

残留性有機フッ素化合物を用いて 海洋大循環を探る

山下信義

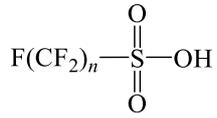
独立行政法人産業技術総合研究所

共同研究者

蒲生俊敬(東京大学大気海洋研究所)

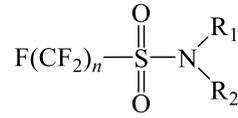
山田正俊(弘前大学)・谷保佐知(産総研)

PFASs: ペルフルオロアルキル化合物とは？



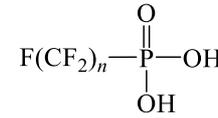
PFASs

perfluoroalkyl sulfonic acids
e.g.: PFOS ($n = 8$), PFHxS ($n = 6$)



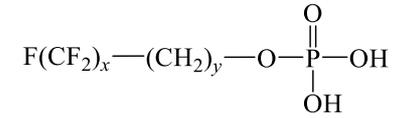
FOSAs

perfluoroalkyl sulfonamides



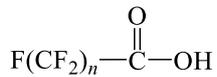
PFPAs

perfluoroalkyl phosphonic acids



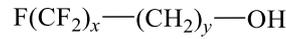
PFPs

polyfluoroalkyl phosphoric acids



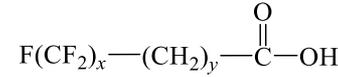
PFCAs

perfluoroalkyl carboxylic acids
e.g.: PFOA ($n = 7$)



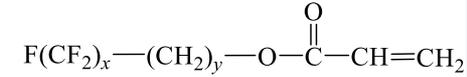
FTOHs

fluorotelomer alcohols



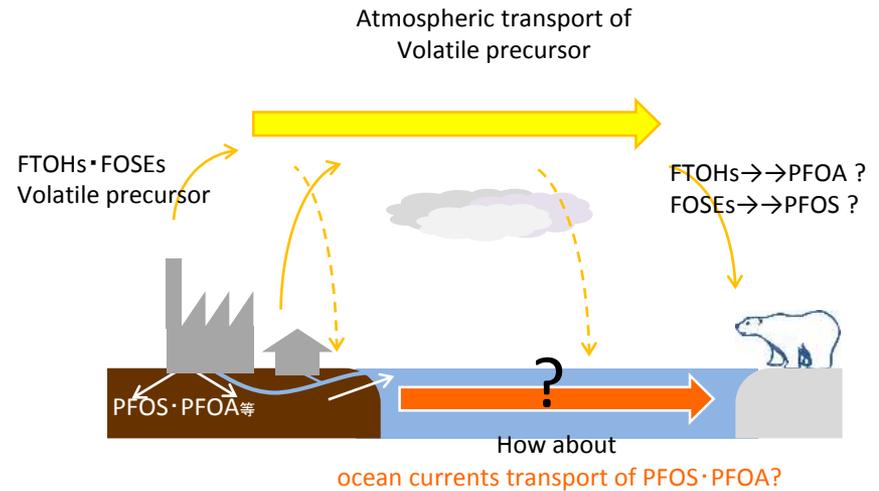
FTCAs

fluorotelomer carboxylic acids

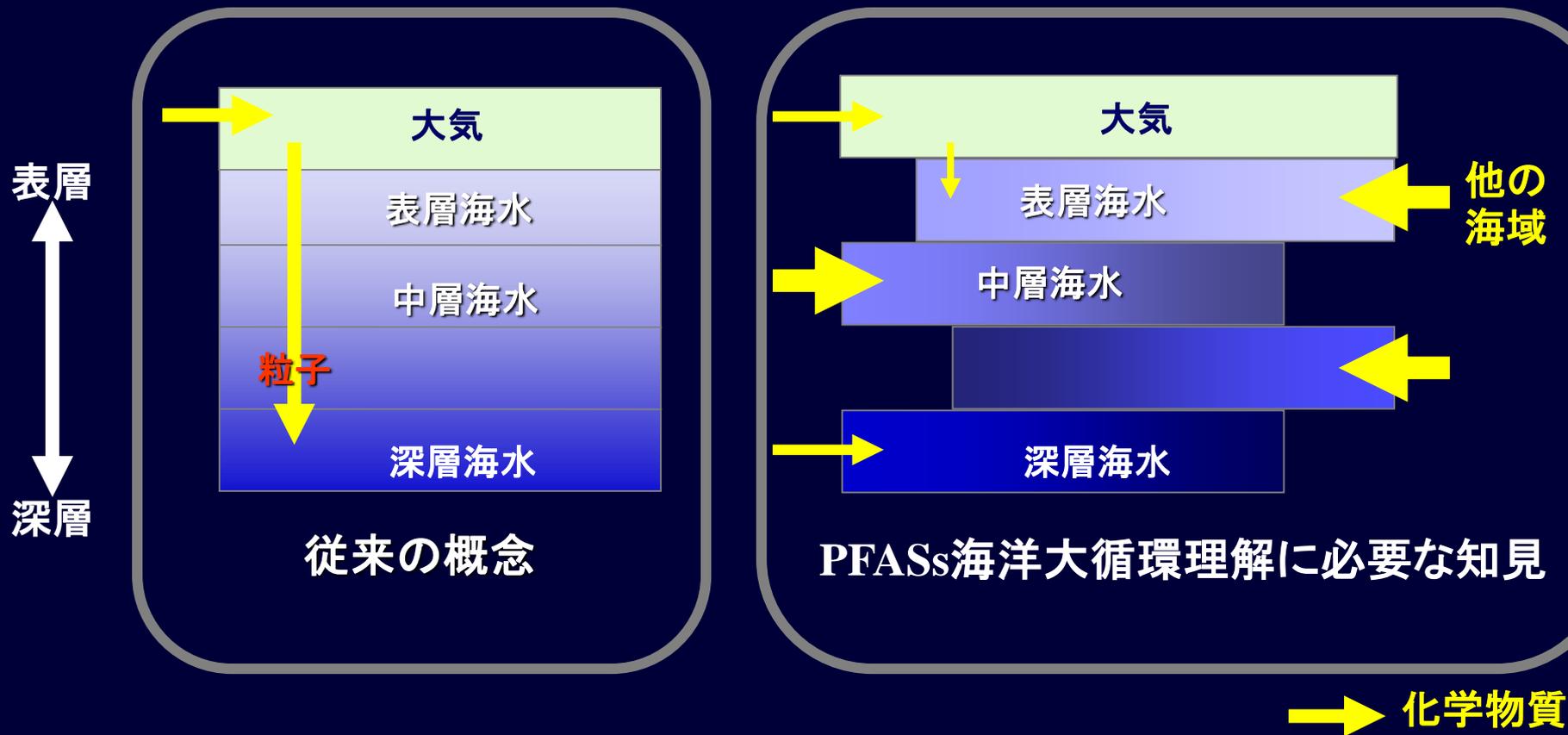


FTACs

fluorotelomer acrylate

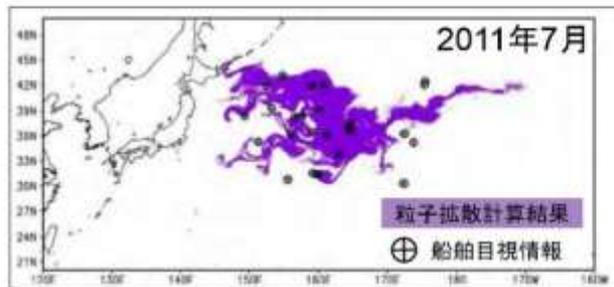


PFASsの長距離輸送現象は従来の有害物質とは大きく異なる



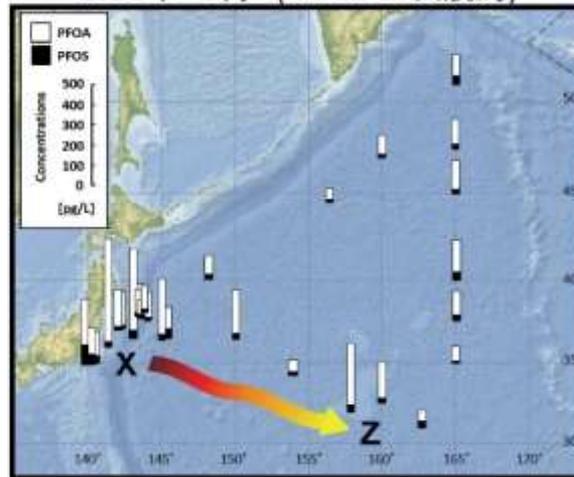
従来の環境化学概念だけではPFASsの全球動態理解は不可能である。

東日本大震災時の巨大津波によって陸から海に運ばれた有害物質の量・環境影響は？



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)

2011年7-8月 (KH-11-07次航海)

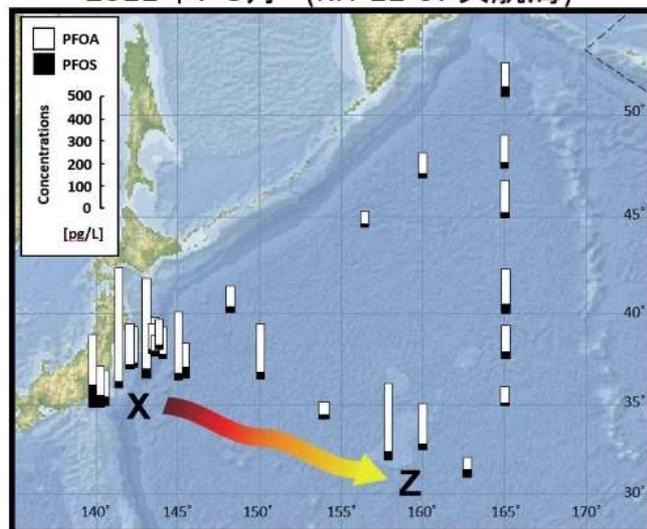


・放射性元素以外の陸起源有機化合物の外洋環境放出現象はほとんどわかっていない。

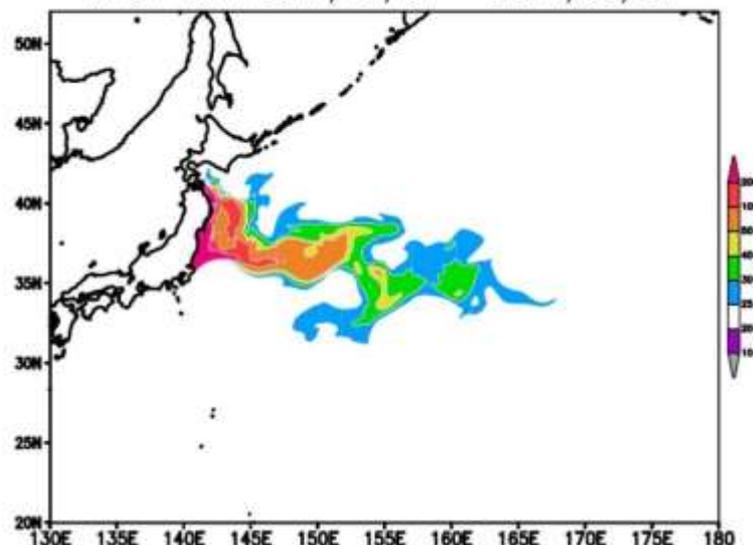
・ダイオキシン・環境ホルモン等はトレーサーとして不向き。

タイムマシン解析によって陸から海に運ばれた水溶性有害物質の挙動が判明した

2011年7-8月 (KH-11-07次航海)



PFOA 10m 2011/04/01 - 2011/05/01



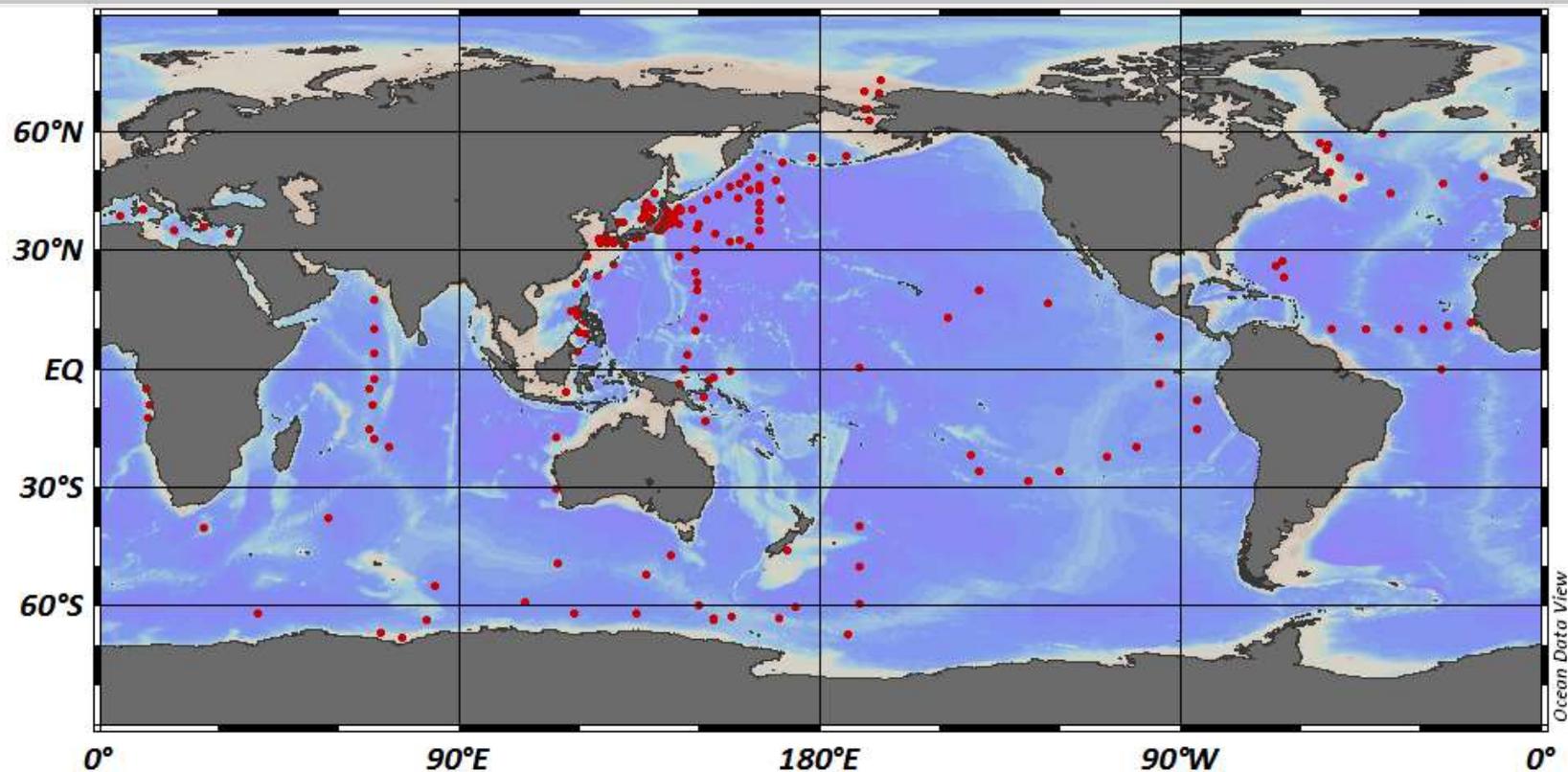
JAMSTEC「地球シミュレータ」によるPFOS/PFOA海洋拡散シミュレーション

Oceanic dispersion simulation of perfluoroalkyl substances in the Western

North Pacific associated with the Great East Japan Earthquake of 2011, Journal of Oceanography, 2014, DOI 10.1007/s10872-014-0250-8

数ある有機汚染物質の中で、初めて震災による海洋負荷量が推定できた。

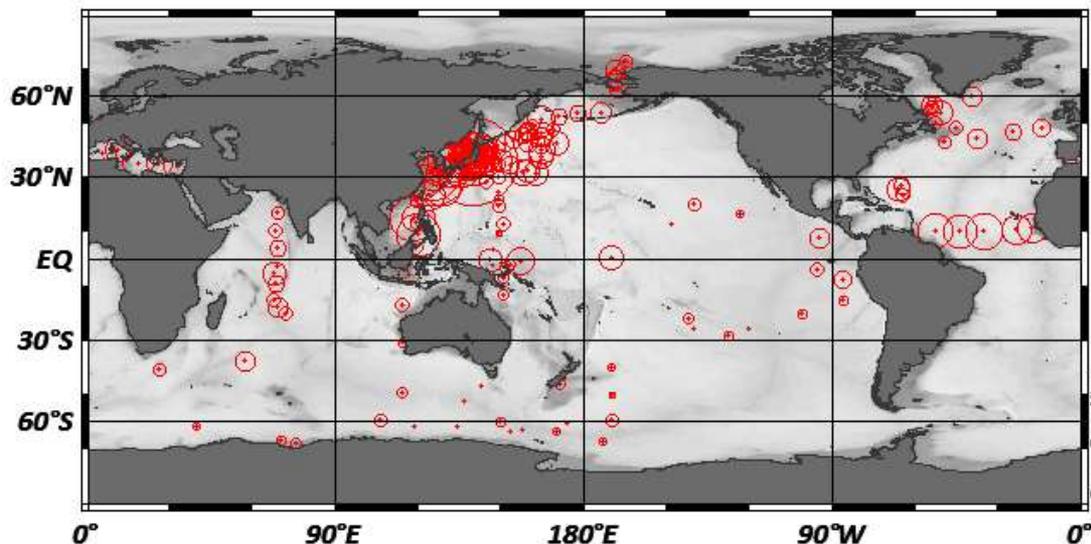
PFASsが優れた地球化学トレーサーであることの証明



	総数 (2002-2013)	分析済
調査地点数	612	211
鉛直測定	(173)	(41)
試料数	2657	599

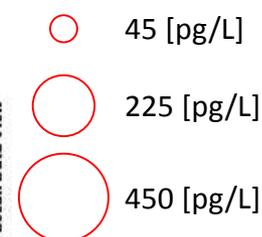
世界初のPFASs全球汚染図の作成

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



11年間 (2002-2013) に得られた
600余の分析データから
PFASs外洋汚染分布図を作成

PFOS

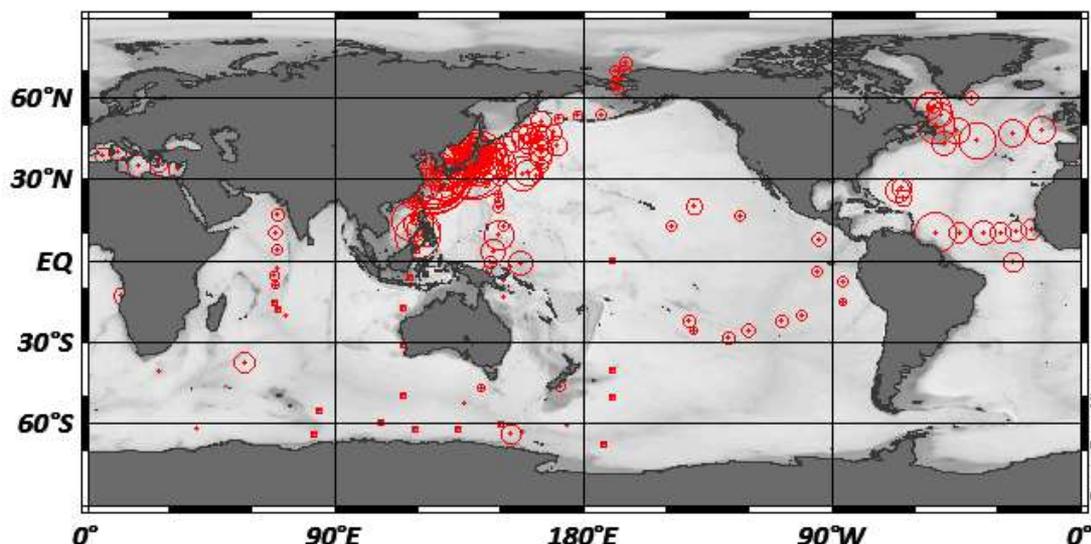


- 同一海域ではPFOSよりもPFOAの方が高濃度

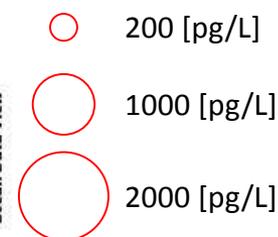
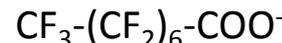
- 中部・北大西洋とアジア周辺に高濃度汚染海域が集中

- 太平洋中央部・南極海などの北半球大陸(発生源)から遠く離れた海域では低濃度

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

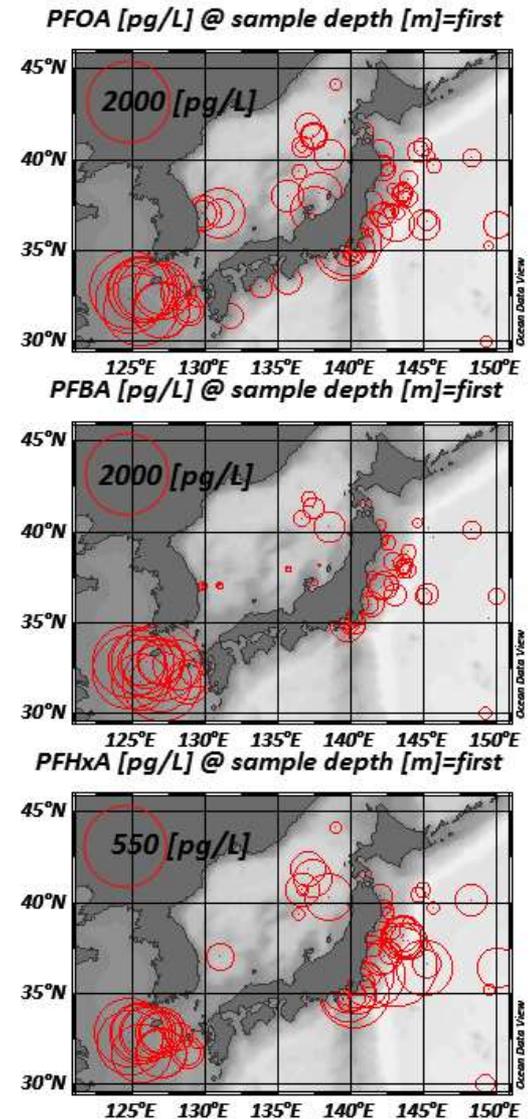
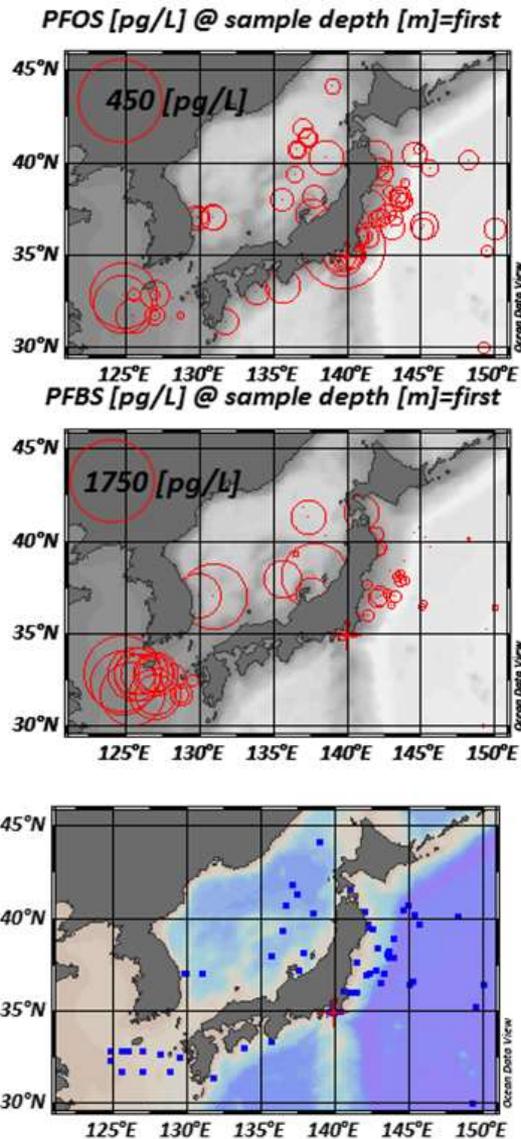


PFOA



- 100年スケールのPFASs分布が1000年スケールの海洋大循環と密接に関係している事が示唆された

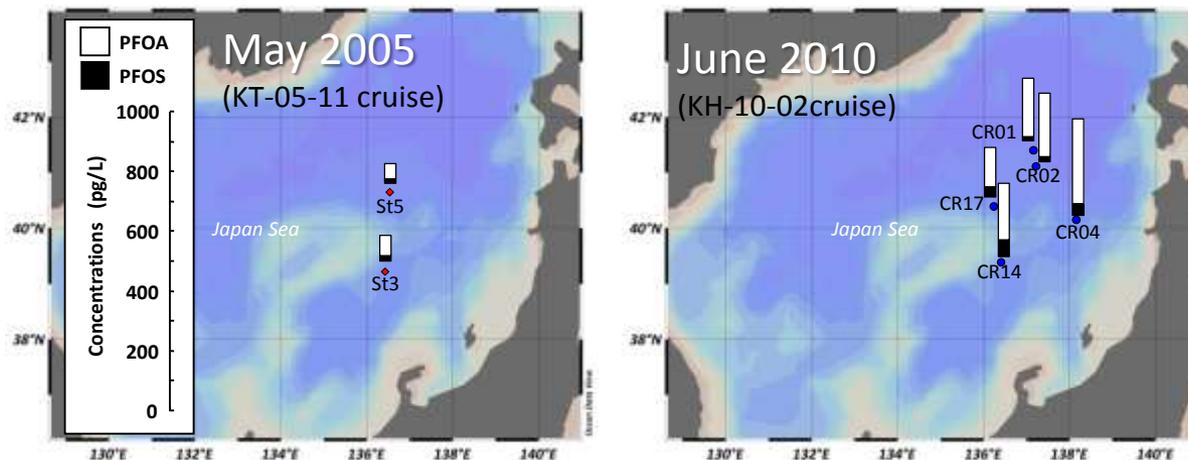
- 日本太平洋岸の汚染は関東地域からの影響が大きい。
- 近年は東シナ海の汚染が顕著であり、日本海の濃度上昇に寄与している可能性がある。



日本海では過去五年間で急激な濃度上昇が認められる

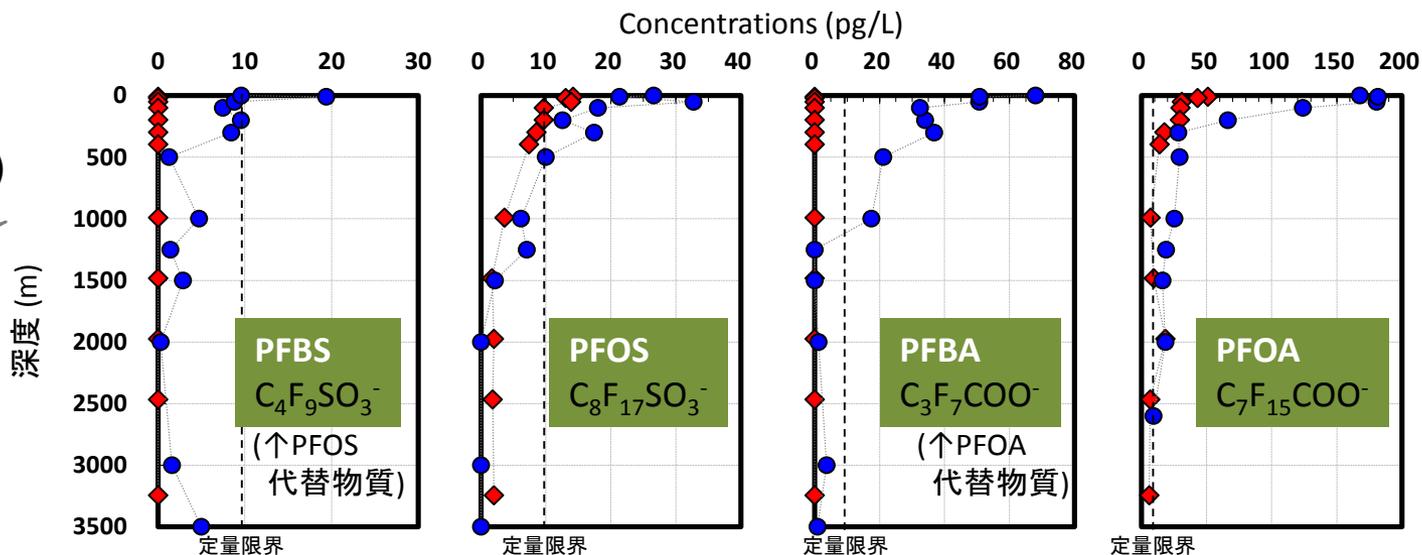
規制(2010年4月)前後の海水濃度の推移

● 表層水(PFOS・PFOA)

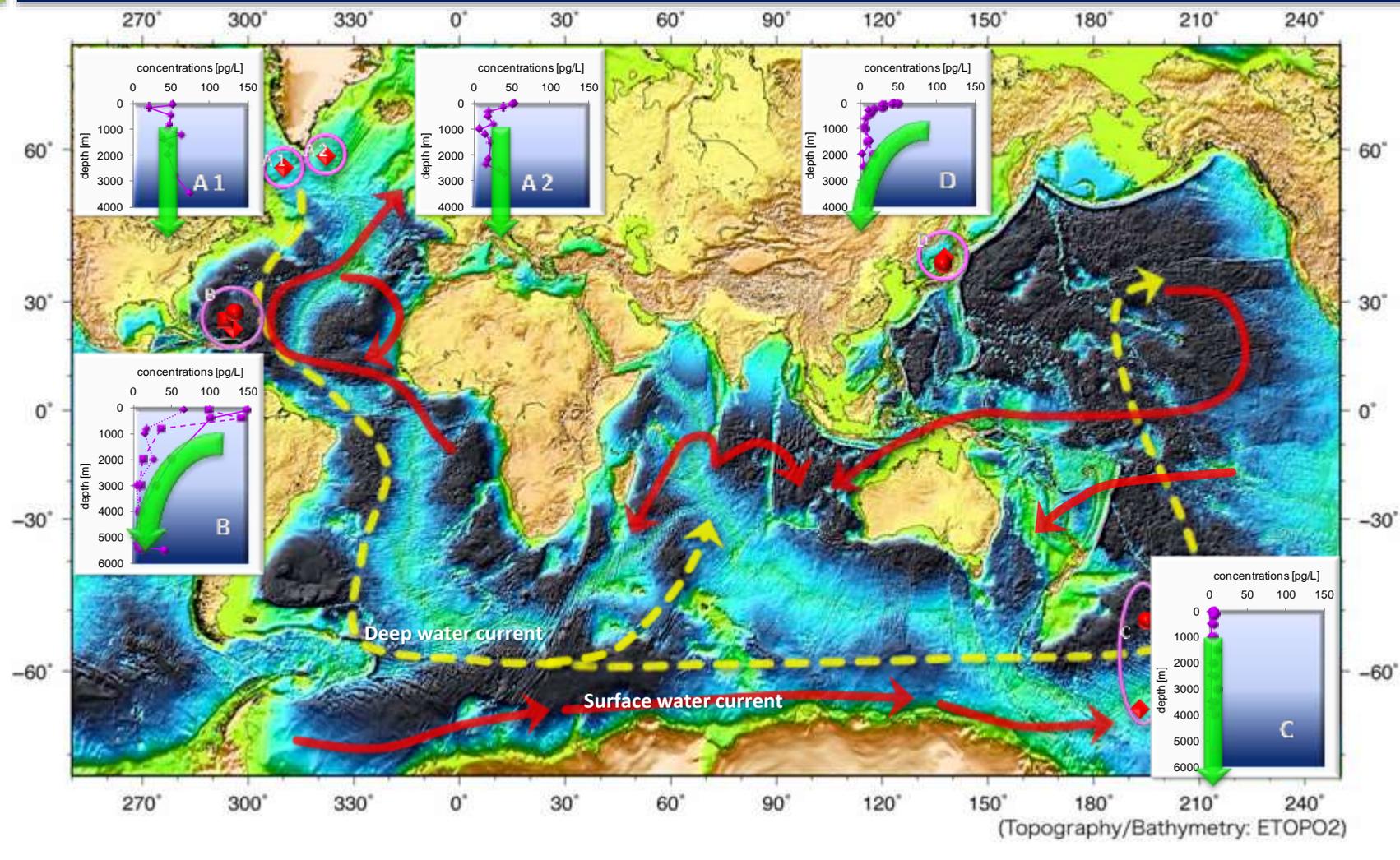


● 鉛直分布 (PFBS・PFOS・PFBA・PFOA)

◆ 2005 (St5)
● 2010 (CR01)



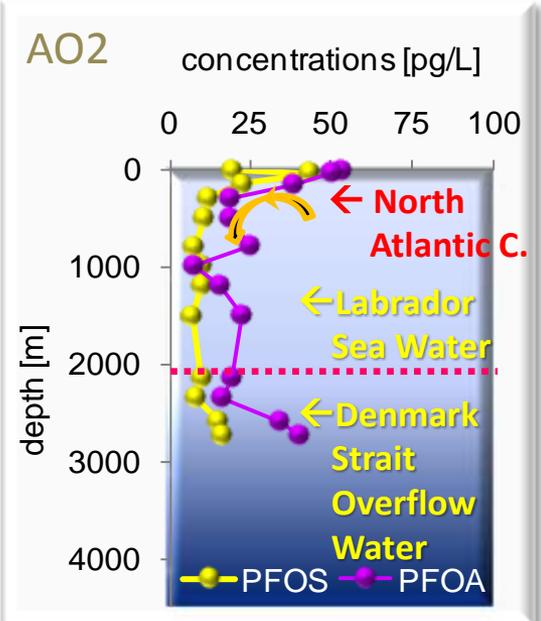
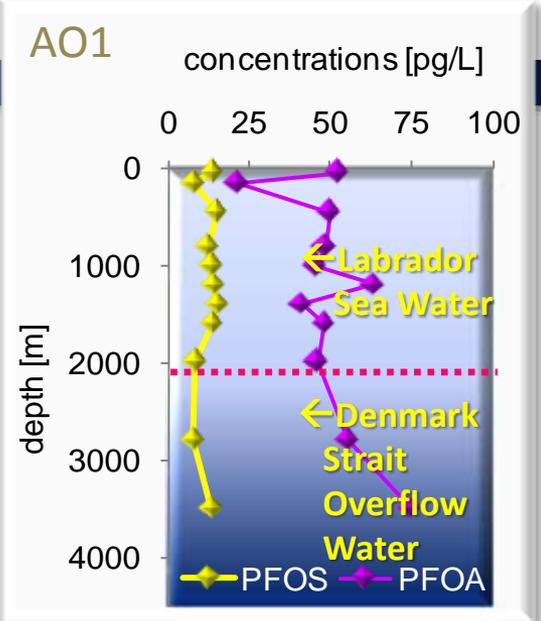
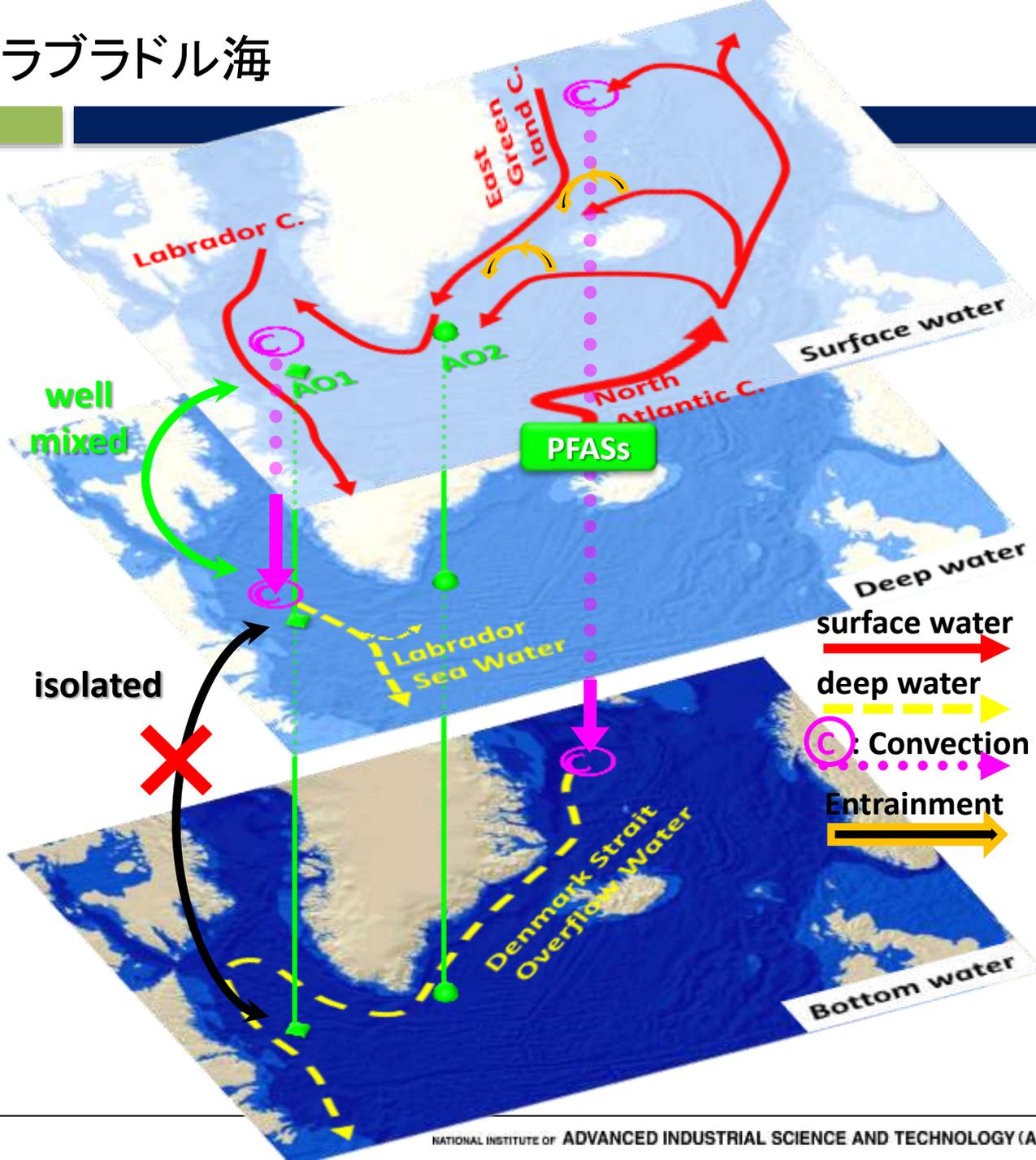
- 2005年～2010年(5年間で濃度が増加)
- 表層水での濃度上昇が顕著 → 高濃度汚染された対馬暖流による影響が示唆
- 2010年4月からPFOS使用・製造禁止(一部制限) → POPs条約が適切に守られているか疑問が残る



北海・ラブラドル海海域での表層海水の沈み込み現象、北大西洋深層水中の汚染フロント、将来的に太平洋深層水経由で汚染が復活する可能性等を指摘できた。

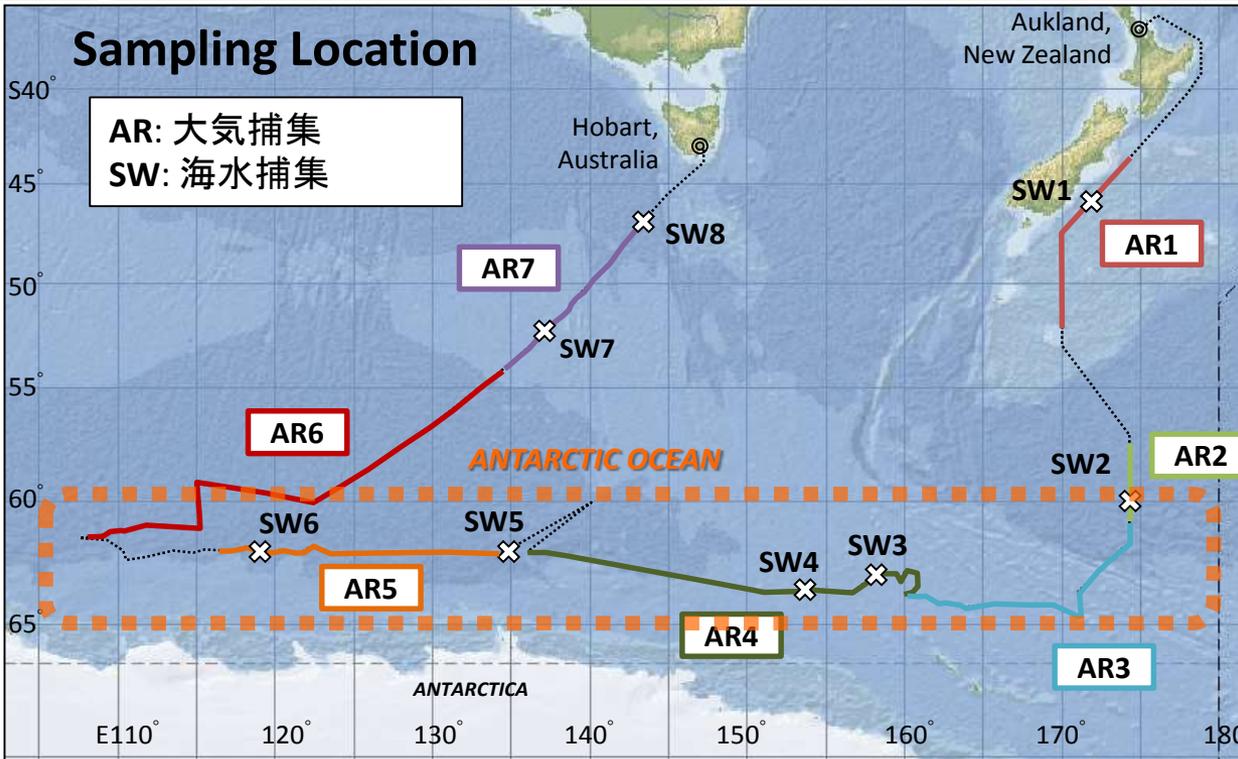
Yamashita, Taniyasu et al. Chemosphere (2008)

ラブラドル海



Sampling Location

AR: 大気捕集
SW: 海水捕集

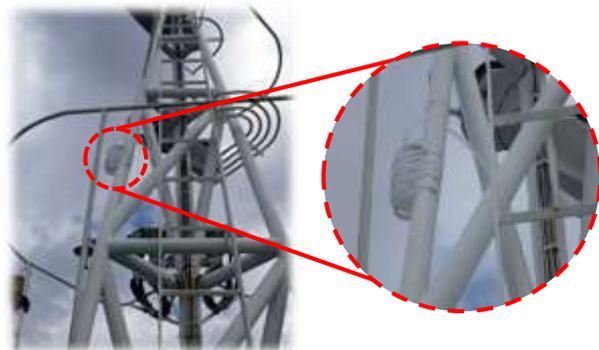


Research Cruise information

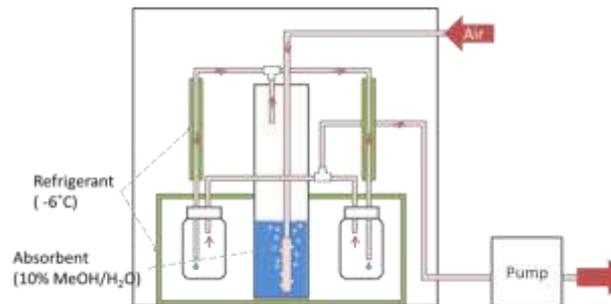
Research Vessel	R/V Mirai (JAMSTEC)
Cruise name	MR12-05 (Leg2)
Date	28 November 2012 - 4 January 2013

従来の大気サンプラーではガラス表面への吸着現象により大気中PFASsの超微量測定が不可能。

吸着現象が原理的に生じない新型大気サンプラーを開発、南極海大気中のPFASsを初めて測定できた。



新型大気サンプラー(CMS)

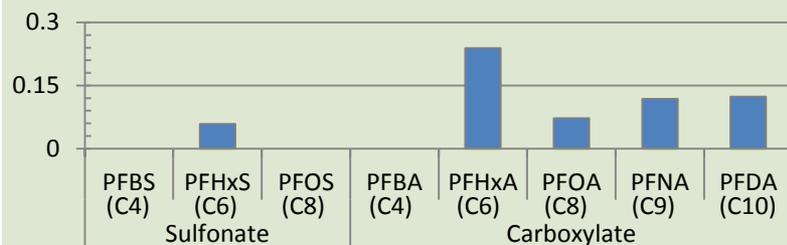


南極海(this study)

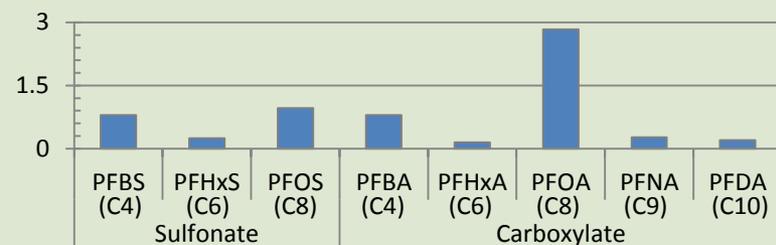
北海^[1,2]

[1] Dreyer et al., Atmospheric Environment (2009), [2] Ahrens et al., Marine Pollution Bulletin (2010)

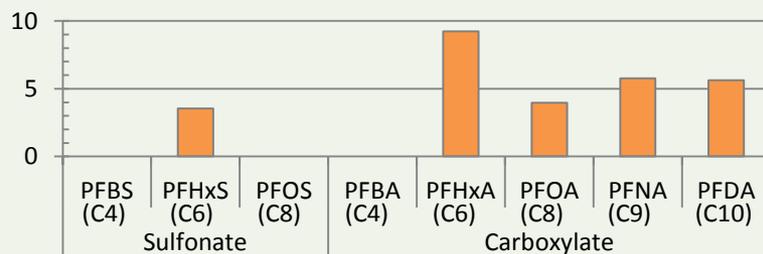
大気 (pg/m³)



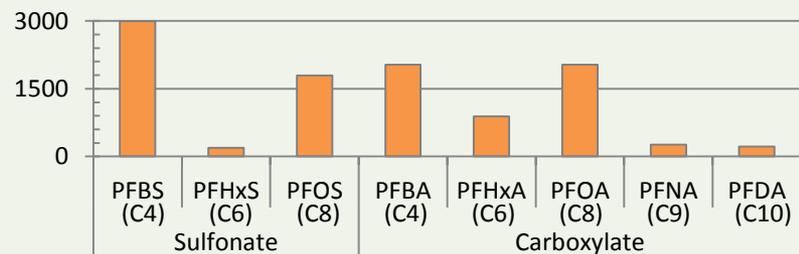
× 10



表層海水 (pg/L)



× 300



- 北半球大陸の汚染の影響を受けている北海ではPFASs表層海水濃度は南極海の300倍も高濃度である。
- 北海での大気から海水へのインプットが莫大な量である。言い換えると莫大な量のPFASsが海洋深層水を汚染し、大循環に流入している。

各海域ごとのPFOA鉛直分布モデル

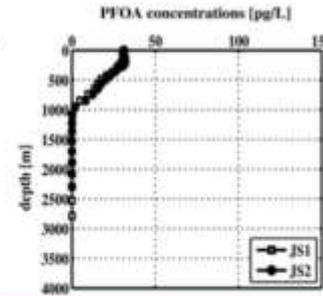
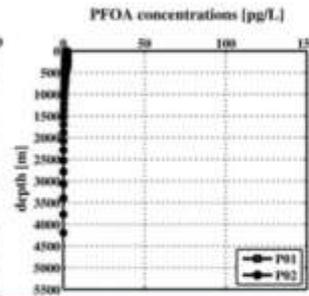
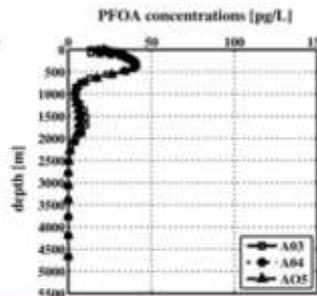
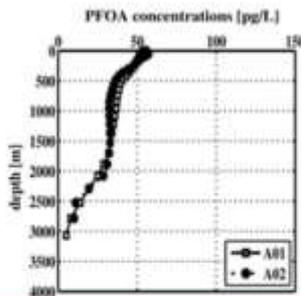
a. ラブラドル海

b. 北大西洋

c. 南太平洋

d. 日本海

モデル



実測値
(Yamashita et al.)

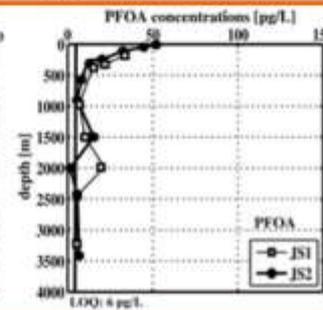
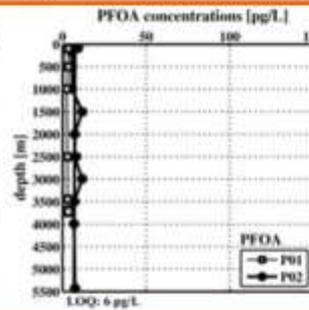
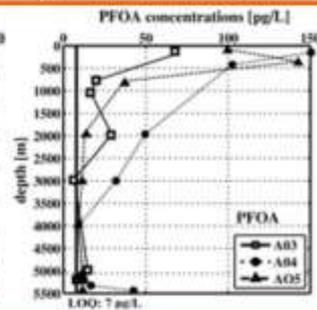
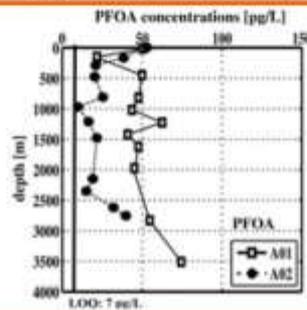


Fig. 4. Vertical profiles of PFOA concentration [pg L^{-1}] in the Labrador Sea (AO1, AO2), Mid Atlantic Ocean (AO3, AO4, AO5), Sea of Japan (JS1, JS2), and the South Pacific Ocean (PO1, PO2): upper panels model results, lower panels observations (Yamashita et al., 2008). (a) September 2004, AO1: $56^{\circ} 34' \text{N } 52^{\circ} 48' \text{W}$, AO2: $56^{\circ} 41' \text{N } 39^{\circ} 40' \text{W}$ (b) March 2004, AO3: $23^{\circ} 17' \text{N } 64^{\circ} 19' \text{W}$, AO4: $25^{\circ} 47' \text{N } 64^{\circ} 59' \text{W}$, AO5: $27^{\circ} 03' \text{N } 64^{\circ} 35' \text{W}$ (c) December 2004, PO1: $67^{\circ} 12' \text{S } 169^{\circ} 57' \text{W}$ PO2: $39^{\circ} 59' \text{S } 169^{\circ} 59' \text{W}$ (d) May 2005, JS1: $40^{\circ} 43' \text{N } 136^{\circ} 24' \text{E}$, JS2: $44^{\circ} 12' \text{N } 138^{\circ} 54' \text{E}$.

- 外洋環境中PFASsの測定例は超低濃度分析技術が必要なため、非常に少ない。
 - 実測値とシミュレーションが一致しない海域および水深では未知の現象 (モデルに考慮されていないfactor) が起こっている可能性がある。
- シミュレーションの精度を上げるためには外洋調査研究の充実が必要である。

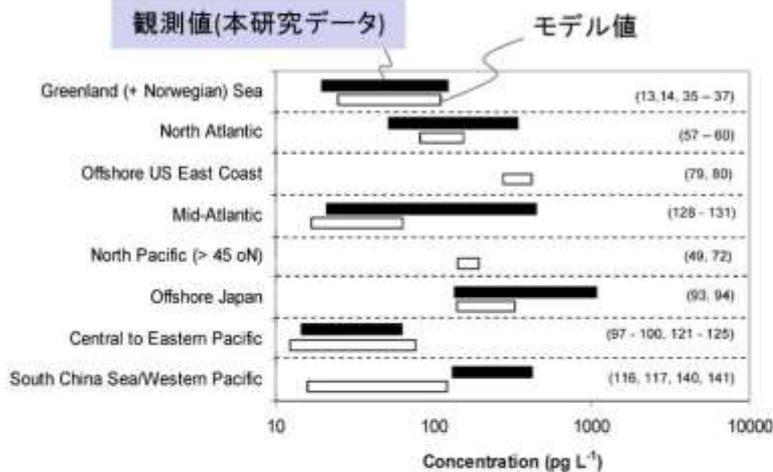
Published in: I. Stemmler and G. Lammel, Atmos. Chem. Phys., 10, 9965–9980, 2010

Pathways of PFOA to the Arctic: [variabilities](#) and contributions of oceanic currents and atmospheric transport and chemistry sources

海洋観測データを用いた全球モデル化と将来予測

1 モデルと観測値との比較

(Stemmler et al 2010, Armitage et al. 2009a,b)



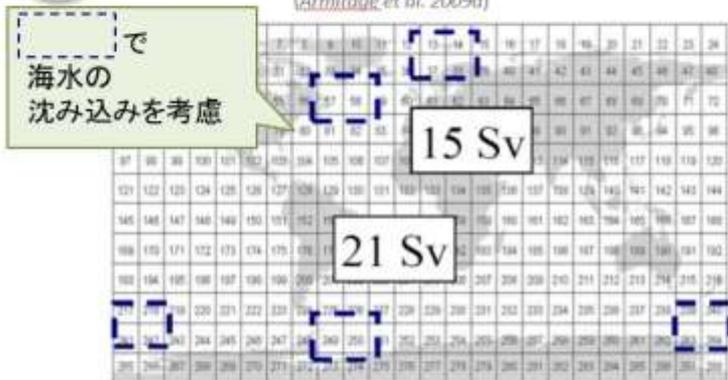
2 Final sinkとしての海洋の役割 —極域へのPFOA輸送量推定—

(Stemmler et al. 2010, Prevedourous et al 2006)



3 海洋大循環を考慮した マスバランスモデルの設計

(Armitage et al. 2009a)



PFASsの全球レベル研究はストックホルム条約・バーゼル条約・IPCC等、有害物質・廃棄物・温暖化防止政策のすべてに共通する知的基盤データベースを提供できる、数少ない化学トレーサー研究分野である。

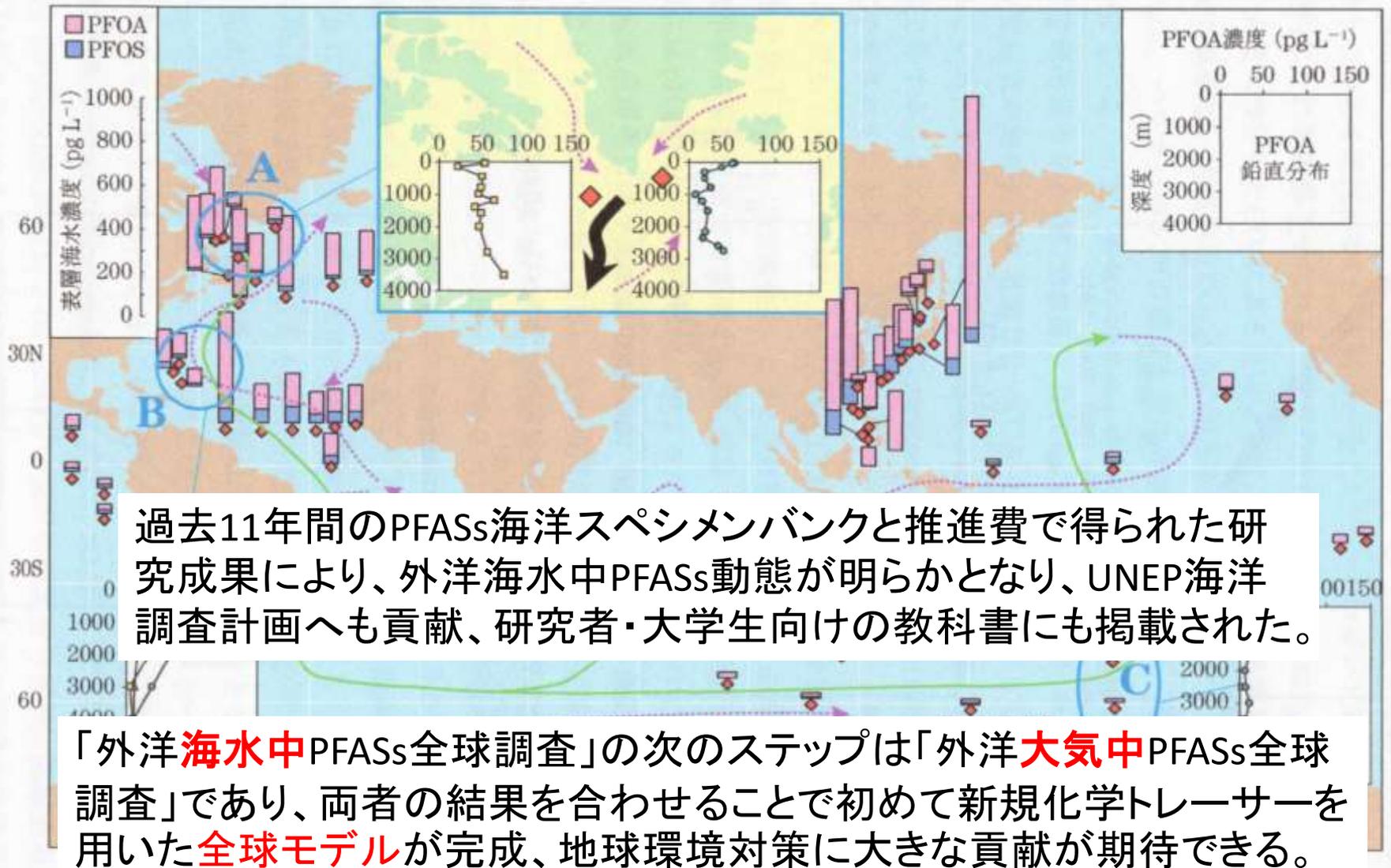


図 11.6 全世界の表面水、および海城A~Cの深層水中のPFOSとPFOAの濃度分布 (Yamashita et al. (2008)^[7]を改変)