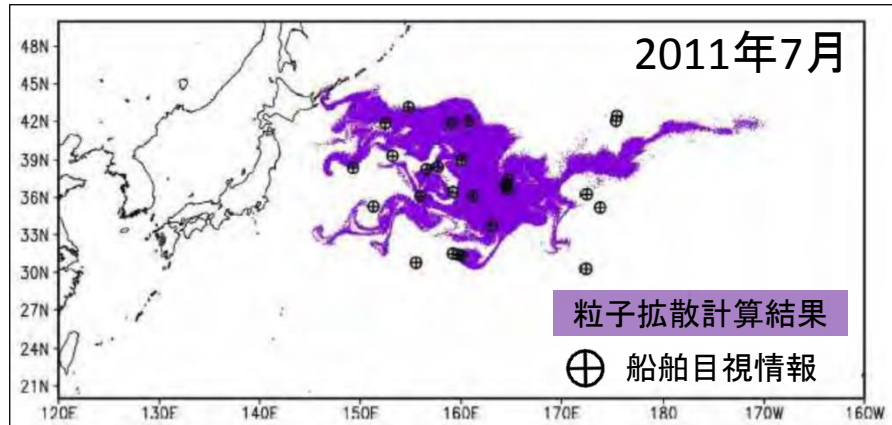
東京湾からハワイ東部まで
中部太平洋横断断面図

- 日本沿岸から中部太平洋までPFOA濃度は連続的に減少している。
- アジア起源と考えられる表層水汚染は、日本沿岸から東経165度まで広がっているのに対し、150 mから200 mの中層海水は東経155度程度までしか汚染が拡散してない。また太平洋西部では500 m以深へはほとんど拡散していないと考えられる。

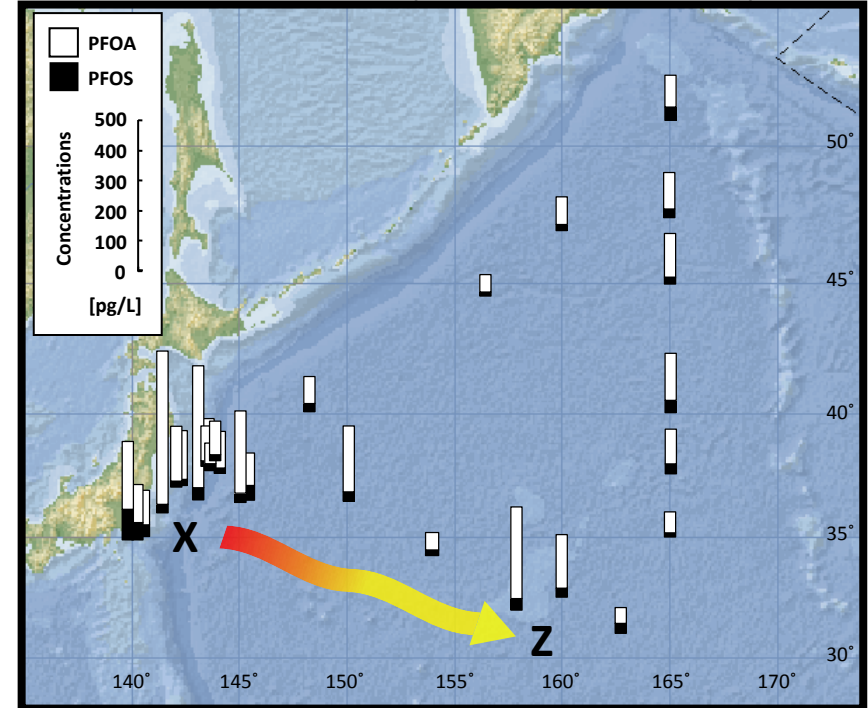


東日本大震災巨大津波によるPFOS/PFOAの海洋拡散現象の発見

2011年7-8月 (KH-11-07次航海)

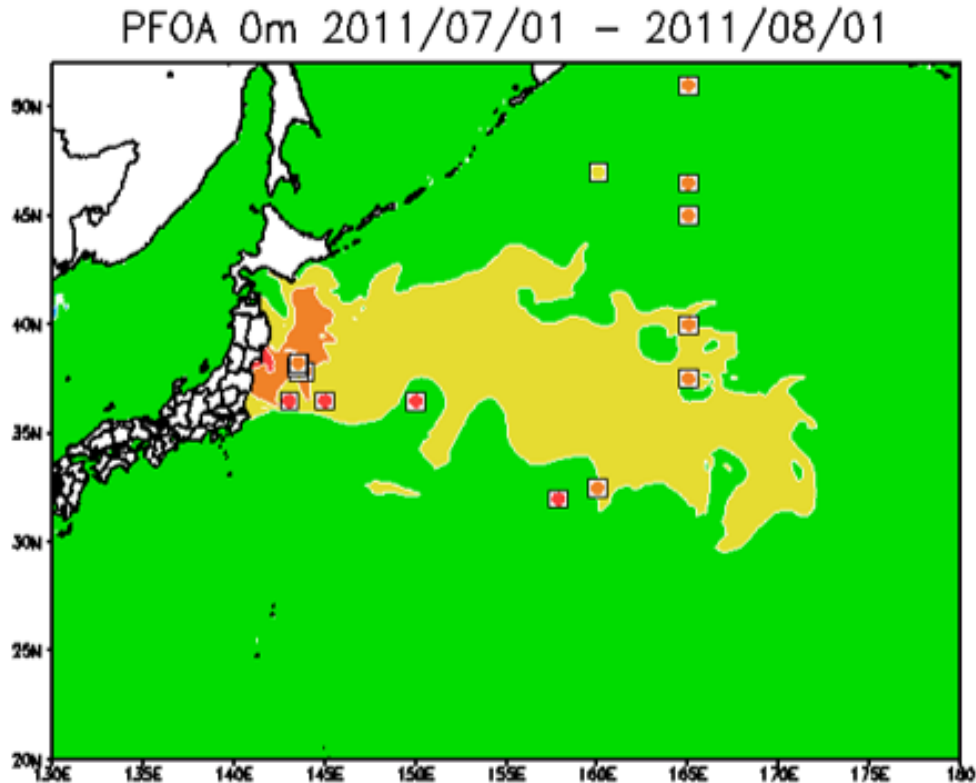


2011年7月における東日本大震災による洋上漂流物の漂流予測結果および漂流物目視データ
(2012年4月 環境省)



- 北大西洋西部の表層海水中PFOS/PFOA濃度は震災前後で有意に急上昇している。
- 陸域に保管されていたPFOS/PFOAが巨大津波によって震災直後(2011年3月11日)に東北沿岸(X)にインプットされ、7月に地点Zに到達したと仮定すると、その輸送速度は450 km/月と算出される。
- この値は『東日本大震災による洋上漂流物の漂流予測結果および漂流物目視データ(2012年4月環境省)』による漂流物の輸送速度・前線位置とおおむね一致した。

スーパーコンピューターを用いた震災起源PFOAの拡散現象の再現



PFOAの物性(水溶性)をもとにシミュレーションした拡散現象の再現と実測値はよく一致した(相関0.6)。

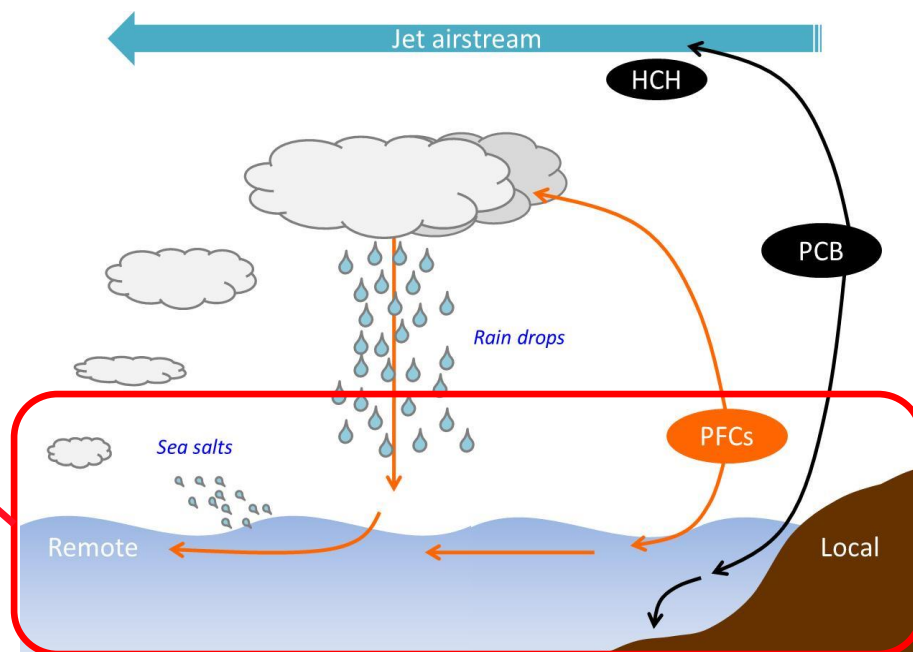
シミュレーション結果より震災由来のPFOAの影響は2011年の11月には東経180度前後まで到達するが、2012年3月にはバックグラウンドレベルと同程度まで希釈されることが判明した。

残留性有機フッ素化合物群の包括的海洋測定法の開発

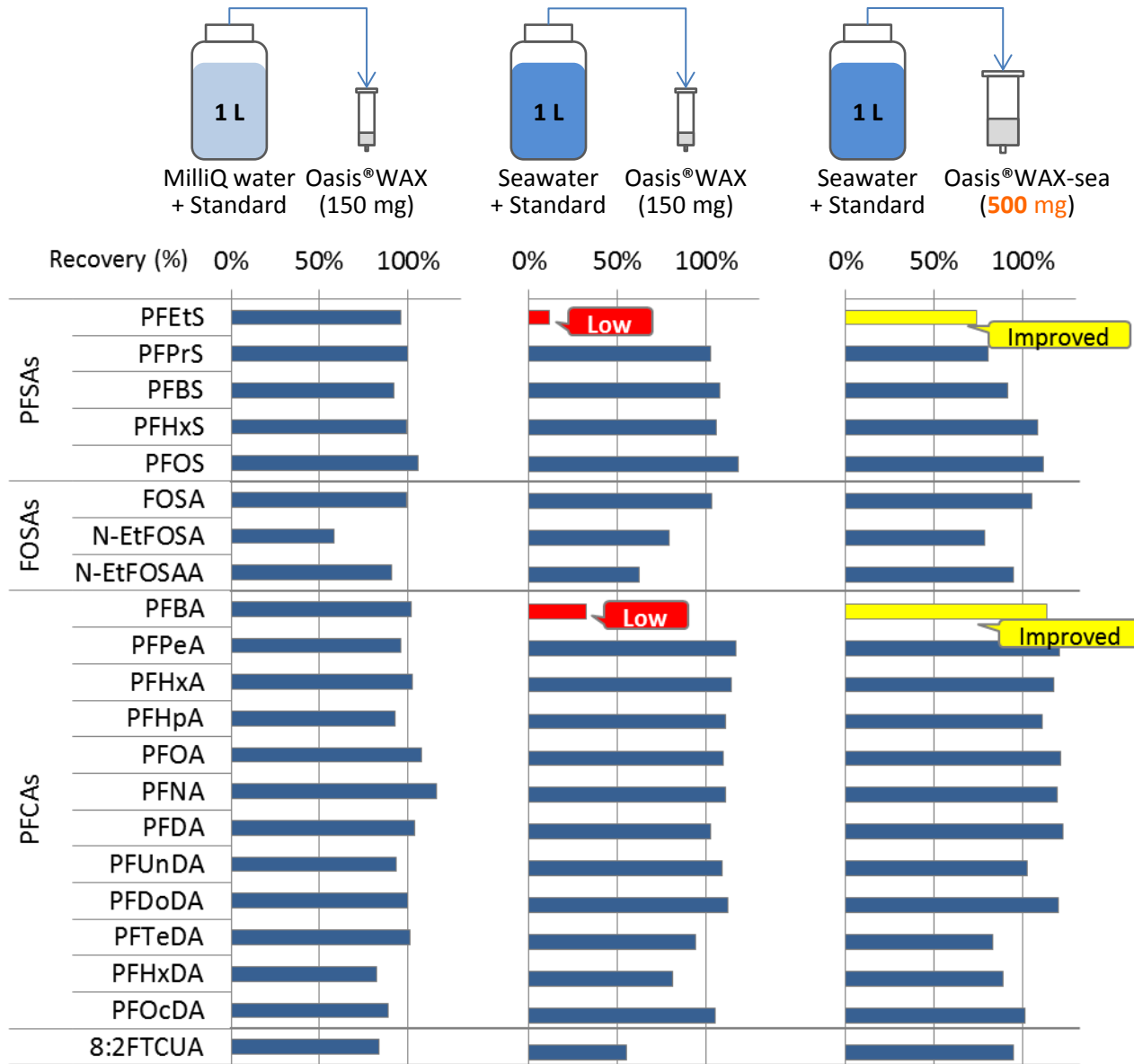
研究計画

- ◆ **水溶性PFCs**について、これまで注目されてきたPFOSやPFOA以外の幅広い化合物群にも適用できる分析法を確立し、外洋大気については捕集方法を新たに開発する。
- ◆ **揮発性PFCs** (テロマーアルコール類: FTOHsなど) についても、外洋の海水から大気試料まで適用できる試料捕集方法および高感度分析技術を開発する。
- ◆ 特に外洋大気試料については、極微量のPFCsを捕集することのできる「**大気試料低温捕集装置**」を開発(柴田科学と共同開発)し、国際合同調査航海で活用する。

外洋海水(表層から深海まで)と、海上大気中に存在する水溶性・揮発性のPFCsの超微量同時測定を世界で初めて可能にする。



海水中PFCs微量分析に最適化した固相吸着カートリッジ(WAX-sea)の開発



Problem

Commercially available WAX cartridge for trace analysis of seawater :

Too small amount of adsorbent in cartridge and not suitable pore size for larger cartridge.

Solution

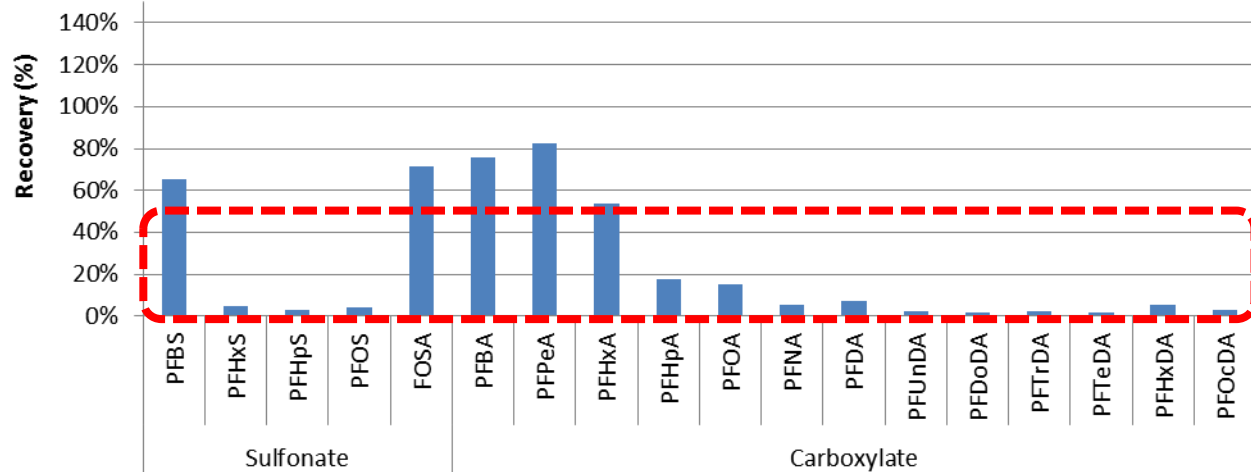
We developed an optimum cartridge :

30 μm of pore size and 500 mg of adsorbent is suitable to open ocean water analysis.

国際標準分析法ISO25101に準じたPFCsの微量分析が誰にでも可能となった。

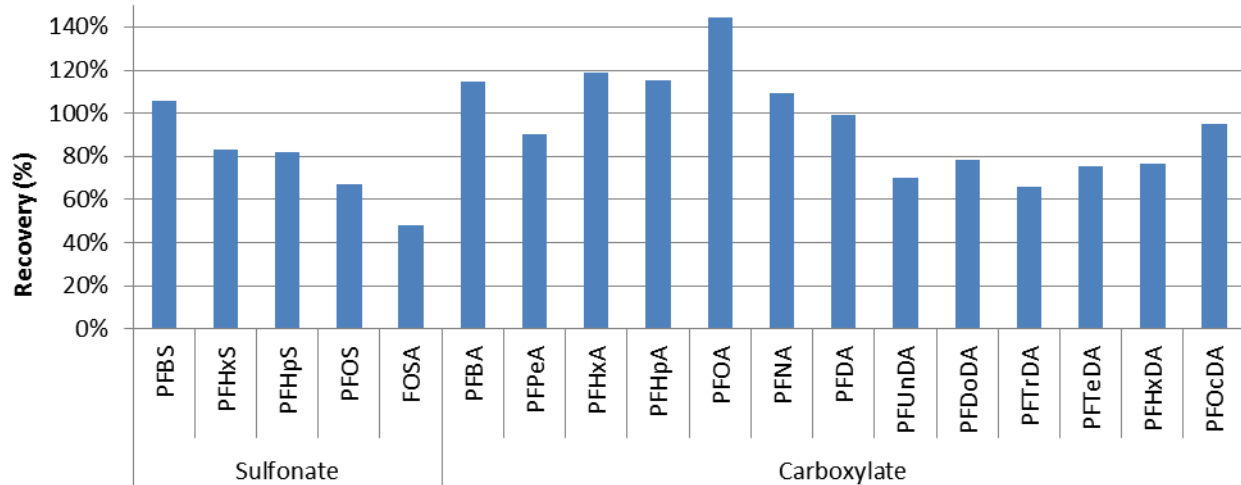
大気試料低温捕集装置(CRYOGENIC MOISTURE SAMPLER : CMS)の開発

Glass traps



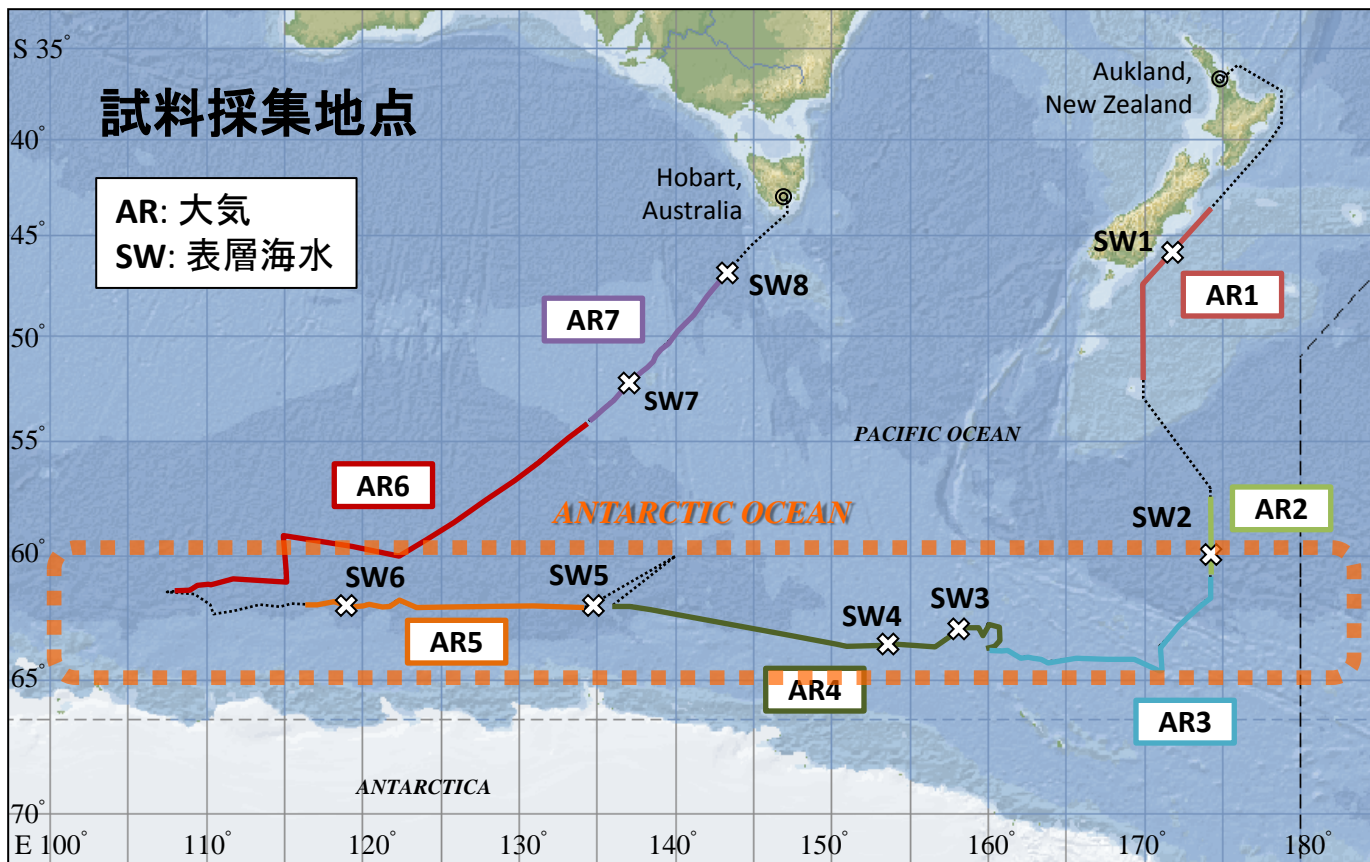
- ガラス製の捕集部材ではほとんどのPFCsの回収率が不十分。
- ポリプロピレン製の捕集部材ではPFCsの回収率が大幅に改善。
- CMSを開発する過程で、Si-Fの親和性が分析を困難にしていることが明らかになった。

Polypropylene traps



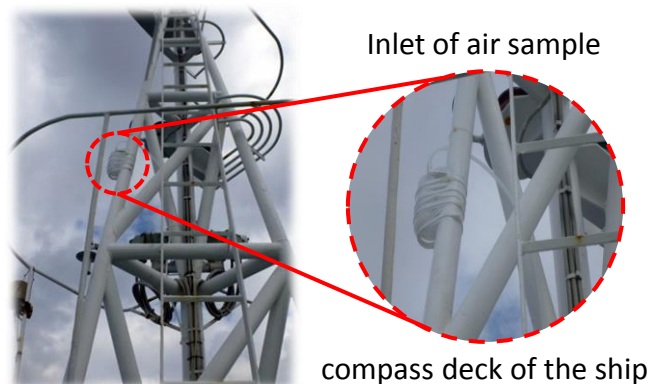
ガラスを用いる従来型大気サンプラーはPFCsに使用できないことが明らか。
試料接触部をすべてプラスチックにした低温捕集装置(CRYOGENIC MOISTURE SAMPLER : CMS)を用いることで大気中PFCsの低濃度測定が初めて可能となった。

南極海航海でのCMSの検証実験 – 南極域での大気中PFCs測定に初めて成功



Research Cruise information

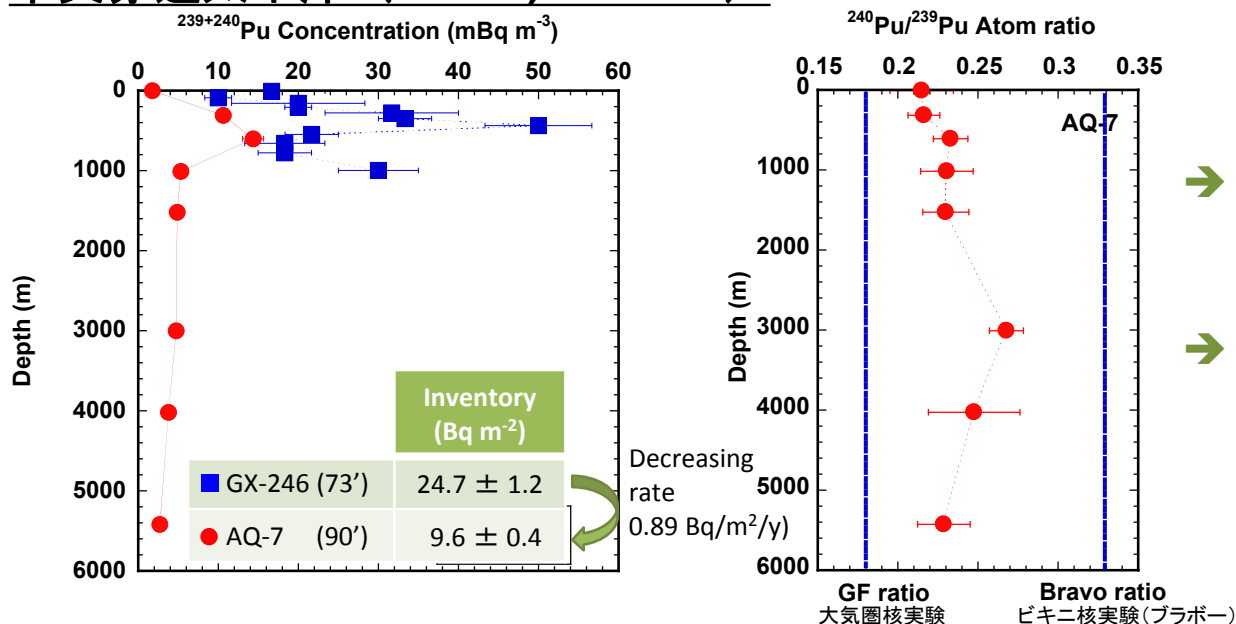
Ship	R/V Mirai (JAMSTEC)
Cruise	MR12-05 Leg2
Cruise date	28 November 2012 - 4 January 2013
Sampling area	South Pacific Ocean - Antarctic Ocean



研究計画

- ◆ PFCsのトレーサーとしての信頼性を確認するため、他のトレーサーのデータと相互比較し、優位点や欠点を明らかにする。本研究では実績ある従来型化学トレーサーとして人為起源放射性核種プルトニウム(Pu)に着目し、両トレーサーの比較研究を推進する。
- ◆ 海洋に供給されるPuは2通りあり、
 - ① 大気核実験: 1960年代前半 全球降下(グローバルフォールアウト) $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0.180$
 - ② ビキニ核実験: 1950年代前半 ポイントソース $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0.33$
 それぞれPu同位体比が異なるため、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比から起源と寄与率を特定できる。

中央赤道太平洋 (0°02'N, 178°55'E)

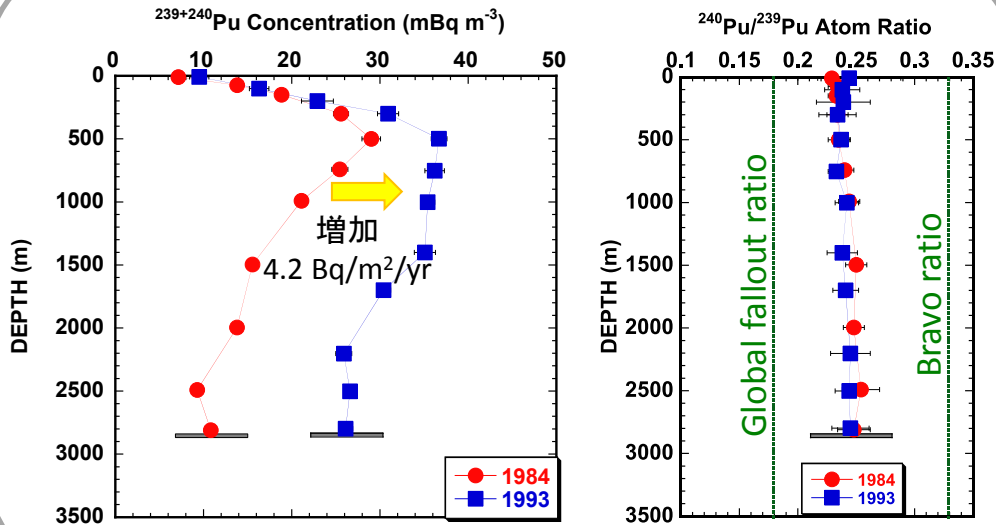


- ➔ ビキニ核実験起源のPuの存在が確認され、深海までビキニ起源のPuが到達していた。
- ➔ 同位体比から水柱中に占めるPuは、約30-40%がビキニ核実験起源、60-70%がグローバルフォールアウト起源と推定された。

➔ Puと同じく複数の供給源を持つPFCs物質群についても類似のデータ解析が可能と期待される

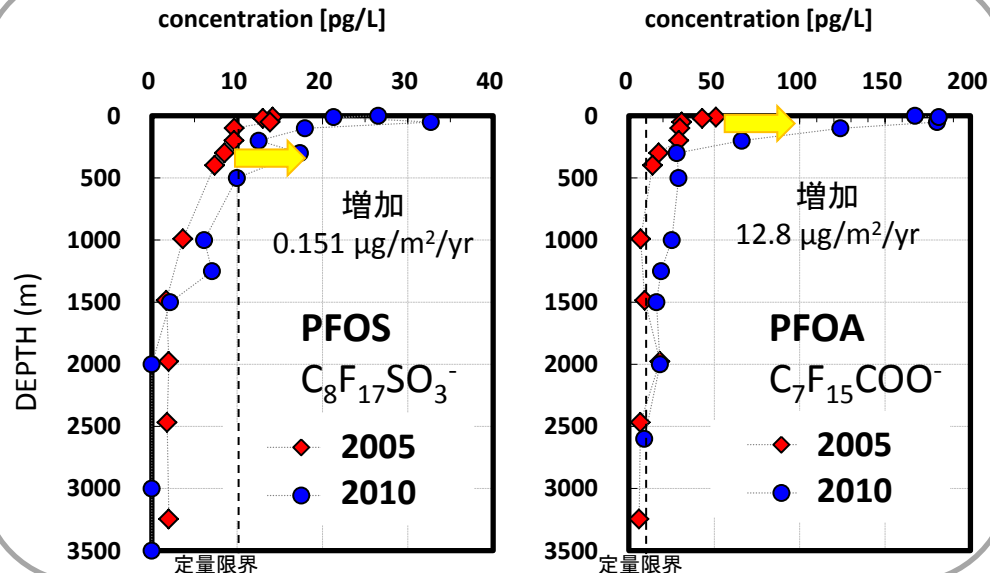
日本海におけるPuとPFCs鉛直分布の時間変化 (昨年度報告済)

プルトニウム



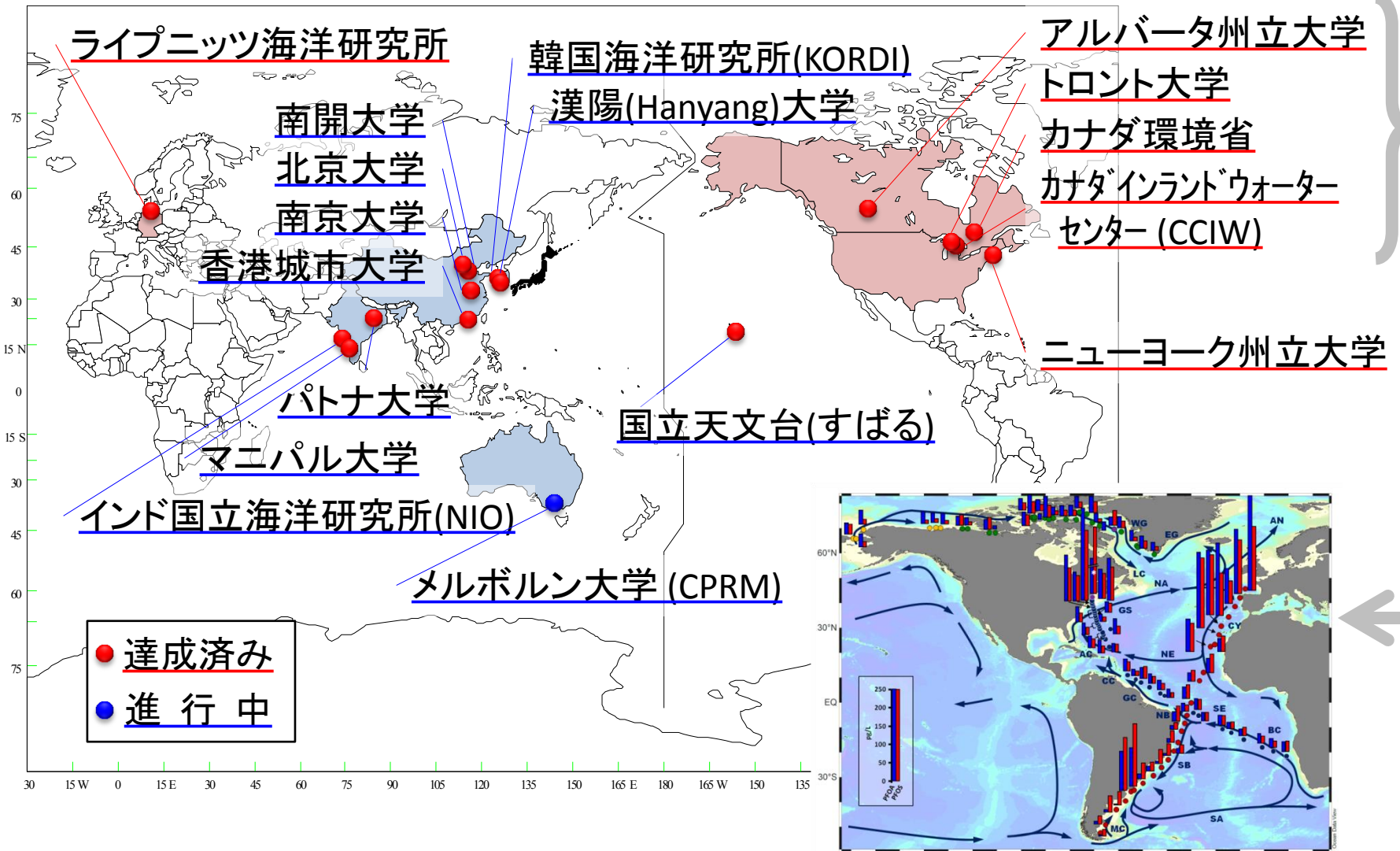
- ➔ Pu濃度は10年間で、濃度が増加し、時系列変化が確認できた。
- ➔ Puの日本海における増加割合は4.2 $\text{Bq/m}^2/\text{yr}$ であった。
- ➔ 一方でPu同位体比は深さによらず0.24 前後とほぼ一定であるため、表層から深層まで同じsourceのPuが日本海に流入していることが分かった。

PFCs



- ➔ PFOS, PFOAも、濃度が5年間で増加し、時系列変化が確認できた。
- ➔ 日本海における増加割合は、
PFOS: 0.151 $\mu\text{g/m}^2/\text{yr}$
PFOA: 12.8 $\mu\text{g/m}^2/\text{yr}$
で、PFOAの増加割合がPFOSの増加割合よりも84倍高かった。

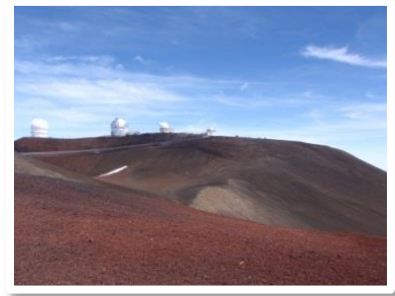
国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究



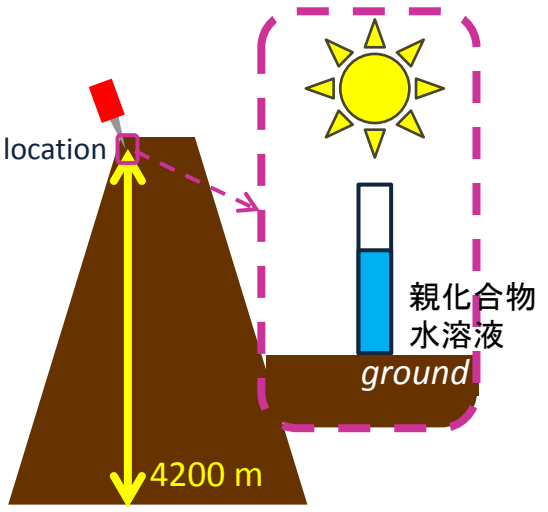
POPs条約による規制の有効性評価のための標準技術として本研究成果を国際的にアピールし、化学物質管理技術・政策に即効的に役立てるための研究活動を行う。

世界のPFCs研究を牽引する日本-カナダのPFCs専門家が国際連携・精度管理試験を行い、大西洋表層海水中PFCs分布を解明 *ES&T*, 46, 5815-5823, 2012

◆ PFCsは強紫外線下自然環境で有意に分解することを発見

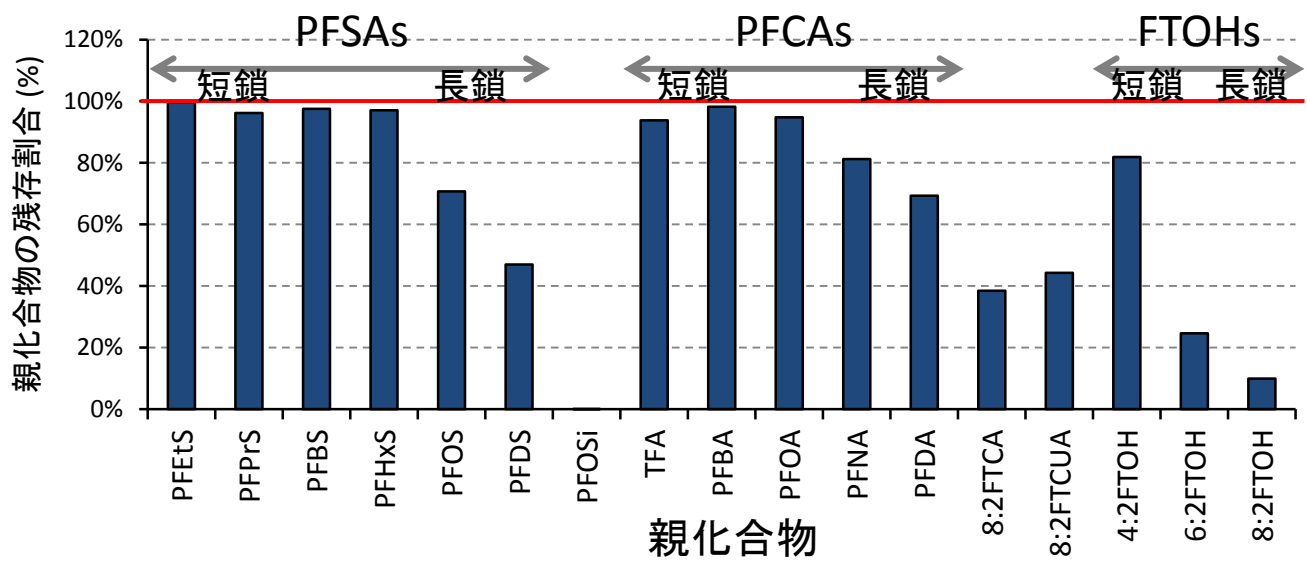


高山の強太陽光照射下における分解試験
 (ハワイ・マウナケア 標高4200 m すばる国立天文台との共同実験)



Mt. Mauna Kea, HW, USA

● 106日間の強太陽光照射下後の残存割合



- 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
- 本研究成果は【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の追加の根拠となった。

昨年度論文発表を行い国際的なPFOS対策に大きなインパクトを与えた「PFOSの自然環境中光分解の証明」他、本プロジェクト研究成果が認められ、ダイオキシン国際会議(2013年8月、韓国)においてPFOS特別セッションチェアとして招待を受けた。当会議で国際精度管理試験結果を公表し、本プロジェクトの先進性を国際的に証明することに成功。

その一例として、シンポジウムボードメンバーの一人でもあるUNEPプログラムオフィサーのFielder博士より、2015年現在計画立案中である、PFOSを含むペルフルオロアルキル化合物(PFASs)全体の外洋汚染調査計画「PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention」について主要メンバーとして参画を要請された。

PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention.

Set-up and guidelines for monitoring - draft discussion paper

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品規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。

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。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。

最終年度 一般講演会(聴講無料・一般参加)

1) 海洋の微量元素・同位体に関する観測研究の進捗と新たな展開 (平成26年3月13-14日、東大大気海洋研)

本プロジェクト成果よりの講演

東日本大震災巨大津波によるペルフルオロオクタンスルホン酸関連物質の海洋インプットと挙動解明

○山崎絵理子・谷保佐知・島村紘大・山下信義(産総研)・蒲生俊敬(東大大気海洋研)・宮澤泰正・熊本雄一郎(JAMSTEC)

ペルフルオロオクタンスルホン酸関連物質の外洋環境全球分布について

○谷保佐知・山崎絵理子・島村紘大・山下信義(産総研)・蒲生俊敬(東大大気海洋研)・山田正俊(弘前大)・熊本雄一郎(JAMSTEC)

2) 南極海・北極海を含めた全球レベルでの外洋汚染状況調査報告シンポジウム - PFOS 関連化合物を中心に - (平成26年3月26日、日本海洋大学・産総研、日本海洋学会2014年度春季大会)

南シナ海沿岸における PFOS 関連物質汚染

Paul K. S. Lam (香港城市大学副理事長) 招待講演他9件

下記で一般公開中

東京大学大気海洋研究所

日本海洋学会2014年度春季大会

産業技術総合研究所

サイエンスポータル

http://www.aori.u-tokyo.ac.jp/aori_news/meeting/2014/20140313.html

<https://www.jp-c.jp/jos/2014SM/>

<https://unit.aist.go.jp/emtech-ri/ci/event/20140327/GTW2014.pdf>

<http://scienceportal.jp/eventinfo/>

本研究により得られた主な成果

科学的意義

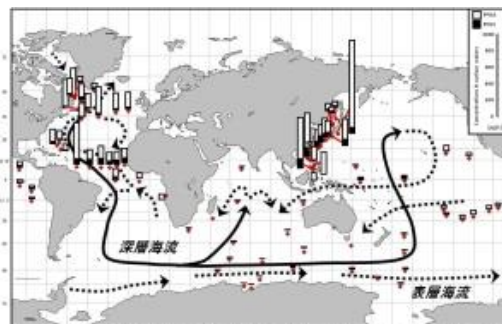
- 1835の外洋試料スペシメンバンクによりPFCs全球汚染マップ(表層海水および海洋断面図)を作成、外洋海水中挙動を明らかにした。
- 日本海へのPFCs流入量が近年増加している事、既存の化学トレーサーと比較した閉鎖系海域滞留時間の違い、東日本大震災で流出したPFCsの拡散現象のスーパーコンピューターシミュレーション等、北極海・南極海のPFCsフラックス予測など、詳細解析により数多くの新規知見を得た。
- これらPFCs類の環境挙動研究を行う上で鍵となる、ISO国際標準・精度管理技術に信頼性が裏付けられた環境分析化学技術(WAX-sea, CMS, 自然環境中光分解試験)を新たに確立した。
- 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タベースを確立した。

環境政策への貢献

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、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。

- 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
- PFOSのBAT/BET報告書における光分解処理法(日本発技術)の追加

日本が牽引するPFCs研究

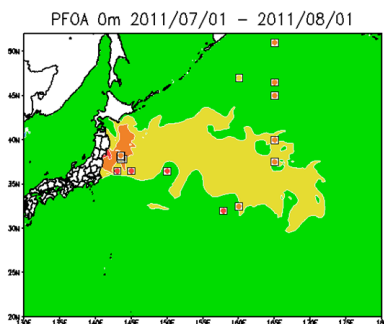


海洋大循環によるPFCsの地球規模輸送, *Chemosphre*, 2008, 70, 1247-1255
Citation index 116

- PFCs 全球分布国際的知的基盤データベースの確立
- 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
- PFOSのBAT/BET報告書における光分解処理法(日本発技術)の追加
- PFOS類のPOPs条約適用除外見直しに貢献。

北極海・南極海・太平洋・大西洋・日本海挙動解明、東日本大震災PFCs拡散現象の解析、PFOSの自然環境中光分解の発見

国際精度管理によって信頼性が確保されたPFCs類全球分布調査技術の開発



WAX-sea(海水分析用SPE), CMS(大気試料低温捕集装置), 自然環境中分解試験等

1835 の外洋試料 スペシメンバンクの分析



世界初のPFCs全球マップ (表層海水および海洋断面図)

PFOS [pg/L] @ sample depth [m]=first

