

課題名	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
課題代表者名	蒲生 俊敬 (東京大学大気海洋研究所海洋化学部門海洋無機化学分野 教授)
研究実施期間	平成23～25年度
累計予算額	85,132千円(うち25年度25,273千円) 予算額は、間接経費を含む。
本研究のキーワード	海洋環境、化学トレーサー、海水循環輸送、国際共同航海、グローバル濃度分布、時系列変化、残留性有機フッ素化合物群、プルトニウム、国際精度管理試験、トレーサビリティ

研究体制

- (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)

研究協力機関

米国ニューヨーク州立大学、ドイツ・キール大学海洋研究所

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

地球温暖化問題の解決において、海洋大循環による二酸化炭素吸収メカニズムや未知の温暖化ガスの発生等、大気を含めた海洋生物地球化学的過程は最重要研究対象といえる。この分野では伝統的な地球化学トレーサーである元素・放射性トレーサー・エアロゾル等を用いた膨大な研究が存在するが、一方で、「今現在」に近い数年スケールの環境変遷・人間活動の影響を高精度で追跡できる地球規模化学トレーサーは数少ない。ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)は2000年に報道された「3M社のフッ素系撥水剤からの撤退」で社会的に知られるようになった人工フッ素化学物質であり、極域も含む世界中の野生動物の血液中から高濃度に検出されたことから地球規模有害化合物として注目され、2009年にはストックホルム条約(POPs条約)に追加、世界的に生産使用が禁止されるに至った。ほとんど全ての研究者はこの物質を単なる環境汚染物質としてしか研究してこなかったが、「3M社のフッ素系撥水剤からの撤退」報道と同時に国内初のPFOSプロジェクトとして開始された「PFOS 関連物質の分析法確立・危険性評価に関する研究」(NEDO即効型産業技術助成事業, no.00X43011x)や「PFOS関連化学物質の環境モニタリング法の開発に関する予備的研究」(環境省地球環境研究総合推進費H15課題検討調査研究において研究を行ってきた。

またPFOS関連物質の地球規模化学トレーサーとしての有用性にいち早く気づき、2003年には世界で初めて外洋海水調査データを報告、国際研究集会で優秀発表賞を受賞した。翌年には北大西洋深層5000 mの海水中にすでに到達していることを報告し、本研究の重要性に注目した、ドイツ・ライプニッツ研究所、カナダ環境庁、米国ワズワースセンター等、世界トップレベル研究者より共同研究の申し込みを受け、数度にわたり国際合同調査航海を行った。この国際共同研究で日本海、大西洋、南太平洋、ラブラドル海の表層から深層までの鉛直分布を測定、2005年と2008年には熱塩対流による地球規模外洋海水大循環メカニズムを通じて、北半球においてPFOS類の深層海水への供給が行われていることを発見した。これにより、大気経由輸送メカニズムしか知られていなかった従来のPOPs遠距離輸送概念に一石を投じ、海流による地球規模長距離輸送メカニズムの重要性に世界中の研究者の目を向けさせることに成功、現在多くの追従研究が欧州の海洋学者中心に行われている。本成果は2010年に二件のHighly Cited Author Awardを受賞、関連する論文も含め8年間でCitation index 260を超える成果をあげている。

さらにPFOS関連物質は、難分解性(最終生成物は一般環境中での分解は無視できる)・強水溶性(ガスとしては海水から大気へ移動しないためハロカーボン等とは大きく異なる)・超微量測定(0.001 ppt以下)が可能であ

ることによる地球規模トレーサビリティの三つの性質を有し、優れた地球化学トレーサーになり得ることを2008年に指摘した。特に重要な点は、炭素鎖がC2からC18程度まで幅があり、疎水性分子の末端の親水基が化学修飾することで、難溶性から親水性、揮発性から難揮発性まで幅広い物理化学性を有する30種類前後のユニークな化合物群であるため、一連の化合物群を大気・海水について同時測定することで、海洋大気・表層水・深層水の全てについて物質循環を追跡可能な点である。さらに、関連する揮発性前駆物質とフルオロテロマーアルコール類は大気・表層海水中で強水溶性・難分解性のペルフルオロカルボン酸やフルオロカーボン類に分解し、これがオゾン層破壊や地球温暖化に寄与する可能性も最近の研究から指摘されている。

またC2のペルフルオロカルボン酸の一つとして、代替フロン分解生成物・酸性雨原因物質でありながら未だに人工起源・海洋中での自然発生の関係が明らかにされていない、海洋環境化学において興味深いハロ酢酸類(特にトリフルオロ酢酸(TFA))や揮発性フルオロカーボンも含め、これら「水溶性・揮発性」の「残留性有機フッ素化合物群(PFCs: persistent fluorinated compounds)」の統合的な地球規模動態研究は、地球化学(主なアウトプットとして地球温暖化・オゾン層破壊)と有害化学物質環境化学(同様にPOPs条約・越境汚染)の両面できわめて波及効果の高い成果が期待できる。

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。

サブテーマ(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。

サブテーマ(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。

サブテーマ(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。

サブテーマ(4) 国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究

サブテーマ(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的化学物質管理技術・政策に即効的に役立てるための研究活動を行う。

3. 研究開発の方法

(1) 国際合同調査航海統括と全球挙動解明

表1に、2011～2013年度の3年間に本研究に関わる試料採取を実施した航海リストを示す。使用した船舶は、我が国の基礎海洋科学研究ではきわめて信頼性の高い「白鳳丸」(6航海)「淡青丸」(2航海)および「みらい」(3航海)の3隻(いずれも独立行政法人海洋研究開発機構所属)である。3年間に参加した航海の合計日数はほぼ350日に達した。PFCsデータ空白域を含む重要海域を重点的に調査し、1835に及ぶ試料を採取した。なお、これら我が国の研究船による航海の他に、南大西洋・地中海・ペルー沖海域等における国際共同研究者による調査航海の際に採取された海水約50試料を、海外共同研究者を通じて入手した。

海水試料の採取は、上記3隻の研究船において常用されている高精度CTD採水装置(ニスキンX型採水器を使用)によって行った。海水試料1Lを、洗浄済みポリ瓶に採取し、凍結保存して陸上の実験室に持ち帰り、既に確立されている高精度分析法に従って化学分析を行った。データ解析に当たっては、ルーチン観測として取得される水温、塩分、溶存酸素、栄養塩などの共有データを適宜参照した。

表1 本研究の試料採取を行った研究航海リスト

船名	航海名	調査海域	日程	主席(首席)研究員
淡青丸	KT-11-6	東日本東方海域	2011.4.26-5.4	藤本博巳(東北大)
白鳳丸	KH-11-7	北西太平洋	2011.7.16-8.4	張勁(富山大)
白鳳丸	KH-11-10(レグ1, 2)	北西太平洋, 南東太平洋	2011.12.1-2012.1.25	津田敦(東大 AORI)
みらい	MR11-08	西太平洋	2012.1.12-2.9	熊本雄一郎(JAMSTEC)
淡青丸	KT-12-12	本州南方海域	2012.5.27-6.3	佐野有司(東大 AORI)
白鳳丸	KH-12-3(レグ1)	北西太平洋	2012.7.6-7.27	小川浩史(東大 AORI)
白鳳丸	KH-12-4	北太平洋亜寒帯域	2012.8.23-10.3	蒲生俊敬(東大 AORI)
みらい	MR12-05	南極海	2012.11.5-2013.2.15	勝又勝郎・内田裕(JAMSTEC)
白鳳丸	KH-13-4(レグ3, 4)	ベンガル湾, アンダマン海, 南シナ海	2013.7.21-8.14	川幡穂高(東大 AORI)
みらい	MR13-6	ベーリング海, 北極海	2013.8.28-10.20	西野茂人(JAMSTEC)
白鳳丸	KH-13-7(レグ2)	南太平洋	2014.1.1-1.21	小川浩史(東大 AORI)

(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

1) 外洋海水および外洋大気試料分析方法の開発

本研究で対象とする残留性有機フッ素化合物はPFOS関連物質、TFA、揮発性フルオロテロマーアルコールや半揮発性前駆体、ハロカーボンも含めて数十種類の化学トレーサー群である。比較的濃度の高い陸域・沿岸域とは異なり、地球規模外洋調査のためには高感度・高精度な分析技術が必要である。

外洋海洋試料中の極低濃度で存在する幅広いPFOS関連物質の分析を可能にするため、固相抽出カラムの使用本数や固相吸着剤の充填量を変えた4種類の固相抽出方法を行い、比較検討を行った。

また、外洋大気中に超微量で存在するPFCsの捕集を可能にするために、「大気試料低温捕集装置(CMS: Cryogenic Moisture Sampler)」の開発を行った。CMS開発にあたり、トラップの種類(バブラー部、ミストトラップ部、コールドトラップ部)、使用する部材の種類(ガラス、ポリプロピレン)およびバブラー液の種類(Milli-Q水、メタノール含有水)についても検討を行った。

2) PFCsの環境挙動の解明

これまで、PFOSやPFOAはいかなる自然環境下でも分解しないと考えられてきた。しかし、長距離輸送などPFCsの環境挙動を正しく理解するためには、実際の環境中での安定性を確認し、その現象を再現することが重要である。そこで、水溶液中でのPFOS関連物質の安定性を自然環境下で確認を行った。試験は、高山および外洋環境の二条件で行った。高山自然環境下での試験では、大陸からの汚染の影響が少なく、高山の強太陽光照射環境であるマウナケア山(ハワイ、USA)、標高4200 m地点で、PFOS関連化合物水溶液の分解の有無を確認した。また、外洋環境下での試験では、東京湾海水試料を太平洋(MR11-8航海中の船上)の外洋環境に曝露させ、PFCsの分解・副生成の有無を確認した。

3) 外洋大気-外洋海水同時測定

本研究で開発した、外洋海水分析方法および大気試料低温捕集技術の開発により、大気試料・海水試料の両者について全てのPFCsの超微量測定が世界で初めて可能になった。PFOS関連物質の全球動態を理解するため、開発した外洋海水分析方法および大気試料低温捕集装置を用いて、実際の調査航海で外洋海水および外洋大気の採取を行った。試料採取は、JAMSTEC「みらい」調査航海MR12-05において実施した。

(3) 従来型化学トレーサーとの比較研究

海洋、特に北太平洋におけるプルトニウム同位体(^{240}Pu と ^{239}Pu)の主要な起源は、旧ソ連などの国が主に1950年代から1960年代にかけて行った大気圏核実験によるグローバルフォールアウトと米国が1940年代後半から1950年代に行ったビキニ水爆実験によるローカルフォールアウトである。海洋環境中にプルトニウムが放出されてから60年以上が経過しているが、未だ定常状態には達していない。そのため、海水柱中での濃度やインベントリーも時間とともに変化していると考えられる。

本研究に使用した表面海水試料は、研究船「白鳳丸」の航海において北太平洋とその縁辺海および東部イン

ド洋から、船上よりポンプを用いて採取された。また、鉛直分布分析用の海水試料も、研究船「白鳳丸」の航海において、塩ビ製大量採水器を用いて1試料につき250リットル採取された。試料の採取は、中央赤道太平洋、北太平洋およびベーリング海、スールー海、東部インド洋で行われた。

本研究では、プルトニウム同位体 ($^{239+240}\text{Pu}$) のアルファ線測定済み保存電着試料から硝酸を用いてプルトニウムを溶解し、陰イオン交換法により分離・精製し、高分解能融合結合プラズマ質量分析装置 (HR-ICP-MS) を用いて、 ^{240}Pu と ^{239}Pu の濃度および $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定した。海水試料中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分析から、起源の推定を行い、プルトニウム同位体の化学トレーサーとしての有効性を確認した。

(4) 国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究

世界初のPFASs国際標準分析法であるISO25101を作成した際に確立した世界23ヶ国にわたる国際連携を元に、開発した分析技術の国際的信頼性を確認するために、国際精度管理試験を行う。特にISO参加国はPOPs条約批准国のほとんどをカバーするため今後予定されるPOPs条約有効性評価の計画立案において国際的コンセンサスをとることが可能であり、日本発の環境モニタリング技術をPOPs条約標準技術とするために、十分な精度管理技術・標準操作手順書(SOP)を開発、国外中立機関の評価を得る。

4. 結果及び考察

(1) 国際合同調査航海統括と全球挙動解明

1) 東北沖・北西太平洋における大震災・メガ津波の影響

被災地沿岸、特に仙台北部の沖合の表層海水より高濃度のペルフルオロオクタン酸(PFOA)が検出された。近辺海域の過去の分析結果から、調査前には東京及び茨城沖程度の沖合海水の濃度(PFOS: 20 pg/L, PFOA100 pg/L)が予想されていたが、実際にはPFOAが二倍以上高濃度を示した。歴史的な津波によって陸起源PFCsが沖合表層海水に一時的にインプットされたためと考えられる。PFCsが東日本大震災のような大規模災害の地球環境への影響を評価する上でも優れた化学トレーサーであると実証されたことは、本研究が特に重視する「今現在」に近い数年スケールの環境変遷・人間活動の影響を高精度で追跡できる地球規模化学トレーサーとしての有効性の検証事例として特記すべき研究成果と考えられる。

2) 閉鎖的海域(日本海・地中海)における研究成果

日本海において、先行研究によるデータと合わせて、PFCs分布の経年変化を初めて明らかにした。表層水のみならず、深層水でもPFOS, PFOA等の濃度が年とともに増加の傾向にあることが明らかになった。日本海の対岸地域から、あるいは東シナ海から対馬暖流経由で供給されるPFCsの影響が顕著であると考えられる。

日本海と同じく閉鎖性の強い海域である地中海においてもPFCsを初めて計測し濃度分布を明らかにした。我が国近海に比べると濃度は低いですが、インド洋北部海域に比較すると明らかに高く、地中海周辺諸国由来のPFCs流入が示唆される。

3) PFOS, PFOAのグローバル表層濃度分布図の作成

本研究によって獲得したPFCs分析データを統合し、これまでに例のない詳細なグローバル濃度分布図を完成した(図1)。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。供給源の規模を反映して、北半球、特に北大西洋および北西太平洋で最も濃度が高い。一方、大きな供給源を持たない南半球や熱帯海域ではまだ濃度は比較的小さい。

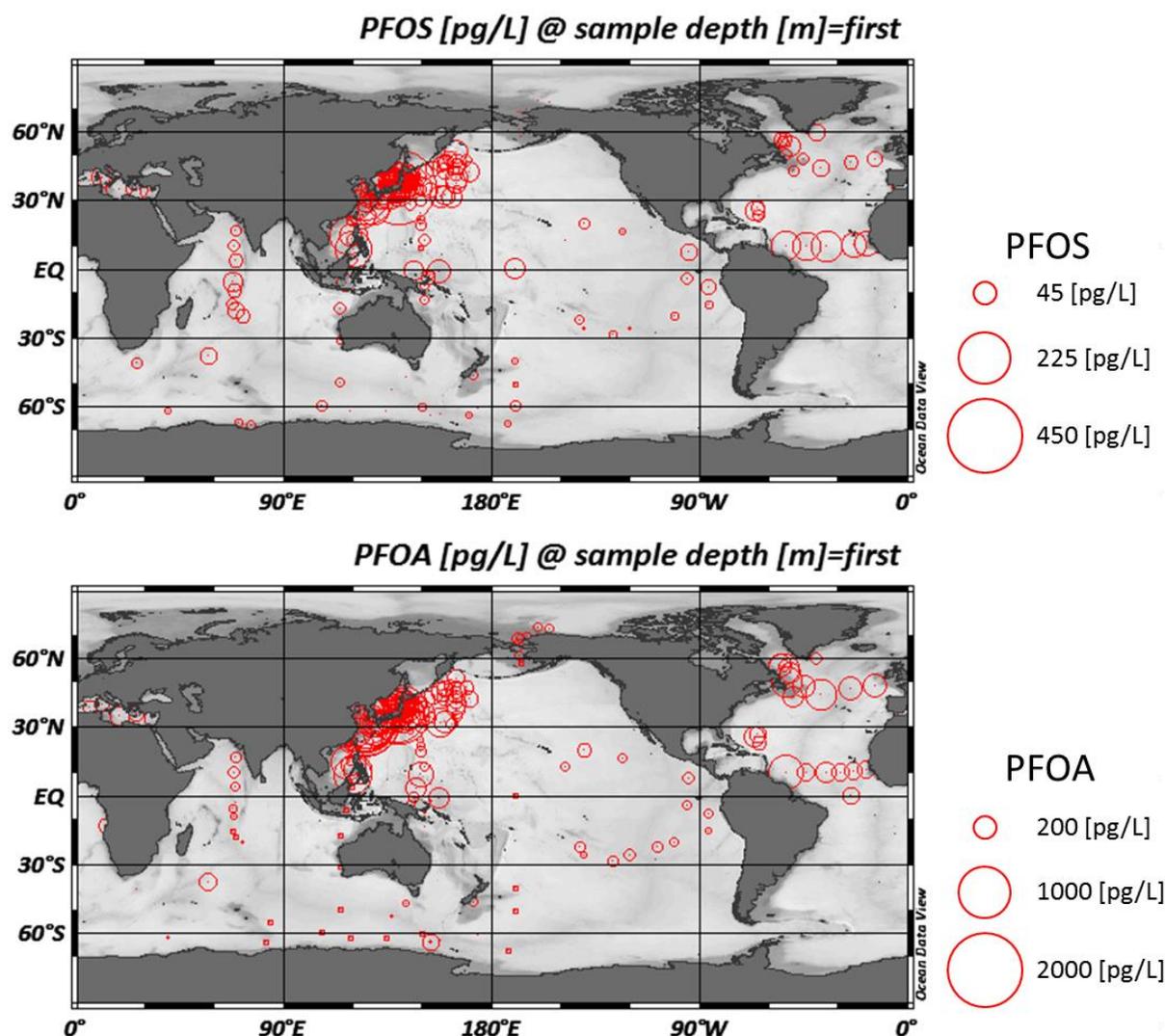


図1. 海洋表面水中のPFOSおよびPFOAの全球分布図

4) 日本近海～北西太平洋のPFCs分布

日本の太平洋岸の汚染は関東地域からの影響が大きい。また、近年は東シナ海の汚染増加が顕著であり、これが対馬海峡を經由して日本海の汚染濃度上昇に結び付いている。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、深度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いない。また太平洋西部では、深度500 m以深へはほとんど拡散していない。PFOAと対照的にPFOSは沖合から外洋への連続的な濃度減少が顕著でない。カルボン酸類が海流や水環境挙動と密接に関係するのに対し、スルホン酸類は大気経由で輸送される揮発性前駆物質等の影響を受けやすいためと考えられる。

5) 東北地方太平洋沖地震に伴うPFCsの海洋流出とモデル解析

大震災直後の2011年6月から8月にかけて計測した表面海水中のPFOAとPFOSの濃度分布は、環境省によって公表された漂流がれき物の分布に関するコンピュータシミュレーション結果と概ね一致する傾向を認めた。そこで、メガ津波によって陸から海へ流出したPFOAやPFOSがどのように移流拡散するかについて、物質輸送モデルによるコンピュータシミュレーションを海洋研究開発機構と共同で実施した。震災由来のPFOAは黒潮続流によって輸送され、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。

(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

1) 外洋海水および外洋大気試料分析方法の開発

外洋海水分析方法の開発では、従来の固相吸着カラム(Oasis®WAX, 150 mg, 30 μm)では、PFOSやPFOAについては十分な添加回収率が得られているが、短鎖化合物であるペルフルオロエタンスルホン酸(PFetS)およ

びPFBAの添加回収率はそれぞれ12%および32%で、海水試料の抽出に適さなかったため、吸着剤充填量は500 mgの固相吸着カラム(Oasis®WAX-Sea, 500 mg, 30 μ m)を新たに開発した。その結果、PFEtSやPFBAも含めた全ての対象化合物について、十分な回収が得られた。以上より、あらたに開発したOasis®WAX-Sea(500 mg, 30 μ m)の固相吸着カラムを用いることで、これまで低回収率であったPFEtS、PFBA等の短鎖化合物についても海水試料から十分な回収が得られ、幅広いPFOS関連物質に適用可能な分析方法を確立することができた。

「大気試料低温捕集装置(CMS: Cryogenic Moisture Sampler)」の開発では、ガラス製の捕集部材およびバブラー液にMilli-Q水を用いた場合、PFBSやPFBAなどの短鎖化合物では50%以上の回収率が得られたものの、長鎖化合物になるほどCMSからの回収が不十分であった。これは、PFOS関連物質のフッ素Fとガラスのケイ素Siの親和性により、ガラス内壁にPFOS関連物質が吸着し、回収が困難になっていることが原因と考えられた。捕集部の構成や、捕集部材、バブラー液変更した結果、回収率が改善した。以上より、PFASs捕集に最適なCMS必要条件として、捕集部の構成(バブラー部+コールドトラップ部)、捕集部の素材(ポリプロピレン素材)、バブラー液組成(メタノール水溶液)を最適化し、18種類のPFOS関連物質について十分な回収率を得られ、PFOS関連物質の大気捕集に使用可能なCMSを開発することができた。

以上の「外洋海水試料分析方法の開発」および「大気試料低温捕集装置の開発」の検討により、大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書(SOP)を完成させた。

2) PFCsの環境挙動の解明

高山自然環境下での試験では、いかなる環境下でも分解しないと考えられてきたPFOS自体が自然環境下で分解し、さらに様々な分解産物が生成することを明らかにした。これらの成果はPOPs条約など、国際的化学品規制の見直しやPFOS関連物質を正しく産業界で使用するための指針作りにも役立つと考えられる。現行の国内外化学品規制はPFOSが自然環境中で分解されないことを前提に進められており、国際条約の見直しや化学品規制の修正にも大きく役立つ研究成果を得ることができた。また、本研究成果は、これまで自然環境下での分解を考慮していない様々なモデル研究の再考のため、国際データベースへ提供した。

また、外洋環境下での試験では、石英フラスコに保存し外洋環境に曝露させた東京湾海水は、コントロール試料(暗所で冷凍保存した東京湾海水)に比べ、PFOS、FOSA、N-EtFOSA、N-EtFOSAA、PFHpAおよびPFOAについて濃度が増加していた。これより、東京湾海水には、PFOS、FOSA、N-EtFOSA、N-EtFOSAA、PFHpAおよびPFOAの前駆体となる化学物質が存在していると考えられた。

3) 外洋大気－外洋海水同時測定

本研究で開発した、外洋海水分析方法および大気試料低温捕集技術の開発により、大気試料・海水試料の両者について全てのPFCsの超微量測定が世界で初めて可能になった。

その結果、本研究で採取・分析した南極海試料を文献の北海の試料5)、6)と比較すると、表層水は300倍も低濃度なのに対し、大気は10倍低濃度であった。このことから、北半球(北海)では汚染された大気から海水へのPFASsフラックスが大きいものに対して、南極海では逆に海水から大気へのPFASsフラックスが大きいことが推測された。

以上より、本研究で開発した分析技術を用いる事で、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、これまで構築している外洋海水中三次元モデルを組み合わせることにより、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る。

(3) 従来型化学トレーサーとの比較研究

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有用性を検証する一助とするため、中央赤道太平洋、北太平洋およびベーリング海、スーラー海、東部インド洋、日本海において、²³⁹⁺²⁴⁰Pu濃度とプルトニウム同位体の鉛直分布およびインベントリーを求め、その動態を解析した。また、プルトニウム同位体の鉛直分布の10年スケールでの中期的時系列変化を解明するため、GEOSECS(Geochemical Ocean Sections Study: 地球化学的大洋縦断研究)計画で報告されている²³⁹⁺²⁴⁰Puデータと比較した。

海水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、海洋における挙動を考える上で有効なパラメーターである。本研究で観測したいずれの測点においても、海水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、グローバルフォールアウト起源の積算降下量に比べ、有意に高い値であった。このことは、グローバルフォールアウト起源以外のプルトニウムが流入していることを示している。また、プルトニウム同位体比もいずれの測点においても、グローバルフォールアウト起源比である0.18に比べ、有意に高い値であった。これらの結果から、起源に近い海域のみならず、ビキニ水爆実験起源のプルトニウムが東部インド洋やベーリング海まで運ばれ、グローバルフォールアウト起源のプルトニウムとともに、深層に移行していることが明らかになった。また、中央赤道太平洋、北太平洋およびベー

リング海において、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度はGEOSECSデータに比べ有意に減少していた。この減少率は、水柱中からの粒子によるスクャベンジング過程のみでは説明がつかず、水平方向の海水の流動が重要であると考えられる。

さらに、海洋モデルの高度化に努め、PFCsの化学トレーサーとしての特徴と利点を明確にするため、残留性有機フッ素化合物群(PFCs)とプルトニウムの時系列変化データが得られている日本海において、結果の比較検討を行った。海洋では定常状態になっていない人工放射性核種やPFCsの挙動を解明する手段のひとつとして、時系列変化を追跡することが重要であることをプルトニウムデータで示し、残留性有機フッ素化合物群と海水中のプルトニウム同位体の測定から、起源の推定と動態解析を行い、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有効性を確認した。日本海ではプルトニウム、PFOS、PFOAのいずれもが、イベントリーが10年間(プルトニウム)もしくは5年間(PFOSおよびPFOA)で増加し、時系列変化が確認できた。プルトニウムとPFCsを比較すると、PFCsの方が滞留割合が低いことから、プルトニウムよりも粒子による取り込み(scavenging)が少なく、海流経路で輸送されやすいことが示唆された。以上により、従来型化学トレーサーであるプルトニウムに比べ、PFCsの方が海水循環の化学トレーサーとして有用であることが確認された。

(4) 国際精度管理試験によるトレーサビリティ研究

本研究では、まずISO国際標準規格やJIS規格において行われた国内外精度管理試験結果を再解析し、海水中PFASsの超微量分析を普及させるためにどのような精度管理要件が必要か明らかにした。

また本研究で開発された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った。

次に外部標準法とサロゲート化合物を用いた内部標準法の比較を行った。その結果、適切な精度管理技術を有する機関は外部標準法・内部標準法のデータが一致しており、ダイオキシン類のようにサロゲートを用いる事は必ずしも必要でないことが判明、逆にサロゲート法に頼りすぎると誤測定につながることも判明した。

平成23年から24年にかけて、ライプニッツ研究所(IfM-GEOMER)と共同で超微量分析技術が必要な外洋表層海水と深層海水について共同分析を行った。サブテーマ(1)で開発した超微量海水分析条件を反映させたSOPを参加機関へ配布するだけでなく、精度管理要件を徹底させるために研究分担者がドイツへ訪問し、詳細な技術指導を行った。これにより現状で最も分析が困難な試料についてどのような精度管理要件を満たせば分析値の相互比較が可能になるかについて検証した。

本研究と並行して計量標準センターで開発したPFOSとPFOAの認証標準物質をワーキングスタンダードとあわせて評価した結果、両者の分析誤差は20%以内であった。したがって、本研究で公表される研究成果は、CRMとのトレーサビリティが確保され、世界初の「ISOトレーサブルな外洋海水中PFASsデータ」として国際海洋データベースの手本となる成果と言える。

また、中国南開大学との国際共同研究(2012年1月～2012年12月、Grand Number:21150110458)が2011年11月に中国政府に採択され、サブテーマ(2)とも連携し、本研究成果を地球規模モニタリング標準調査手法として国際的コンセンサスを取るために必須の、中国カウンターパートとの国際精度管理試験を行った。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行った。

平成23年8月に韓国で開催されたダイオキシン国際会議において、米国、Wadsworth center、ドイツ、ライプニッツ研究所、韓国、HangYang大学、中国、香港城市大学との国際精度管理試験を公表した。あわせて米国と共同で行った大気試料低温捕集装置(CMS)の検証試験結果「APPLICATION OF CRYOGENIC MOISTURE SAMPLER AND RECENT TECHNOLOGIES IN THE ANALYSIS OF PERFLUORO ALKYL SUBSTANCES」と、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」Environmental degradation of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFASs) - Are these real persistent organic pollutants? -, について、PFOS特別セッションとクロージング講演で発表したところ、大きなインパクトを与えることに成功し、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した。

これらの研究成果は国際的に高い評価を得、特にストックホルム条約有効性評価に直結する。具体的にはUNEPプログラムオフィサーのFelder博士と討議を重ね、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」に対する日本の参画の主要メンバーとして協力を要請された。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品規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。

また、PFCs超微量分析の精度管理要件の一般普及も本サブテーマの目的の一つであり、そのため、本プロジェクトについての一般講演会を平成24年2月(第一回一般講演会)と平成26年3月(第二回一般講演会)に開催

した。第一回講演会の参加者は以下の通り、大学・研究機関23名(国立環境研他国内研究機関15名、国外研究機関(中国・ドイツ・インド・スリランカ)8名)、政府・官公庁1名、民間企業(PFCs製造メーカー、環境調査企業他)8名、一般2名の計34名。PFCs専門家以外の参加者からも活発な質問を得ることに成功した。第二回講演会の参加者は以下の通り、大学・研究機関15名(国内研究機関11名、国外研究機関(中国・韓国)4名)、民間企業3名の計18名。講演会資料の一部は下記に掲載され、一般からの質問・コメントを継続的に受け付けており、環境研究総合推進費の「国民との科学・技術対話」精神に適した成果普及・パブリックコメント評価体制が構築できた。

特に、中国・韓国のPFASs研究の中心機関である香港城市大学(中国、Lam副理事長)、HangYang大学(韓国、Moon教授)と確固たる共同研究体制を確立することができた。これは本研究グループの研究成果がアジアPFASs研究をけん引するレベルであることが広く認められたと考えられる。

5. 本研究により得られた主な成果

(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。

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。特に太平洋広域の海洋断面図を明らかにしたのはPOPでは初めて(ハロカーボンは除く)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、このような歴史的な大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ロマー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やデュボ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所 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た「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。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) M. YAMADA and J. ZHENG: Sci. Total Environ., 430, 15, 20-27 (2012)
“²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu inventories and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios in the Equatorial Pacific Ocean water column”
- 2) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI, G. PETRICK and K. KANNAN: Chemosphere, 90, 5, 1686-1692, (2013)
“The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals”
- 3) S. TANIYASU, K. KANNAN, Q WU, K.Y. KWOK, L.W.Y. YEUNG, P.K.S. LAM, B. CHITTIM, T. KIDA, T. TAKASUGA, Y. TSUCHIYA and N. YAMASHITA: Analytica Chimica Acta, 770, 3, 111-120 (2013)
“Interlaboratory trials for analysis of PFOS and PFOA in water samples: performance and recommendations”
- 4) T. GAMO: Prog. Oceanogr., 121, 94-97 (2014)
“Excess ²²²Rn in the bottom layer of the Japan Sea and their implication for bottom water dynamics.”
- 5) T. GAMO, N. NAKAYAMA, N. TAKAHATA, Y. Sano, J. ZHANG, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, and N. YAMASHITA: Monogr. Environ. Earth Planets, 2(1), 1-22 (2014)
“The Sea of Japan and its Unique Chemistry Revealed by Time-Series Observations over the Last 30 Years.”

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) N. YAMASHITA : The 3rd Winter Symposium on Persistent Organic Pollutants and Emerging Contaminants, Gangwon-do, Korea, 2012 (依頼講演)
“Quality assurance and quality control for PFCs analysis-ISO25101 and new standard for POPs monitoring”
- 2) T. GAMO: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012 (招待講演)
“Various chemical tracers so far applied for geochemical studies in the East/Japan Sea”
- 3) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, G. PETRICK, T. GAMO, P.K.S. LAM and K. KANNAN: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012 (招待講演)
“PFOS and related chemicals as novel research tools for global oceanic study including the Japan/East Sea”
- 4) M. YAMADA, J. ZHENG and T. AONO: The 10th Annual Meeting of Asia Oceania Geoscience Society (AOGS), Brisbane, Australia, 2013.6
“Distribution of Pu-240/ Pu-239 Atom Ratios in the Surface Seawaters of the North Pacific Ocean and Its Adjacent Seas.”

7. 研究者略歴

課題代表者: 蒲生 俊敬

東京大学大学院理学系研究科博士課程(化学専攻)修了、理学博士、東京大学海洋研究所海洋無機化学部門助手、東京大学海洋研究所海洋無機化学部門助教授、北海道大学大学院理学研究科教授、現在、東京大学大気海洋研究所海洋化学部門教授

研究分担者

- 1) 蒲生 俊敬(同上)
- 2) 谷保 佐知
金沢大学大学院自然科学工学科修了、工学博士、現在、独立行政法人産業技術総合研究所主任研究員
- 3) 山田 正俊
北海道大学大学院水産学研究科博士後期課程修了、水産学博士、独立行政法人放射線医学総合研究所チームリーダー、現在、弘前大学被ばく医療総合研究所教授兼所長
- 4) 山下 信義
愛媛大学連合農学研究科修了、農学博士、現在、独立行政法人産業技術総合研究所上級主任研究員

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**(1) 国際合同調査航海統括と全球挙動解明**

東京大学 大気海洋研究所

蒲生 俊敬

平成23～25年度累計予算額：20,786千円（うち、平成25年度予算額：6,171千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

人為的な負荷が増大しつつある海洋環境の保全を図る上で、海洋環境の変化を数年レベルの時間スケールで追跡できる保存性化学トレーサーとして、残留性有機フッ素化合物群（PFCs: persistent fluorinated compounds）の有効性に着目した。特にペルフルオロオクタン sulfonate（PFOS）およびペルフルオロオクタン酸（PFOA）の2成分を高精度で分析し、海水中の分布と挙動の詳細解明を進めた。フィージビリティ研究において、北大西洋深層5000 mの海水中にすでにPFOSが到達していることを発見し、日本海、大西洋、南太平洋などの外洋域における予備的なデータ取得に着手していたので、これらのデータを生かしながら、なお広大なデータ空白海域における外洋観測を鋭意実施し、全球的なPFCsデータベースの確立を図った。国際共同GEOTRACES（海洋の微量元素・同位体による生物地球化学研究）計画ともタイアップし、3年間で「白鳳丸」6航海、「淡青丸」2航海、および「みらい」3航海（航海日数の総計約350日）に参加し、広範な海域から1853に及ぶクリーンな海水試料を採取した。また海外共同研究者からは南大西洋・地中海・ペルー沖海域等の海水試料の提供を受けた。これらの海水試料に含まれるPFCsを高精度で分析することによってデータ空白域の解消に努め、世界に例のない全球濃度マップを完成させた。PFCsの濃度分布は海洋大循環を忠実に反映しており、海洋の化学トレーサーとして優れていることを確認した。2011.3.11の大震災とメガ津波に起因するPFCsの海洋流出については、その緊急性から本サブテーマの重点調査項目に急遽繰り入れて継続的に海水モニタリングを実施した。その結果、メガ津波によって流出したPFOAやPFOSは、一月あたり400～500 kmの速さで東方へ輸送されたことを示した。このような過渡的なPFCs流出と輸送メカニズムが数値モデルによって再現できることを確認した。

[キーワード]

海洋環境，化学トレーサー，海水循環輸送，国際共同航海，グローバル濃度分布

1. はじめに

地球環境問題に対処する上で、地球表面の7割を占める海洋の理解が不可欠である。大気・海洋間の気体交換に伴う二酸化炭素の吸収，生物ポンプによる海洋深層への炭素移動と海洋大循環による海洋全域への広がりや生物地球化学的過程の解明は最重要研究対象といえる。海洋における炭素をはじめ様々な物質循環の究明には多くの化学トレーサーが活用されてきた。例えば海水中の放射性核種，炭素-14のグローバル分布データの解析から，北大西洋と南極海に端を発する深層循環が，1000ないし2000年の時間スケールで全海洋を一巡りしている所謂Broeckerのコンベアーベ

ルトモデル¹⁾が導出されている。

しかしながら、現在の地球環境、特に海洋環境は、人為的な影響の拡大によって急激な変化の途上にある。このような環境変化を正確に捉えるために、数年というごく短い時間スケールで人間活動の影響を全球的に追跡できる化学トレーサーが待望されてきた。本研究では、そのような環境科学的発想に基づき、保存性の強い新たな海洋化学トレーサーとして、残留性有機フッ素化合物群（PFCs : persistent fluorinated compounds）に着目した。とりわけペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）およびペルフルオロオクタン酸（PFOA）の2成分は、高い分析精度で比較的容易に計測できることから、海水中の分布と挙動を詳細に観測するのに適している。また、海水中のみならず、大気中の挙動も合わせて観測することにより、人為化学物質の大気・海洋間交換過程についても新たな発見が期待できる。

本研究のサブテーマ（2）および（4）の研究グループは、国内初のPFOSプロジェクトとして開始された「PFOS関連物質の分析法確立・危険性評価に関する研究」（NEDO即効型産業技術助成事業, no.00X43011x）や、「PFOS関連化学物質の環境モニタリング法の開発に関する予備的研究」（環境省地球環境研究総合推進費H15課題検討調査研究など豊富な先行研究によって、PFOS関連物質の地球規模化学トレーサーとしての有用性にいち早く気づき、2003年には世界で初めて外洋海水調査データを報告している。さらに翌年には北大西洋深層5000 mの海水中にすでにPFOSが到達していることを報告し、海洋大循環の化学トレーサーとして有用であることを立証した。その後、日本海、大西洋、南太平洋、ラブラドル海などの外洋域に調査海域を拡大し、表層から深層までの鉛直分布の解明を進めてきた²⁾。従来、化学汚染物質の長距離移動は、大気経由による輸送メカニズムのみ注視される傾向にあったが、海洋のベルトコンベアー（深層熱塩循環）による地球規模長距離輸送メカニズムの重要性に世界中の研究者の注目を集めることとなった。

しかしグローバルスケールでの海洋循環を本格的に論ずるには、PFOSやPFOAの分析データはまだ圧倒的に不足しており、世界中の多くの重要海域がデータ空白域となっていた。そこで本研究では、それらの空白域を中心に詳細データの取得に努め、精度の高いグローバル濃度分布図を世界で初めて作成することから、地球環境保全政策を支える重要な基盤の形成に挑むこととした。

幸いなことに、現在世界中の国々の参加する国際共同GEOTRACES（ジオトレイシス、海洋の微量元素と同位体による生物地球化学的研究）計画が本格的に稼働しており、この国際研究プログラムとタイアップすることによって、グローバルな海域での試料採取を容易に行える状況にあった³⁾。本サブテーマでは、そのような国際航海と本研究とを強く結びつけることに努め、3年間の研究期間を通じて、観測研究を格段に進展させ、データの取得と解析を推進した。

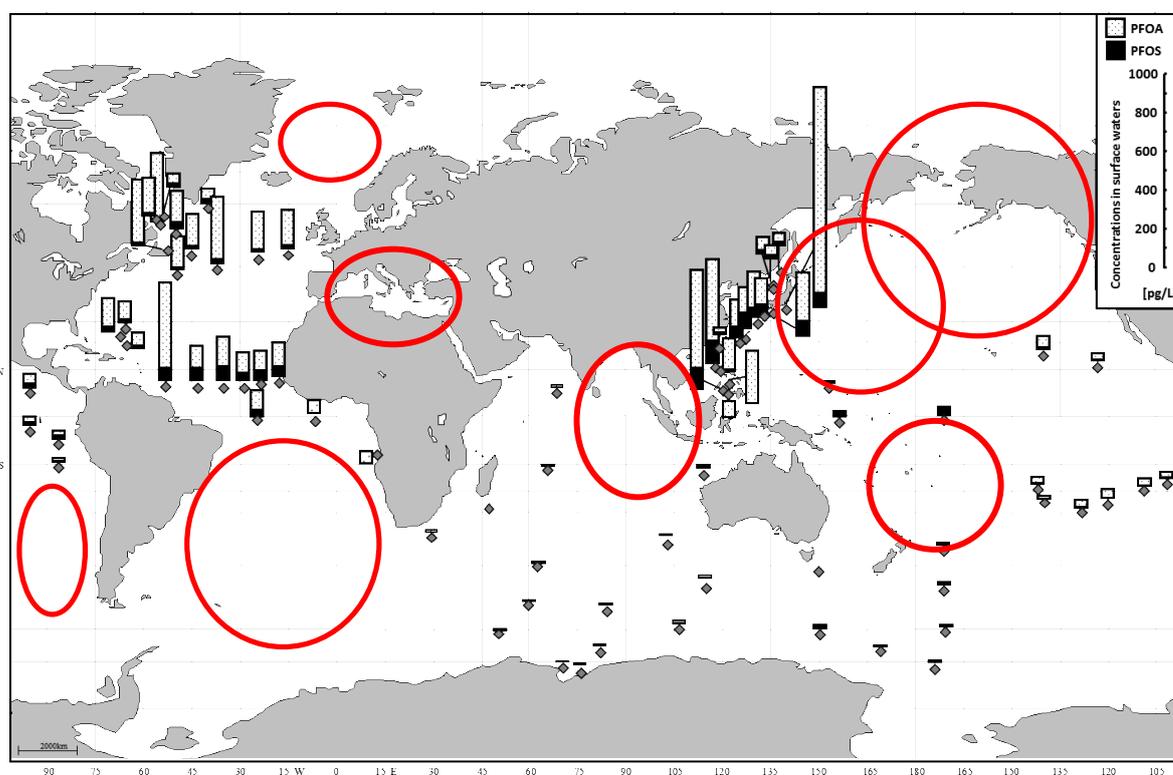
2. 研究開発目的

グローバルな外洋域におけるPFOSおよびPFOAなどPFCsの分布は、上に述べたようなフィージビリティ研究によって、本研究の開始時点である程度まで解明が進み、PFCsが海洋大循環によって地球規模輸送されていることは確実視されていた。しかし、まだ全海洋を俯瞰した議論にはほど遠い状況であり、データ空白海域（特に南極海、北極域、インド洋、中部太平洋など）があちこちに存在していた（図(1)-1参照）。

本サブテーマにおける主要課題は、国際共同調査航海を立案、もしくは有効に活用することによって、これらの空白域を重点的に観測し試料採取を行うことであった。得られたデータを先

行研究データと統合し、これまでに例のない詳細かつ高精度データベースを完成させ、海洋深層熱塩循環に伴うPFOSおよびPFOAの海洋深部への貫入パターンを明らかにすることである。さらに各海域で表層から深層までの鉛直測定に加え、海水表面大気、外洋大気、ミスト等の包括的モニタリングを行うことによって、主要海域でPFCsの大気・表層海水・深層海水の三次元モデルを作成する。

なお当初は想定外であったが、2011年4月の研究開始直前に発生した東北地方太平洋沖地震と巨大津波によって、一時的に陸から海洋へ大量の人工有機物質が流入した。PFOSやPFOAについても、海洋への流入と拡散移行が想定されたため、われわれは急遽これらの地震・津波由来のPFOS・PFOAの追跡も研究目的に加え、三陸沖から北西太平洋における観測調査を並行して実施した。



図(1)-1 本研究開始当時の海洋表面水中のPFOS, PFOA分布データと広大な観測空白域
(赤色の楕円によって示された海域)

3. 研究開発方法

表(1)-1に、2011～2013年度の3年間に本研究に関わる試料採取を実施した航海リストを示す。使用した船舶は、我が国の基礎海洋科学研究ではきわめて信頼性の高い「白鳳丸」(6航海)「淡青丸」(2航海)および「みらい」(3航海)の3隻(いずれも独立行政法人海洋研究開発機構所属)である(図(1)-2(a)(b)(c))。これらの研究船の要目を表(1)-2にまとめる。3年間に参加した航海の合計日数はほぼ350日に達した。図(1)-1に示した空白域を含む重要海域を重点的に調査し、1835に及ぶ試料を採取した。

表(1)-1. 本研究の試料採取を行った研究航海リスト

船名	航海名	調査海域	日程	主席（首席）研究員
淡青丸	KT-11-6	東日本東方海域	2011.4.26-5.4	藤本博巳（東北大）
白鳳丸	KH-11-7	北西太平洋	2011.7.16-8.4	張勁（富山大）
白鳳丸	KH-11-10（レグ 1, 2）	北西太平洋, 南東太平洋	2011.12.1-2012.1.25	津田敦（東大 AORI）
みらい	MR11-08	西太平洋	2012.1.12-2.9	熊本雄一郎（JAMSTEC）
淡青丸	KT-12-12	本州南方海域	2012.5.27-6.3	佐野有司（東大 AORI）
白鳳丸	KH-12-3（レグ 1）	北西太平洋	2012.7.6-7.27	小川浩史（東大 AORI）
白鳳丸	KH-12-4	北太平洋亜寒帯域	2012.8.23-10.3	蒲生俊敬（東大 AORI）
みらい	MR12-05	南極海	2012.11.5-2013.2.15	勝又勝郎・内田裕（JAMSTEC）
白鳳丸	KH-13-4（レグ 3, 4）	ベンガル湾, アンダマン海, 南シナ海	2013.7.21-8.14	川幡穂高（東大 AORI）
みらい	MR13-6	ベーリング海, 北極海	2013.8.28-10.20	西野茂人（JAMSTEC）
白鳳丸	KH-13-7（レグ 2）	南太平洋	2014.1.1-1.21	小川浩史（東大 AORI）

表(1)-2. 本研究で使用した研究船の要目

	白鳳丸	淡青丸	みらい
国際総トン数 (t)	3991	610	8687
長さ (m)	100	51	128.5
最大幅 (m)	16.2	9.2	19
航海速力 (knot)	16	12	16
研究者数	35	12	46
乗組員数	54	23	34
航続距離 (mile)	12000	6200	12000
竣工年	1989	1982	1997



図(1)-2(a). 学術研究船「白鳳丸」 (海洋研究開発機構所属)



図(1)-2(b). 学術研究船「淡青丸」 (海洋研究開発機構所属) 2013年1月退役



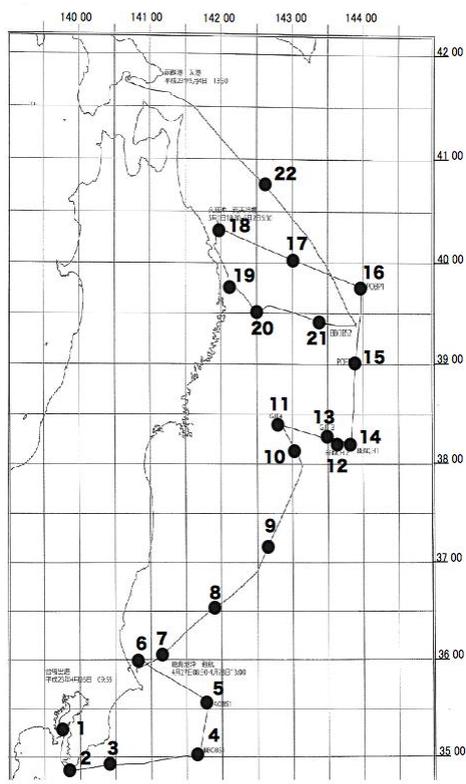
図(1)-2(c). 海洋地球研究船「みらい」 (海洋研究開発機構所属)

海水試料の採取は、上記3隻の研究船において常用されている高精度CTD採水装置（ニスキンX型採水器を使用）によって行った（図(1)-3）。海水試料1Lを、洗浄済みポリ瓶に採取し、凍結保存して陸上の実験室に持ち帰り、既に確立されている高精度分析法³⁾に従って化学分析を行った。データ解析に当たっては、ルーチン観測として取得される水温、塩分、溶存酸素、栄養塩などの共有データを適宜参照した。

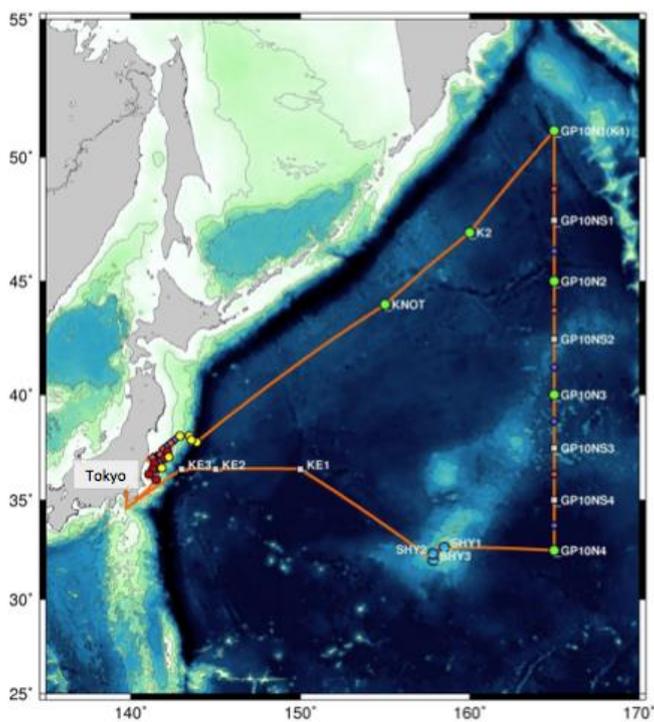


図(1)-3. 学術研究船白鳳丸上で使用中のCTD採水システム（12L-ニスキンX採水器36本搭載）

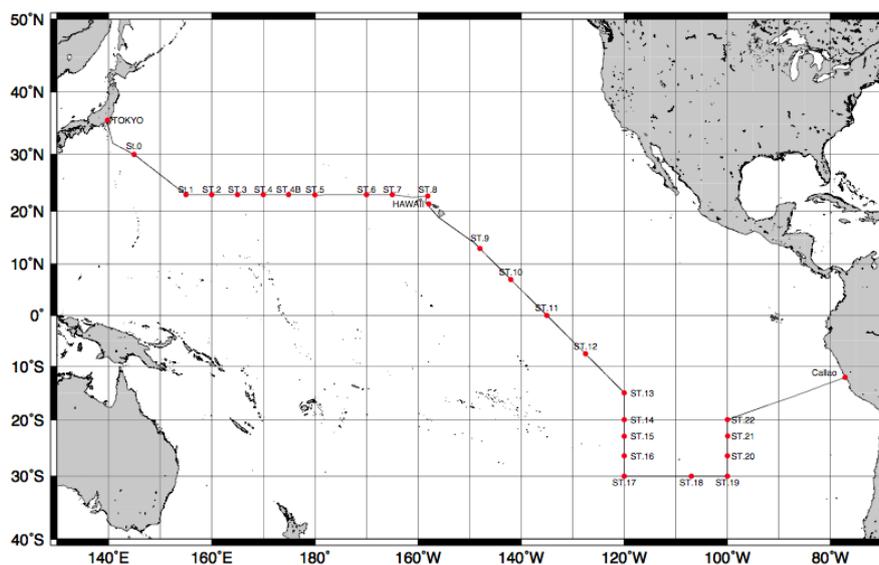
以下の図(1)-4～図(1)-14に、各研究航海の航跡図を示す。なお、これら我が国の研究船による航海の他に、南大西洋・地中海・ペルー沖海域等における国際共同研究者による調査航海の際に採取された海水約50試料を、海外共同研究者を通じて入手し、グローバルなデータベースの構築に努めた。



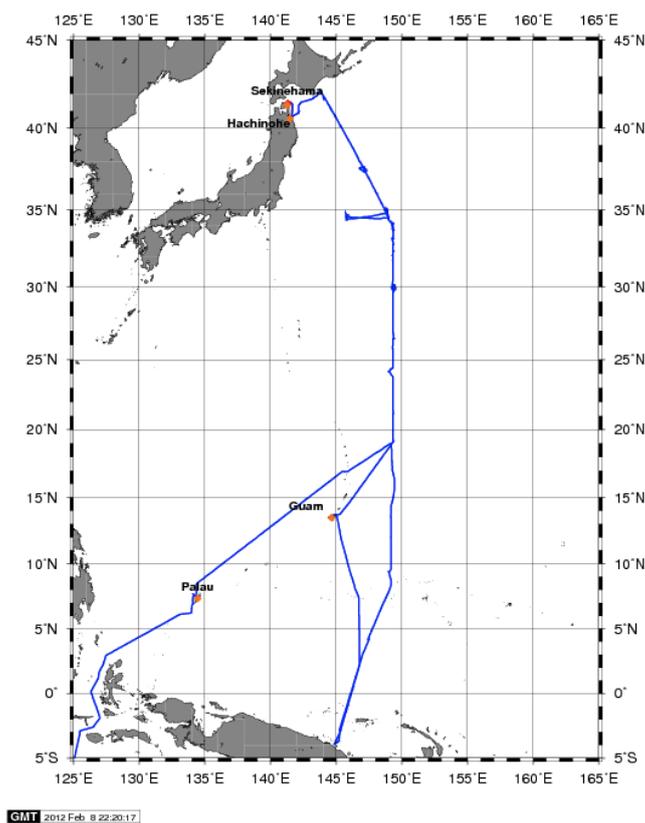
図(1)-4. 淡青丸 KT-11-6 次研究航海の航跡図と観測点の位置



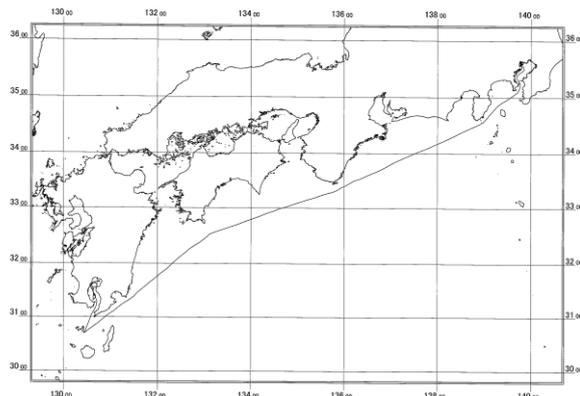
図(1)-5. 白鳳丸 KH-11-7 次研究航海の航跡図と観測点の位置



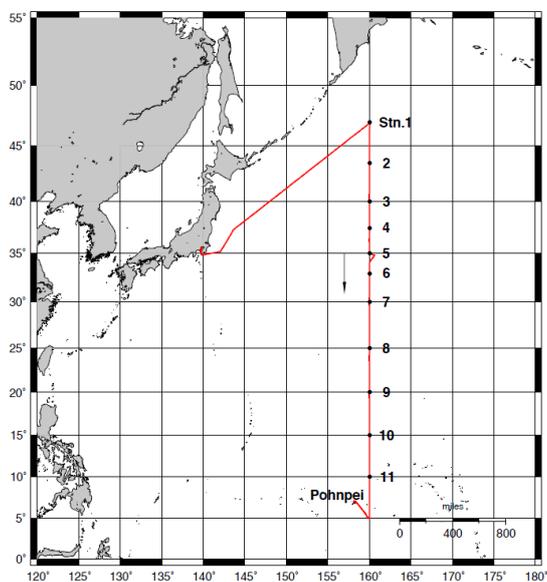
図(1)-6. 白鳳丸 KH-11-10 次研究航海の航跡図と観測点の位置



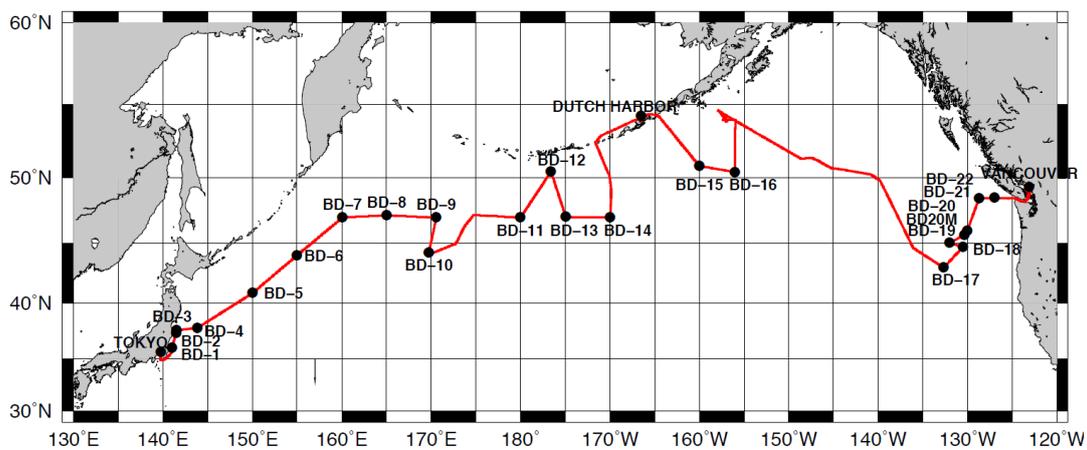
図(1)-7. 「みらい」 MR11-08 次航海の航跡図



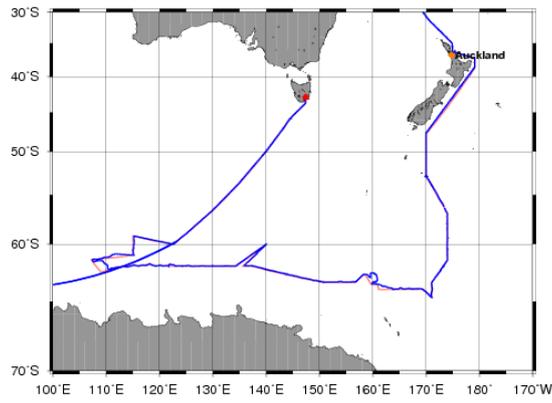
図(1)-8. KT-12-12 航跡図



図(1)-9. KH-12-3 航跡図と観測点の位置

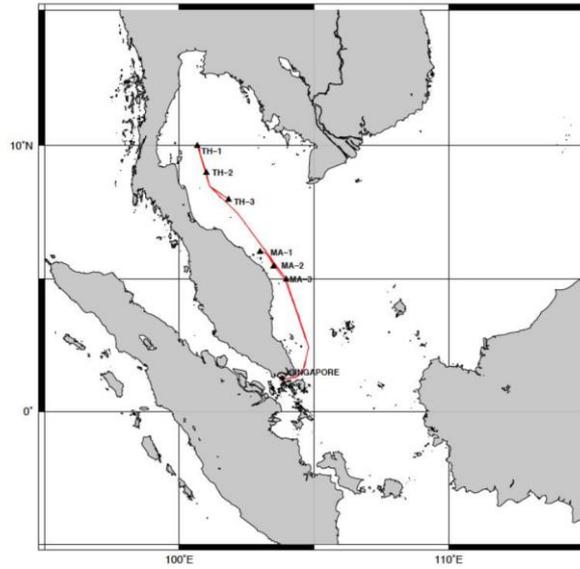


図(1)-10. KH-12-4 航跡図と観測点の位置



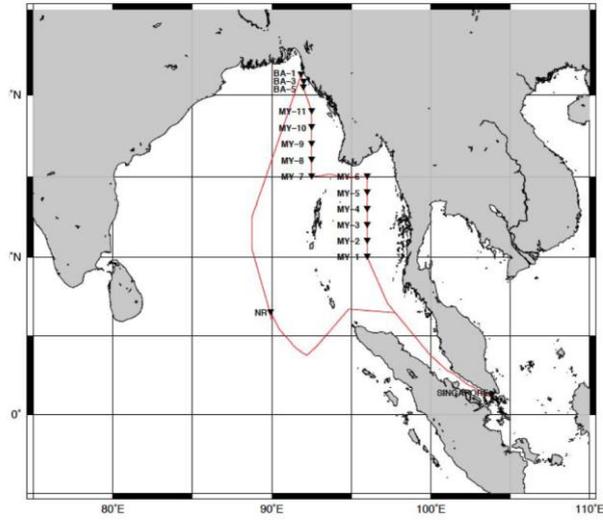
図(1)-11. MR12-05 航跡図

KH-13-4_Leg.3



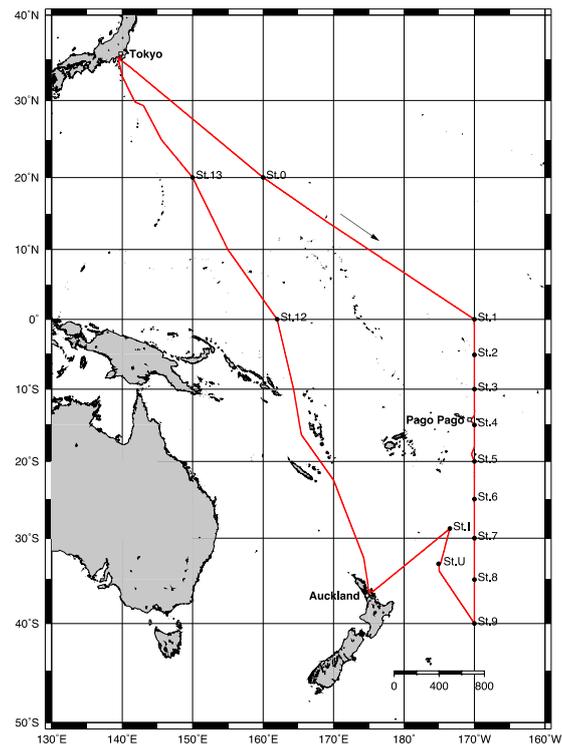
図(1)-12(a). 白鳳丸 KH-13-4 次航海レグ 3 の航跡図と観測点の位置

KH-13-4_Leg.4



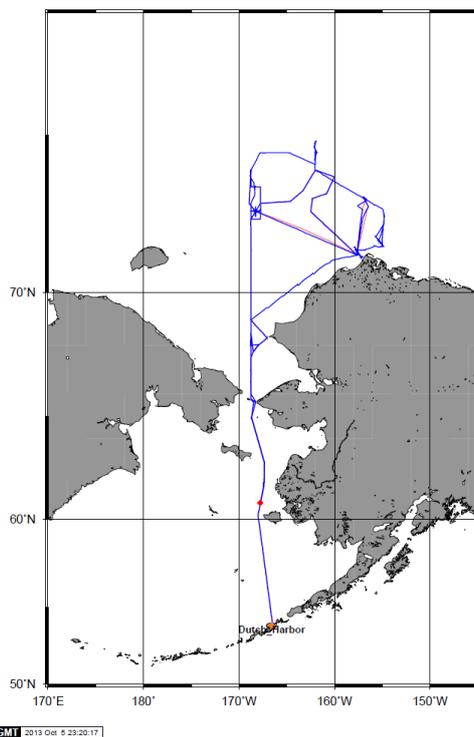
図(1)-12(b). 白鳳丸 KH-13-4 次航海レグ 4 の航跡図と観測点の位置

KH-13-7



図(1)-13. 白鳳丸 KH-13-7 次航海の航跡図と観測点の位置

MR13-06



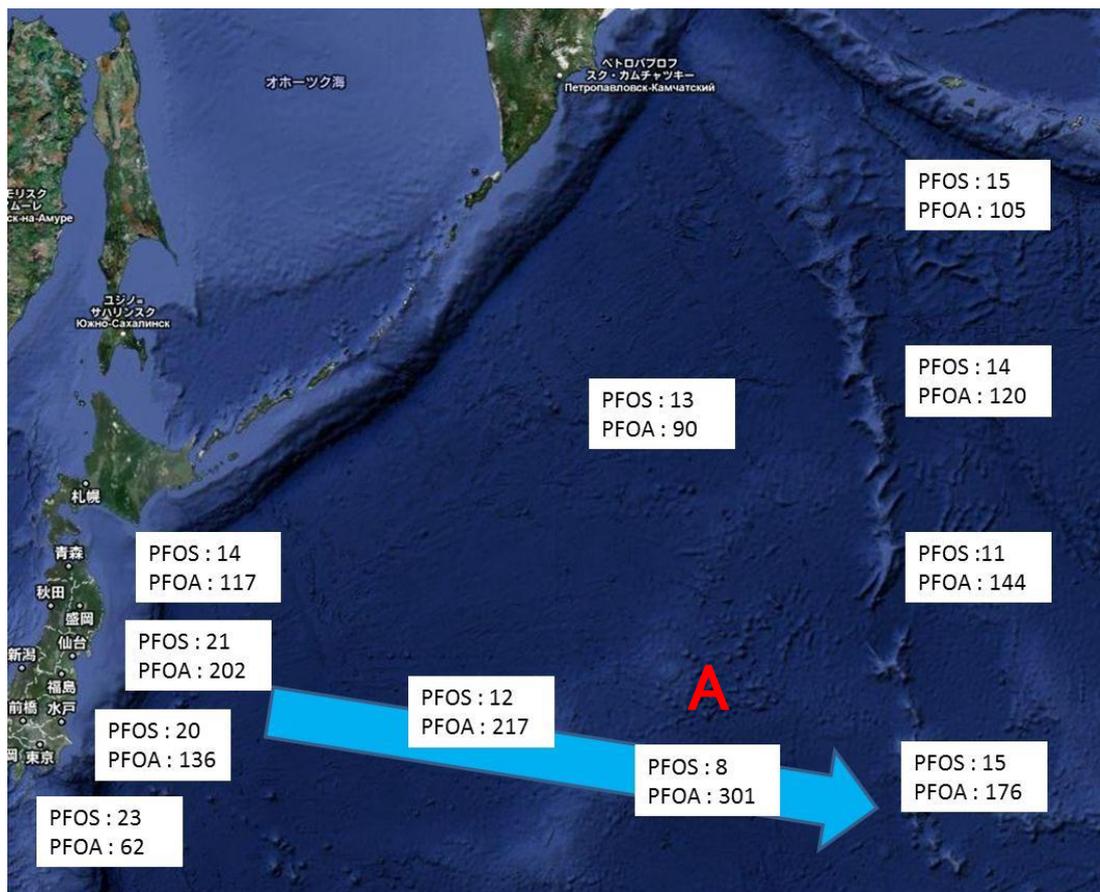
図(1)-14. みらい MR13-6 次航海の航跡図

4. 結果及び考察

上に述べた研究開発目的・方法に沿って鋭意観測研究を実施し、当初の目的をほぼ達成することができた。以下に得られた結果について記載し、海洋化学的及び環境化学的観点から考察を行う。

(1) 東北沖・北西太平洋における大震災・メガ津波の影響

淡青丸KT-11-6次航海および白鳳丸KH-11-7次航海による採取試料の分析から、東日本大震災（平成23年3月11日）直後1.5～4ヶ月にかけての三陸沖表面海水中のPFCsの分布を測定した（図(1)-15）。



図(1)-15. 東日本大震災直後(2011年4月-8月の調査航海で採集)の沖合・外洋表層海水中のPFOSとPFOA濃度(pg/L) (Google Earth 2011)

被災地沿岸、特に仙台北部の沖合の表層海水より高濃度のPFOAが検出された。近辺海域の過去の分析結果から、調査前には東京及び茨城沖程度の沖合海水の濃度(PFOS: 20 pg/L, PFOA100 pg/L)が予想されていたが、実際にはPFOAが二倍以上高濃度を示した。歴史的な津波によって陸起源PFCsが沖合表層海水に一時的にインプットされたためと考えられる。

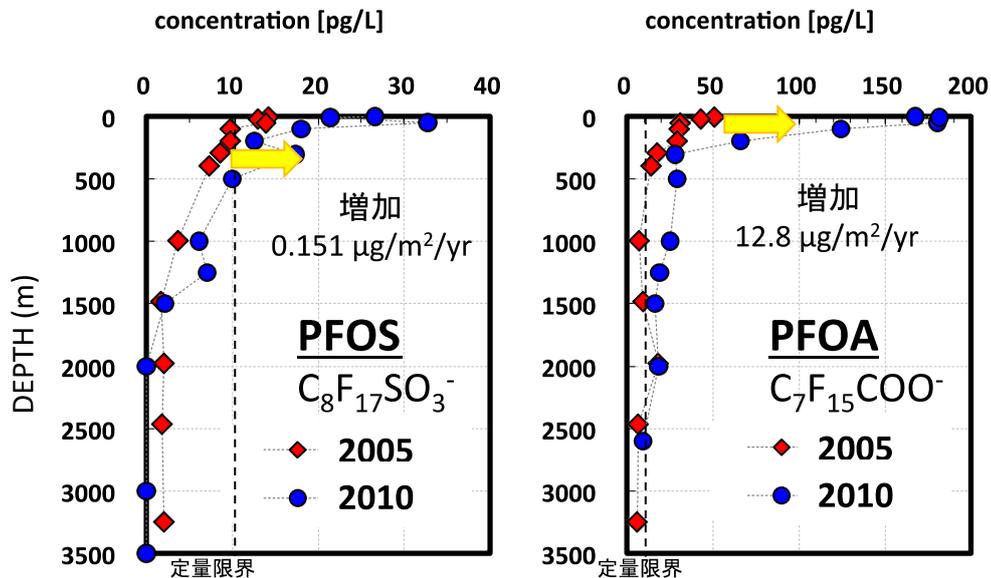
また2011年7月に採取された外洋海水表層試料より、沿岸よりも有意に高濃度のPFOAがA地点で検出されており、津波による影響がわずか4ヶ月でここまで及んでいることがわかる。PFCsの物理化学性の特徴は高い水溶解度であり、表層水と中層水の混合が少ない海域では海水希釈による影響も少ないことから、表層海流（特に黒潮続流）を反映した濃度分布が期待される。このように、PFCsが東日本大震災のような大規模災害の地球環境への影響を評価する上でも優れた化学トレーサーであると実証されたことは、本研究が特に重視する「今現在」に近い数年スケールの環境変遷・人間活動の影響を高精度で追跡できる地球規模化学トレーサーとしての有効性の検証事例として特記すべき研究成果と考えられる。

大津波に起因するPFCs流出挙動については、コンピューターシミュレーションによる濃度分布の再現実験も実施した。その内容と結果については（5）において詳述する。

(2) 閉鎖的海域（日本海・地中海）における研究成果

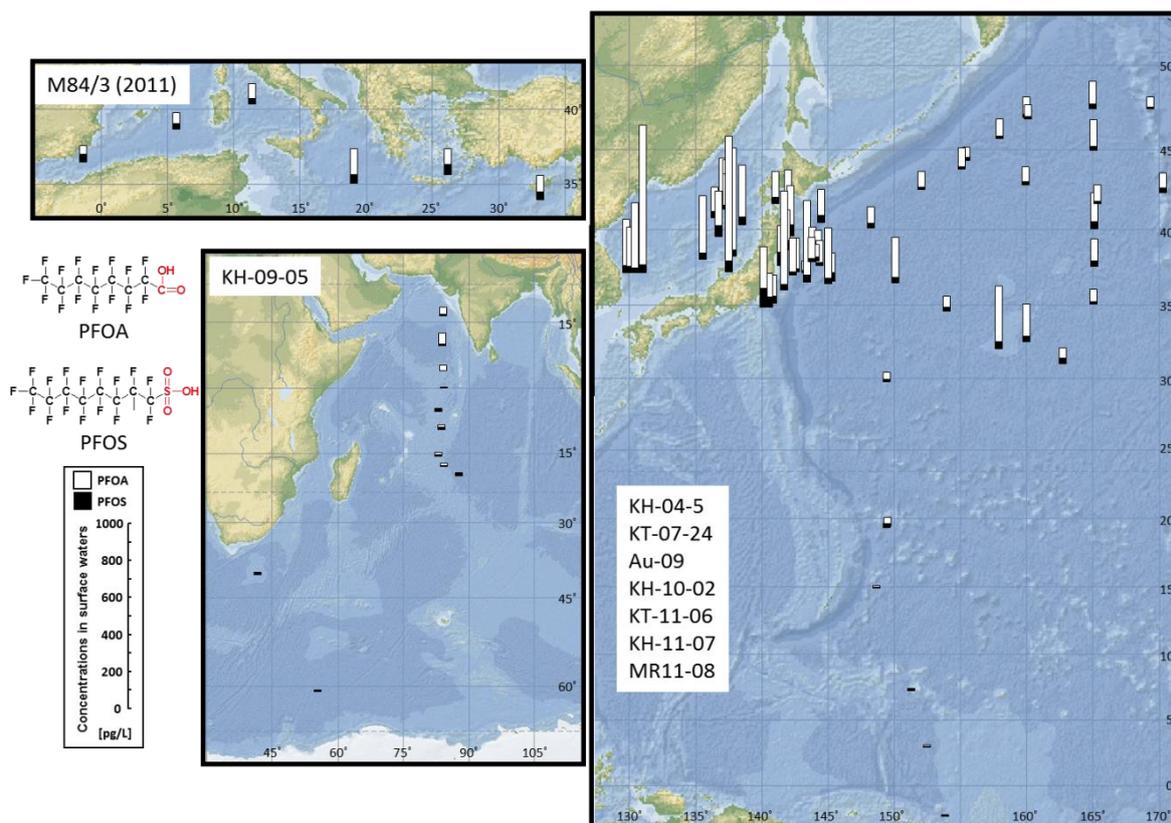
西太平洋の縁海の中でも、深層循環が活発な日本海（グローバルな深層大循環の時間スケール1000～2000年に対し、日本海は100～300年程度で一巡）において、先行研究によるデータと合わせて、PFCs分布の経年変化を初めて明らかにした。表層水のみならず、深層水でもPFOS、PFOA等の濃度が年とともに増加の傾向にあることが明らかになった（図(1)-16）。表面水については、日本海の対岸地域から、あるいは東シナ海から対馬暖流経由で供給されるPFCsの影響が顕著であると考えられる。今後、PFCsの供給源と供給フラックスを明らかにする必要がある。

日本海深層水へのPFCsの移行過程については、海水の物理的循環と粒子物質の鉛直輸送の両方が想定される。日本海においてこれまで測定されてきた多種の化学トレーサー（放射性炭素、トリチウム、メタン、溶存酸素、ラドン、その他ウラン・トリウム系放射性核種など）による研究を深化させるとともに、従来トレーサーとPFCsとの比較やPFCs間での相対比の検討を通じて、日本海の海洋循環と生物地球化学サイクルの詳細説明が一層進展することと期待される。



図(1)-16. 日本海における2005年から2010年にかけてのPFOSおよびPFOA濃度分布の時間変化

また、日本海と同じく閉鎖性の強い海域である地中海においてもPFCsを初めて計測し濃度分布を明らかにした。図(1)-17に示すように、地中海表層水中のPFOSおよびPFOA濃度は、我が国近海に比べると低いですが、インド洋北部海域に比較すると明らかに高く、地中海周辺諸国由来のPFCs流入が示唆される。



図(1)-17. 地中海, インド洋北部海域, および日本周辺海域におけるPFOS・PFOAの表層海水分布

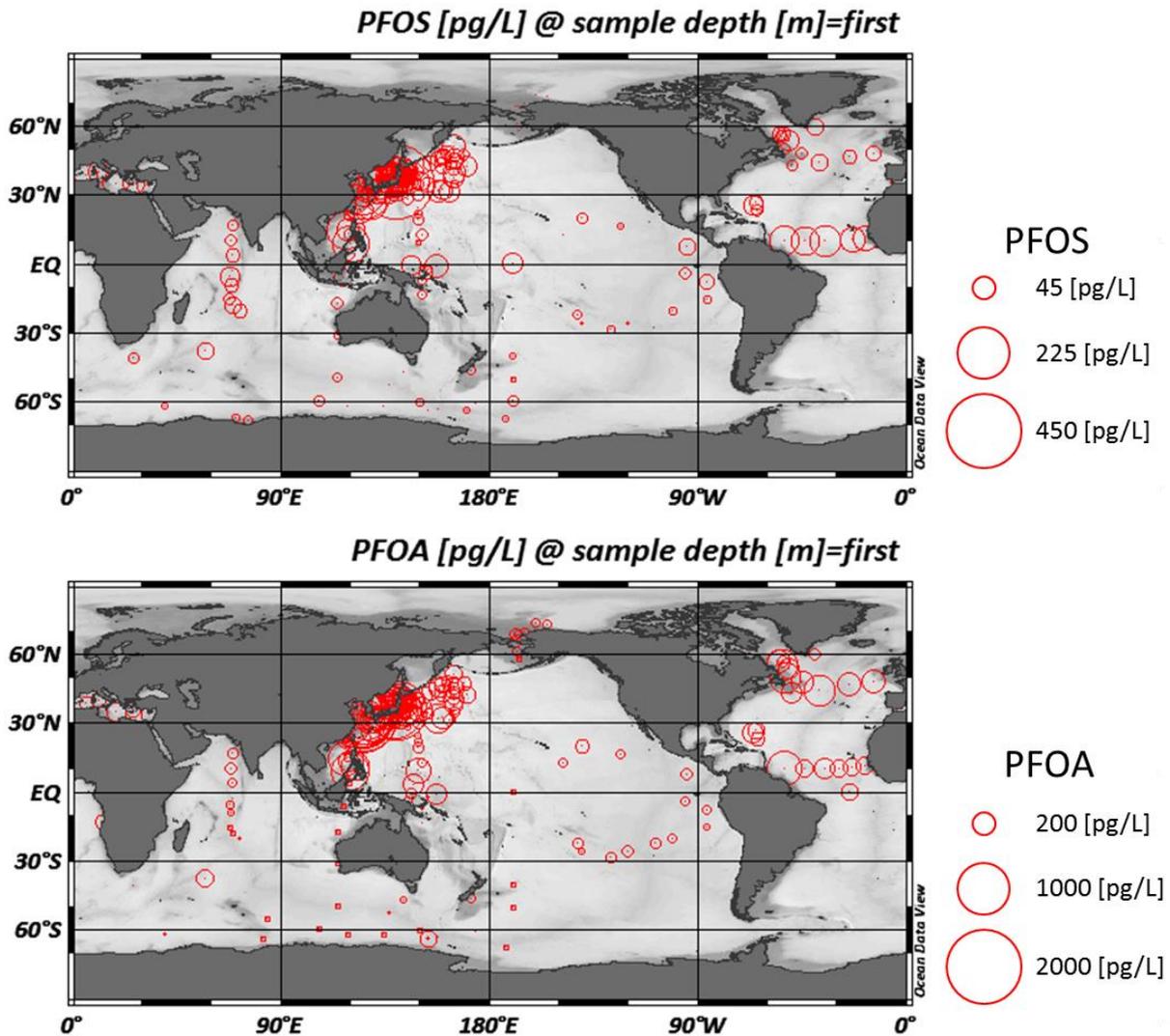
(3) PFOS, PFOAのグローバル表層濃度分布図の作成

本研究によって獲得したPFCs分析データを統合し, これまでに例のない詳細なグローバル濃度分布図を完成した(図(1)-18)。この分布図から以下のことが明らかとなった。

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。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。また、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、陸域沿岸のみの汚染調査では全球分布を正しく解釈することはできない。

表層海水中のPFOS, PFOAなどPFCs群の濃度は, 供給源の規模を反映して, 北半球, 特に北大西洋および北西太平洋で最も高い。一方, 大きな供給源を持たない南半球や熱帯海域ではまだ濃度は比較的小さい。

深層海水中のPFCs分布は, 北大西洋において極めて高く, Broeckerによるコンベアーベルトモデル(深層熱塩循環)における深層水の形成域であることに対応している。一方, 南極域でも表層の高密度海水の沈み込みが起こっているが, 表面海水中のPFCsレベルがまだ低いため, 深・底層へのPFCs貫入はまだほとんど認められない。



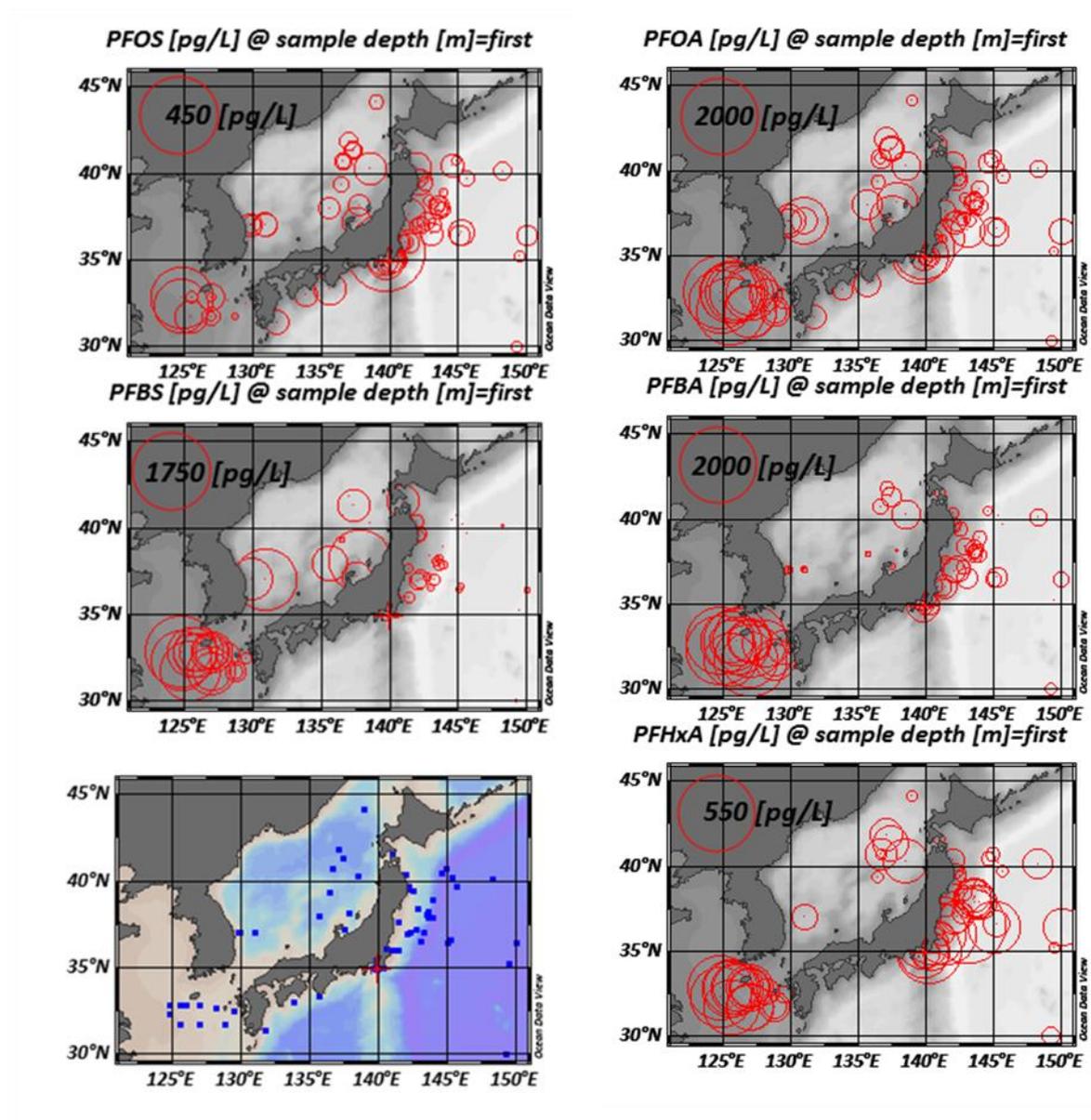
図(1)-18. 表層海水中 PFOS および PFOA の全球マップ

(4) 日本近海～北西太平洋のPFCs分布

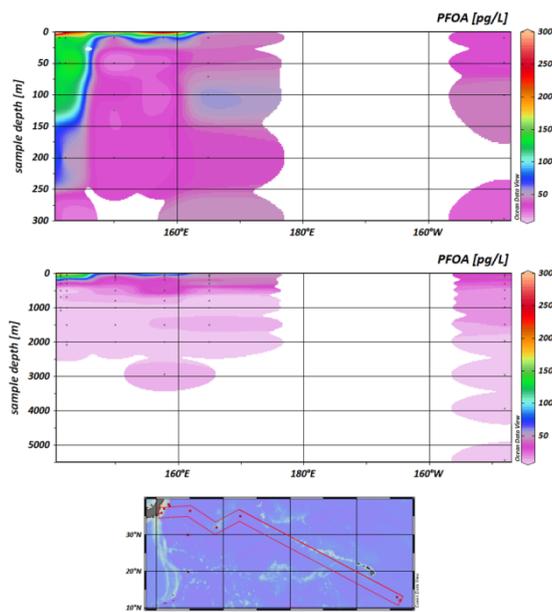
日本近海のPFCsの表面海水中の濃度分布は、PFOSとPFOAについては図(1)-17に既に示したが、さらに他のPFCs（PFBS: Perfluorobutanesulfonic acid, PFBA: Perfluorobutanoic acid., PFHxA: Perfluorohexanoic acid）を含めた分布図を図(1)-19に示す。日本の太平洋岸の汚染は関東地域からの影響が大きい。また、近年は東シナ海の汚染増加が顕著であり、これが対馬海峡を經由して日本海の汚染濃度上昇に結び付いていると考えられる。グローバルな海流の挙動とPFCs分布が密接に関係している実例でもある。北西太平洋海域においても、従来の化学トレーサー（放射性炭素、トリチウム、メタン、溶存酸素、ラドン、その他ウラン・トリウム系放射性核種など）による研究とPFCs研究との相補的データ解析が今後進展することと期待される。

東京湾からハワイ島南東海域にかけてのPFOAの海洋鉛直断面分布を図(1)-20に示す。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、深度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いない。また太平洋西部では、深度500 m以深へはほとんど拡散して

いないと考えられる。

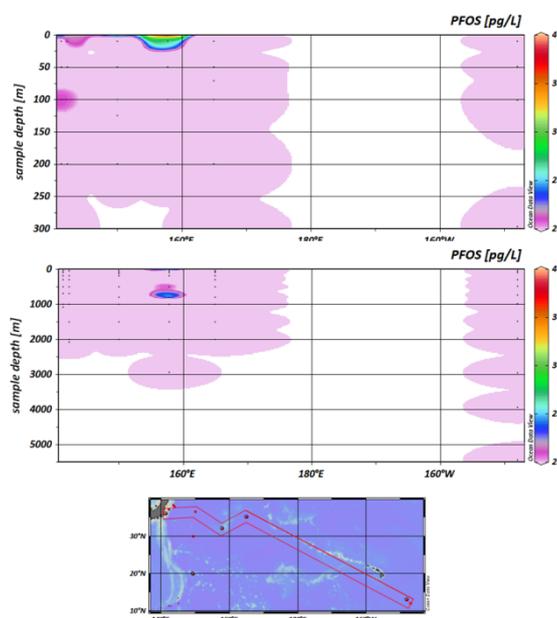


図(1)-19. 表層海水中 PFCs 日本近海マップ



図(1)-20. 東京湾からハワイ南東部までの北西太平洋における PFOA 海洋断面分布図

東京湾からハワイ島南東海域にかけてのPFOSの海洋鉛直断面分布を図(1)-21に示す。PFOAと対照的にPFOSは沖合から外洋への連続的な濃度減少は顕著ではなかった。外洋海水中のPFOSはPFOAの5分の一以下、20 ng/L前後と低濃度であり、水溶解度が相対的に低い。海流や水環境挙動と密接に関係するカルボン酸類と比較して、スルホン酸類は大気経路で輸送される揮発性前駆物質等の影響を受けやすい可能性が考えられた。



図(1)-21. 東京湾からハワイ南東部までの北西太平洋における PFOS 海洋断面分布図

PFBAの海洋鉛直断面分布を図1-22に示す。短鎖のPFBAの海洋断面図は同じカルボン酸類のPFOAと類似しているが、より複雑な水塊中挙動を示した。これは長鎖のカルボン酸や多くの揮発

性前駆物質の最終分解産物がPFBAであることと関係していると考えられる。

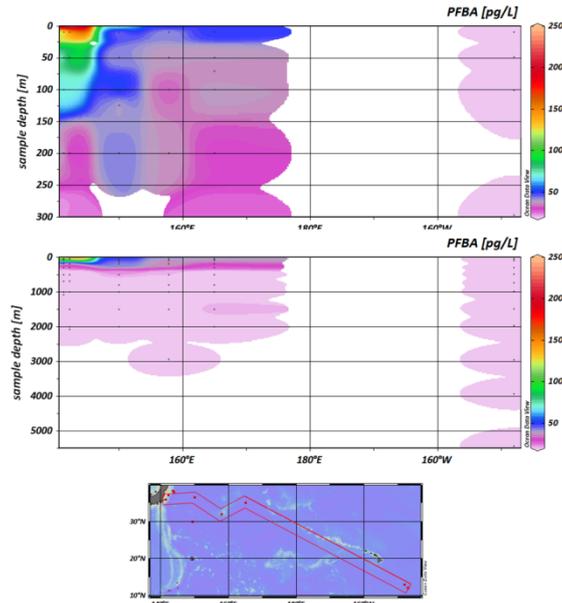
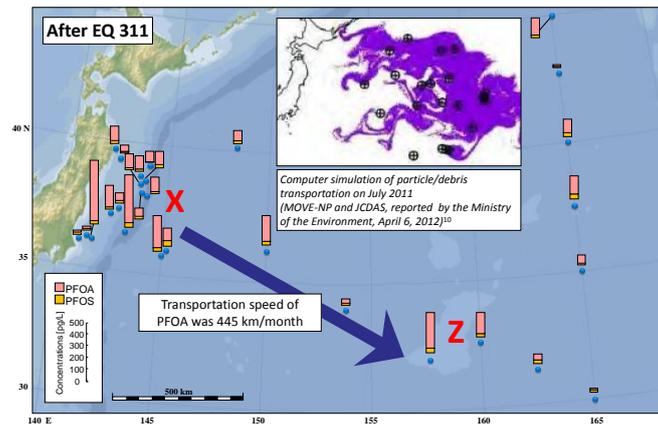


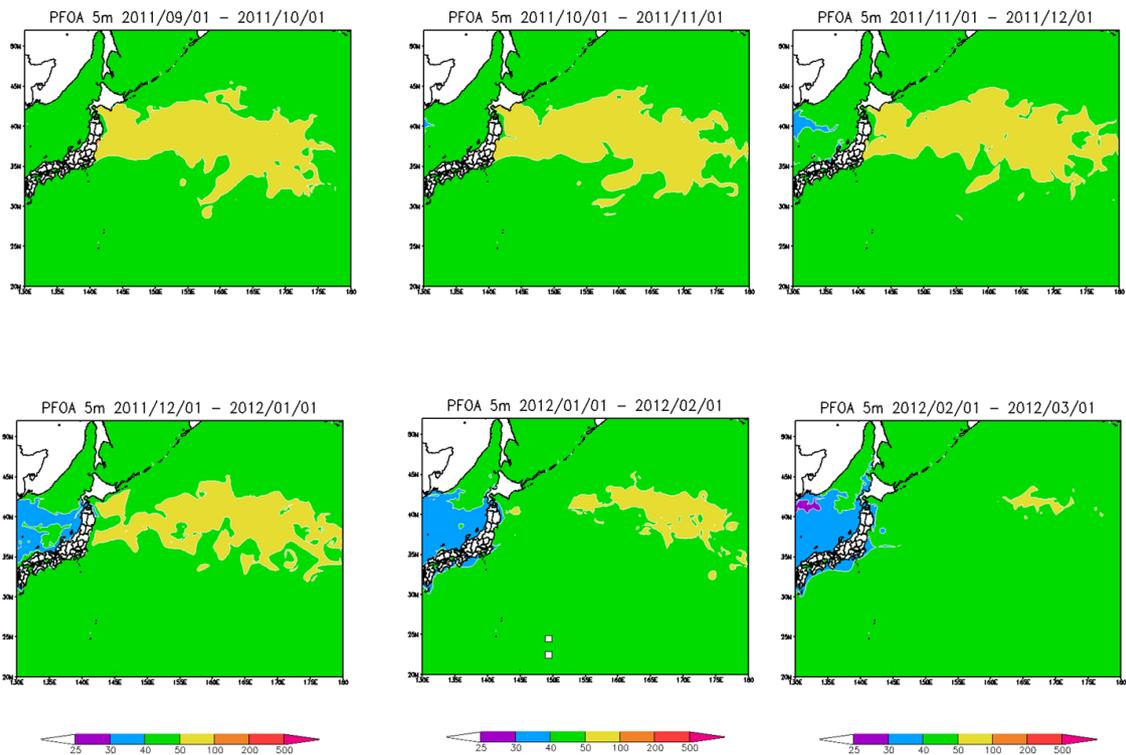
図 1-22. 東京湾からハワイ南東部までの北西太平洋における PFBA 海洋断面分布図

(5) 東北地方太平洋沖地震に伴うPFCsの海洋流出とモデル解析

(4) で述べた北西太平洋海域については、2011年3月の東北大震災の影響という過渡的な要素が加わっていることから、詳細に追跡調査した。津波によって海洋流出したPFCsの移動プロセスを、実測データとモデル解析の手法によって検討した結果について以下にまとめる。



図(1)-23. 東日本大震災後（2011年6月から8月）に行った表層海水中のPFOAとPFOS分析結果.内包した図は、環境省によるコンピュータシミュレーションが再現した2011年7月における三陸沿岸由来の漂流物質の分布状態。



図(1)-24. スーパーコンピューターを用いた東日本大震災起源 PFOA の拡散現象の再現

図(1)-23は、大震災直後の2011年6月から8月にかけて計測した表面海水中のPFOAとPFOSの濃度分布を示す。東北大震災前に比較して震災後に濃度が増加したことが明らかである。図(1)-23に内包された図は、同時期（2011年7月）に北西太平洋に広がった三陸沿岸由来の漂流がれき物の仮想的分布図（環境省によるコンピュータシミュレーション結果）であるが、PFOAとPFOSの増加傾向は、この内包図と概ね同一の傾向を示している。メガ津波によって流出したPFOAやPFOSは、一月あたり400～500 kmの速さで東方へ表層海流輸送されたことになる。

また、図(1)-24は、2011年3月11日の津波によって流出したPFOAがどのように移流拡散するかを海洋モデルを用いてコンピュータシミュレーションした結果である（海洋研究開発機構の宮澤泰正博士との共同研究による）。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。表層海流による物質輸送モデルを用いた解析を行い、震災によって沿岸から供給されたPFCsが、黒潮続流（亜熱帯循環系）により、外洋域へ輸送されつつあることを明らかにした。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- 1) 世界で最も詳細、かつ広域にわたる海洋表層水中のPFCs濃度のグローバル分布図を作成した。
- 2) 海水中の既存の化学トレーサー（炭素-14, 溶存酸素, トリチウムなど）から確立された深層熱塩循環（所謂Broeckerのコンベアーベルト）が、PFCsの分布にも適用できることを確認した。
- 3) 海洋のPFCs濃度分布（水平分布および鉛直分布）が、PFCsの供給パターン次第では、数年程度の時間スケールで大きく変化することを観測的事実として確認した。特に大陸由来の汚染物質の影響を受けつつある日本海や、2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震とそれに伴うメガ津波の影響を受けた本州東方海域において顕著に検出された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

人工有機物質による海洋汚染問題は、狭い沿岸域に限定した政策で対処できるものでなく、今後全球的な視野のもとで対応する必要がある。本研究で得られた人口有機フッ素化合物に関する成果は、今後あらゆる人工的環境汚染に適応可能なケーススタディと位置づけることができる。研究成果の一部はすでに国際学会や学術誌を通して世界に公表されつつあるが、今後さらに情報発信を強め、世界を先導する役割を果たしたい。また一般社会向けの講演・成書出版等の機会を捉えて積極的広報・普及に努めたい。

6. 国際共同研究等の状況

国際共同GEOTRACES（海洋の微量元素・同位体による生物地球化学研究）計画、化学トレーサーの活用によるグローバル海洋の物質循環過程の解明について協力、Ed Boyle（米マサチューセッツ工科大学教授）・Reiner Schlitzer（独アルフレッド・ウェゲナー研究所教授）、白鳳丸による海水試料採取においてはクリーン手法の確立のためにGEOTRACES計画と連携している、GEOTRACES計画には全世界から30カ国以上が参加し、現代の海洋の化学観測の中核的役割を果たしている。我が国ではその発足当時より本計画に参入し、「微量元素」を「微量化学成分」と読み替えることでPFCsも研究対象に含め、間口の広い研究を他国に先駆けて実施してきた。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) T. GAMO, U. TSUNOGAI, A. HIROTA, N. NAKAYAMA, D-J. KANG and K-R. KIM: Mar. Chem., 128/129, 92-99 (2012)
“First measurements of methane and its carbon isotope ratio in the Japan Sea (East Sea)”
- 2) A. OKUBO, H. OBATA, T. GAMO, and M. YAMADA: Earth Planet. Sci. Lett., 339/340, 139-150

(2012)

“ ^{230}Th and ^{232}Th distributions in the mid-latitudes of the North Pacific Ocean: Effect of bottom scavenging”

- 3) T. GAMO: Prog. Oceanogr., 121, 94-97 (2014)
“Excess ^{222}Rn profiles in the bottom layer of the Japan Sea and their implication for bottom water dynamics”
- 4) T. GAMO, N. NAKAYAMA, N. TAKAHATA, Y. Sano, J. ZHANG, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, and N. YAMASHITA: Monogr. Environ. Earth Planets, 2(1), 1-22 (2014)
“The Sea of Japan and its Unique Chemistry Revealed by Time-Series Observations over the Last 30 Years.”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) P.K.S Lam and L. Bommanna edited: Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals, CRC press, 593-628 (2011)
“Chapter 26 Global distribution of PFOS and related chemicals (authors: N. Yamashita, L.W.Y. Yeung, S. Taniyasu, K.Y. Kwok, G. Petrick, T. Gamo, K.S. Guruge, P.K.S Lam, L. Bommanna)”
- 2) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、169-194 (2013)
「第7章 安定同位体の海洋科学への応用（執筆担当：蒲生俊敬・中山典子・天川裕史）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) T-J. KIM, T. GAMO, H. OBATA: 日本地球化学会年会（2011）
“Determination of picomolar level of zinc species in seawater using cathodic stripping voltammetry”
- 2) 蒲生俊敬：日本海洋学会秋季大会（2011）
「日本海底層水中の短寿命核種ラドン-222分布の特徴」
- 3) K-I. CHANG, T. GAMO, Y-S. KANG, K-R. KIM, V. LOBANOV, T. SUZUKI, Y. ZUENKO（共同議長）：Annual Meeting of PICES, Khabarovsk, Russia, 2011
POC/MONITOR/TCODE Workshop (W4): Recent advances in monitoring and understanding of Asian marginal seas: 5 years of CREAMS/PICES EAST-I Program”
- 4) 山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、KWOK Y. Karen、梅原修介、村野健太郎、蒲生俊敬：環境ホルモン学会第14回研究発表会（2011）
「ヒマラヤ氷河・日本海溝・太平洋外洋域にわたるPFOS関連物質の空間推移」
- 5) 蒲生俊敬：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講演会（2012）
「環境研究総合推進費B1106「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」研究計画と進捗状況について／“Environmental chemistry for understanding the global kinetics of persistent perfluorinated chemicals (PFCs) in the ocean」
- 6) 蒲生俊敬：白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望（2012）
「白鳳丸KH-12-4次航海の計画概要について」
- 7) 谷保佐知、山下信義、山崎絵理子、Petrick G.、Tanhua T.、蒲生俊敬：白鳳丸クリーン観測

- による微量元素・同位体研究の現状と展望（2012）
「PFOS関連化合物の精密環境分析が海洋化学研究に果たす役割」
- 8) T. GAMO: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012（招待講演）
“Various chemical tracers so far applied for geochemical studies in the East/Japan Sea“
- 9) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, G. PETRICK, T. GAMO, P.K.S. LAM and K. KANNAN: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012（招待講演）
“PFOS and related chemicals as novel research tools for global oceanic study including the Japan/East Sea”
- 10) 山崎絵理子、谷保佐知、G. PETRICK、K. KANNAN、村野健太郎、蒲生俊敬、山下信義：日本分析化学会第72回分析化学討論会（2012）
「ヒマラヤ氷河、ガンジス川、日本海溝、太平洋深海まで 高低差14000 m、水平距離12000 km にわたるPFOS類の地球規模空間変動測定技術の開発」
- 11) A. OKUBO, H. OBATA, T. GAMO and M. YAMADA: The 22nd V. M. Goldschmidt Conference Montreal, Canada, 2012
“Vertical distributions of ²³⁰Th in the Pacific Ocean and their relation to advection and diffusion“
- 12) E. YAMAZAKI, N. YAMASHITA, S. TANIYASU, G. PETRICK, T. TANHUA, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
“Accidental input of perfluoroalkyl substances from land to ocean by the disaster of tsunami, EQ3.11, Japan”
- 13) N. YAMASHITA, S. UMEHARA, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, T. TANHUA, G. PETRICK, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
“Perfluoroalkyl substances in the Mediterranean Sea - In comparison with global ocean study”
- 14) 梅原秀介、山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、村野健太郎、蒲生俊敬：第53回大気環境学会年会，横浜（2012）
「低温捕集型大気サンプラーを用いた海洋調査法の開発」
- 15) T. GAMO: International Workshop “Marginal Seas in change: the East Sea and the Mediterranean Sea”, Seoul, Korea, 2012（招待講演）
“Changing Japan/East Sea as inferred from long-term observations for chemical components in seawater”
- 16) 蒲生俊敬：環境研究総合推進費「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」国際セミナー，東京大学大気海洋研究所（2013）
「GEOTRACES計画と連携した国際合同調査航海の実施状況」
- 17) T. GAMO: The 10th Annual Meeting of Asia Oceania Geoscience Society (AOGS), Brisbane, Australia, 2013.6（招待講演）
“Chemical Oceanography of the Japan Sea, a Unique Marginal Sea in the Northwestern Pacific”

- 18) 山崎絵理子、谷保佐知、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬、宮澤泰正、熊本雄一郎: 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、東京 (2014.3)
「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」
- 19) 谷保佐知、山崎絵理子、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬: 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、東京 (2014.3)
「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」
- 20) 蒲生俊敬: 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」、東京 (2014.3)
「環境研究総合推進費B1106「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」研究成果について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 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講演会 (2012年2月27日、産業技術総合研究所西事業所第2会議室、出席者34名)
- 2) 研究シンポジウム「白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望 (GEOTRACES計画)」 (2012年3月8-9日、大気海洋研究所共同利用研究集会、出席者45名)
- 3) 「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」国際セミナー (2013年2月19日、東京大学大気海洋研究所 講義室1、参加研究者11名)
- 4) 日本海洋学会シンポジウム「日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化：その驚くべき実態に迫る！」 (2013年3月25日、東京海洋大学品川キャンパス 32番教室、参加研究者約50名)
- 5) 日本海：小さな海の大きな恵み (2013年7月15日、三越劇場、観客約200名)
- 6) 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 (2014年3月13、14日、東京大学大気海洋研究所講堂、出席者約100名)
- 7) 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」 (2014年3月26日、東京海洋大学講義棟22番講義室、出席者約50名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) W.S. BROECKER: *Oceanography*, 4, 79-89 (1991)
“The great ocean conveyor”
- 2) N. YAMASHITA, S. TANIYASU, G. PETRICK, S. WEI, T. GAMO, P.K.S. LAM, and K. KANNAN: *Chemosphere*, 70, 1247-1255 (2008)
“Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters”
- 3) SCOR WORKING GROUP: *Chemie der Erde*, 67, 85-131 (2007)
“GEOTRACES --- An international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes”

(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

谷保 佐知

平成23～25年度累計予算額：36,446千円（うち、平成25年度予算額：11,548千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

残留性有機フッ素化合物群（PFCs）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有する。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ためには、外洋海水だけではなく外洋大気中の挙動解明が重要である。そこで本研究では、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残留性有機フッ素化合物群（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た。

外洋海水試料中のPFOSやPFOAの分析については、研究分担者が策定したISO 25101やJIS K 0450-70-10が適用可能である。しかし海水試料の場合、PFOSやPFOAだけでなく幅広い物理化学的性質を有する一連のPFCs分析にこれらの規格をそのまま適用した場合、短鎖PFCsなどの一部のPFCsについては回収率が不十分なことが明らかになった。そこで本研究ではあらたに固相抽出カートリッジWAX-Seaを開発し、幅広いPFOS関連物質に適用可能な分析方法を確立した。

また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（CMS: Cryogenic Moisture Sampler）」を開発（柴田科学株式会社と共同開発）し、国際合同調査航海で活用した。

さらに開発した海水および大気中PFCsの包括的分析法の信頼性を向上させ、本技術を用いた環境測定技術の普及を可能にするために、本研究で開発した分析方法を標準操作手順書（SOP）として完成させた。

[キーワード]

残留性有機フッ素化合物群、PFCs、外洋海水、外洋大気、分析方法

1. はじめに

地球温暖化問題の解決において、海洋大循環による二酸化炭素吸収メカニズムや未知の温暖化ガスの発生等、大気を含めた海洋生物地球化学的過程は最重要研究対象といえる。この分野では伝統的な地球化学トレーサーである元素・放射性トレーサー・エアロゾル等を用いた膨大な研究が存在するが、一方で、「今現在」に近い数年スケールの環境変遷・人間活動の影響を高精度で追跡できる地球規模化学トレーサーは数少ない。

ペルフルオロオクタンサルホン酸（PFOS）は2000年に報道された「3M社のフッ素系撥水剤からの撤退」で社会的に知られるようになった人工フッ素化学物質であり、極域も含む世界中の野

生動物の血液中から高濃度に検出されたことから地球規模有害化合物として注目され、2009年にはストックホルム条約（POPs条約）に追加、世界的に生産使用が禁止されるに至った。ほとんどの研究者はPFOSを単なる有害化学物質として研究を行ってきたが、我々は地球規模化学トレーサーとしての有用性にいち早く気づき、「3M社のフッ素系撥水剤からの撤退」報道と同時に国内初のPFOSプロジェクトとして開始された「PFOS 関連物質の分析法確立・危険性評価に関する研究」（NEDO即効型産業技術助成事業、no.00X43011x）や「PFOS関連化学物質の環境モニタリング法の開発に関する予備的研究」（環境省地球環境研究総合推進費H15課題検討調査研究において研究を行ってきた本研究チームはPFOS関連物質の地球規模化学トレーサーとしての有用性にいち早く気づき、2004年には世界で初めて外洋海水調査データを報告し、深層5000 mの海水にも残留することを明らかにした¹⁾。本研究の重要性に注目した、ドイツ・ライプニッツ研究所、米国ワズワースセンター等、世界トップレベル研究機関より共同研究の申し込みを受け、数度にわたり国際合同調査航海を行い、日本海、大西洋、南太平洋、ラブラドル海の表層から深層までの鉛直分布を測定、2005年と2008年には熱塩対流による地球規模外洋海水大循環メカニズムにより、PFOS類の深層海水への供給が行われていることを発見した²⁾。これにより、大気経由輸送メカニズムしか知られていなかった従来のPOPs遠距離輸送概念に一石を投じ、海流による地球規模長距離輸送メカニズムの重要性に世界中の研究者が注目し、現在追従研究が欧米の海洋学者を中心に行われている。最近ではカナダPFCs研究の中心研究機関と産総研連名で大西洋全域の表層海水中PFCs分布を報告する等、産総研が創始したPFCs外洋調査研究手法が世界的に踏襲されている。

またPFOS関連物質は、難分解性（最終生成物は一般環境中での分解は無視できる）・強水溶性（ガスとしては海水から大気へ移動しないためハロカーボン等とは大きく異なる）・超微量測定（0.001 ppt以下）による地球規模トレーサビリティの三つの性質を有し、優れた地球化学トレーサーになり得ることを2008年に指摘した。特に重要な点は、炭素鎖がC2からC18程度まで幅があり、疎水性分子の末端の親水基が化学修飾することで、難溶性から親水性、揮発性から難揮発性まで幅広い物理化学性を有する30種類前後のユニークな化合物群であるため、一連の化合物群を大気・海水について同時測定することで、海洋大気・表層水・深層水の全てについて物質循環を追跡可能な点である。さらに、関連する揮発性前駆物質とフルオロテロマーアルコール類は大気・表層海水中で強水溶性・難分解性のペルフルオロカルボン酸やフルオロカーボン類に分解し、これがオゾン層破壊や地球温暖化に寄与する可能性も最近の研究から指摘されている。

2. 研究開発目的

残留性有機フッ素化合物群（PFCs）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有する。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ためには、外洋海水だけではなく外洋大気中の挙動解明が重要である。

そこで本研究では、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残留性有機フッ素化合物群（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（CMS: Cryogenic Moisture Sampler）」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。さらに開発した海洋中PFCsの包括的分析法の信頼性を向上させ、本技術を用いた環境測定技術の普及を可能にするために標準操作手順書（SOP）を完成させる。

3. 研究開発方法

（1）外洋海水試料分析方法の開発

本研究で対象とする残留性有機フッ素化合物はPFOS関連物質、TFA、揮発性フルオロテロマーアルコールや半揮発性前駆体、ハロカーボンも含めて数十種類の化学トレーサー群である。比較的濃度の高い陸域・沿岸域とは異なり、地球規模外洋調査のためには高感度・高精度な分析技術が必要である。

水試料中のPFOSやPFOA分析には、サブテーマ代表者等がこれまで確立したISO 25101³⁾やJIS K 0450-70-10⁴⁾を基本技術としたOasis®WAX（150 mg, 30 µm）を用いた固相抽出方法が、これまで一般的に用いられている。この方法では、河川水、排水、水道水や海水の試料において、幅広いPFOS関連物質について十分な回収率があり、適用可能であることを確認している。しかし、固相吸着カラムOasis®WAXについて、過去の製品と比較して現在の製品ロットの性能がPFCs分析について優位に変化していることが判明した。海水試料からのPFOS関連物質の添加回収試験では、PFOSやPFOAについては十分な添加回収率が得られているが、海水試料量が500 mLを超える場合において、一部のPFOS関連物質については、回収率が50%以下に低下し、使用に適さない。しかし今後PFOSやPFOAの代替物質として、短鎖化合物であるPFBA等の環境中への放出量が増えることが予想されるため、これら短鎖化合物の分析は必須である。そこで、外洋海洋試料中の極低濃度で存在する幅広いPFOS関連物質の分析を可能にするため、固相抽出カラムの使用本数や固相吸着剤の充填量を変えた4種類の固相抽出方法を行い、比較検討をした。

試料の調整および固相抽出方法を下記に示す。なお、機器分析および精度管理については、「4.

（3）大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）」に準じた。

1) 試料の調整

Milli-Q水または外洋海水試料（KH-12-04, BD21地点 48°27'N, 128°43'W）を添加回収試験試料とした。各試料はポリプロピレン製ボトルに採取し、試料量はそれぞれ1 Lとした。各試料は酢酸を加えpH3に調整後、既知量のNativeおよびSurrogateのPFCs標準物質（各1 ng）を添加し、添加回収試験用試料を調整した。なお、海水試料のベースライン濃度を確認するため、NativeのPFCs標準物質を添加せず、SurrogateのPFCs標準物質（各1 ng）のみを添加した試料も調整した。

2) 固相抽出方法

試料の抽出は、Waters製のOasis®WAX（150 mg, 30 µm）またはWaters特注カラムのOasis®WAX（300 mg, 30 µm）およびOasis®WAX（500 mg, 30 µm）を用いて行った。またOasis®WAX（150 mg, 30 µm）を用いた抽出では、1試料に対してカートリッジを1本使用する方法と、2本使用する方法の2種類で行った。Oasis®WAX（300 mg, 30 µm）およびOasis®WAX（500 mg, 30 µm）を用いた抽出では、固相抽出カートリッジは1試料に対して1本のみ使用した。各抽出方法について下記に示

す。

a Oasis®WAX (150 mg, 30 µm) を用いた固相抽出方法

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX (150 mg, 30 µm) を使用した。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMili-Q水の順でそれぞれ4 mLを1滴/1秒の速度で通液した。コンディショニングした固相抽出カラムに、試料1 Lを1滴/1秒の速度で通液した。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液 (pH4) 4 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除いた。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたリザーバーの内壁をMeOHで洗浄した。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ4 mLのMeOH抽出液を得た。続けて4 mLの0.1% NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させた。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とした。

b Oasis®WAX (150 mg, 30 µm) 2本を用いた固相抽出方法

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX (150 mg, 30 µm) を1試料に対して2本使用した。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMili-Q水の順でそれぞれ4 mLを1滴/1秒の速度で通液した。コンディショニングした各固相抽出カラムに、それぞれ試料500 mLを1滴/1秒の速度で通液した。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液 (pH4) 4 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除いた。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたリザーバーの内壁を、MeOHで洗浄した。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ4 mLのMeOH抽出液を得た。続けて4 mLの0.1% NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させた。2本の固相抽出カラムで抽出した画分は、それぞれ一つの遠沈管に溶出させ、MeOHおよび0.1% NH₄OH/MeOHの画分をそれぞれ8 mLを得た。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とした。

c Oasis®WAX (300 mg, 30 µm) を用いた固相抽出方法

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX (300 mg, 30 µm) を使用した。なお、Oasis®WAX (300 mg, 30 µm, Waters) は、市販品がないため特注品である。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMili-Q水の順でそれぞれ6 mLを1滴/1秒の速度で通液した。コンディショニングした固相抽出カラムに、試料1 Lを1滴/1秒の速度で通液した。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液 (pH4) 6 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除いた。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたリザーバーの内壁をMeOHで洗浄した。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ6 mLのMeOH抽出液を得た。続けて6 mLの0.1% NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させた。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とした。

d Oasis®WAX (500 mg, 30 µm) を用いた固相抽出方法

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX（500 mg, 30 µm）を使用した。なお、Oasis®WAX（500 mg, 30 µm, Waters）は、市販品がないため特注品である。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMilli-Q水の順でそれぞれ8 mLを1滴/1秒の速度で通液した。コンディショニングした固相抽出カラムに、試料1 Lを1滴/1秒の速度で通液した。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液（pH4）8 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除いた。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたリザーバーの内壁をMeOHで洗浄した。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ8 mLのMeOH抽出液を得た。続けて8 mLの0.1% NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させた。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とした。

（2） 大気試料低温捕集装置の開発

残留性有機フッ素化合物群（PFCsまたはPFASs）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有する。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ためには、外洋海水だけではなく外洋大気中の挙動解明が重要である。そのためには、外洋大気中に極低濃度で存在するPFOSやPFOAを含めた幅広い化合物群に適用可能な大気捕集方法が必須となる。本研究では、外洋大気試料について、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（CMS: Cryogenic Moisture Sampler）」の開発を、柴田科学(株)との共同で行った。

開発するCMSは、吸引した大気を急速に冷却（-6°C ~ -15°C）することで大気中の水溶性成分を凝縮捕集することで、難揮発性から揮発性の幅広い沸点を持つPFCsに対して適用可能な装置とする。また、PFCsのコンタミネーション原因となるフッ素樹脂を排除した部材で設計を行う。さらに、外洋大気などの非汚染地域において超微量で存在するPFCsの捕集を可能にするために、50 m³以上の大気試料捕集が可能であり、かつ可搬式サンプラーとする。

CMSの開発にあたり、3種類の試作機を作成した。

CMS-ver1は、「バブラー部（Bubbler）」、「ミストトラップ部（Mist trap）」および「コールドトラップ部（Cold trap）」の三つの捕集部から構成される。まず、バブラー部では吸引した大気をバブラー液中でバブリングさせ大気中の水溶性PFCsを捕集する。ミストトラップ部では、バブラー部で生成されたミスト・エアロゾルとバブラー部で捕集できなかった揮発性物質を微細フィルターで凝縮捕集する。最後にコールドトラップ部では、冷媒で冷やしミストトラップ部で捕集されなかった揮発性物質を捕集する。捕集部材には、ガラス素材を用いた。

CMS-ver2は、CMS-ver1と同様に、三段階の捕集部から構成されが、捕集部材にはポリプロピレン素材を採用した。

CMS-ver3は、「バブラー部」および「コールドトラップ部」の二つの捕集部から構成され、捕集部材にはポリプロピレン素材を採用した。

次に、開発したCMSの評価のため、PFCsの添加回収試験を行った。添加回収試験では、バブラー部の吸収液中に既知量のPFCs（各1 ng~100 ng）を添加後、約10時間以上大気を捕集した。また、

バブラー液として、CMS-ver1ではMilli-Q水350 mLを、CMS-ver2では、Milli-Q水350 mL + MeOH100 mLを、CMS-ver3ではMilli-Q水310 mL + MeOH40 mLを用いた。捕集終了後、各捕集部で捕集された水溶液を固相抽出方法（Oasis®WAX, 150 mg, 30 µm）を用いて抽出し、LC-MS/MSで測定し添加したPFCsの回収率を算出した。なお、固相抽出方法およびLC-MS/MS測定方法は、「4.（3）大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）」に準じた。

（3）大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）

上述した「（1）外洋海水試料分析方法の開発」「（2）大気試料低温捕集装置の開発」の検討により、大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）を完成させた。

（4）PFCsの環境挙動の解明

1）自然環境下におけるPFCsの分解・生成

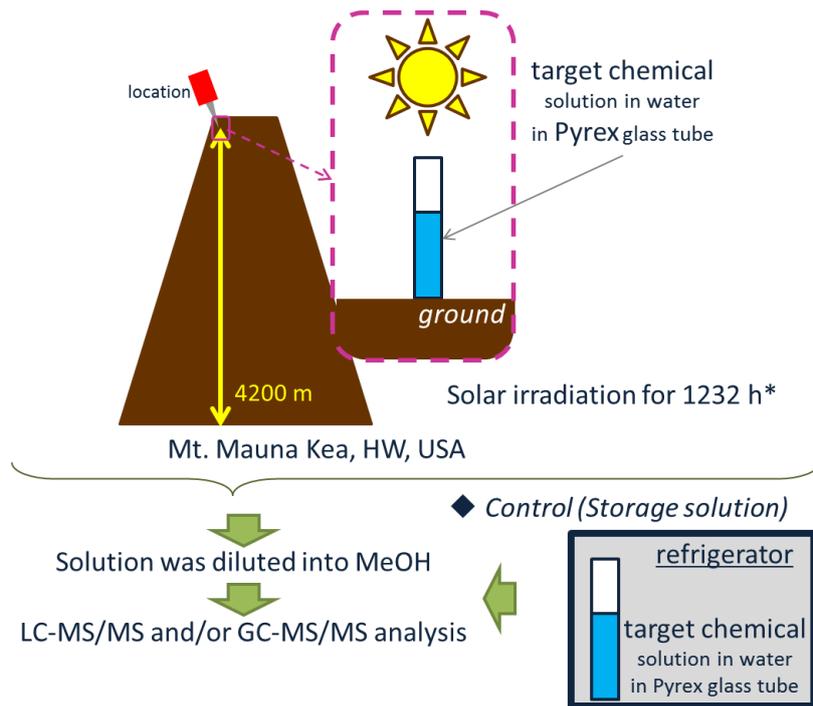
これまで、PFOSやPFOAはいかなる自然環境下で分解しないと考えられてきた。しかし、長距離輸送などPFCsの環境挙動を正しく理解するためには、実際の環境中での安定性を確認し、その現象を再現することが重要である。そこで、水溶液中でのPFOS関連物質の安定性を自然環境下で確認を行った。

a 高山の自然環境下におけるPFCs標準水溶液の安定性試験

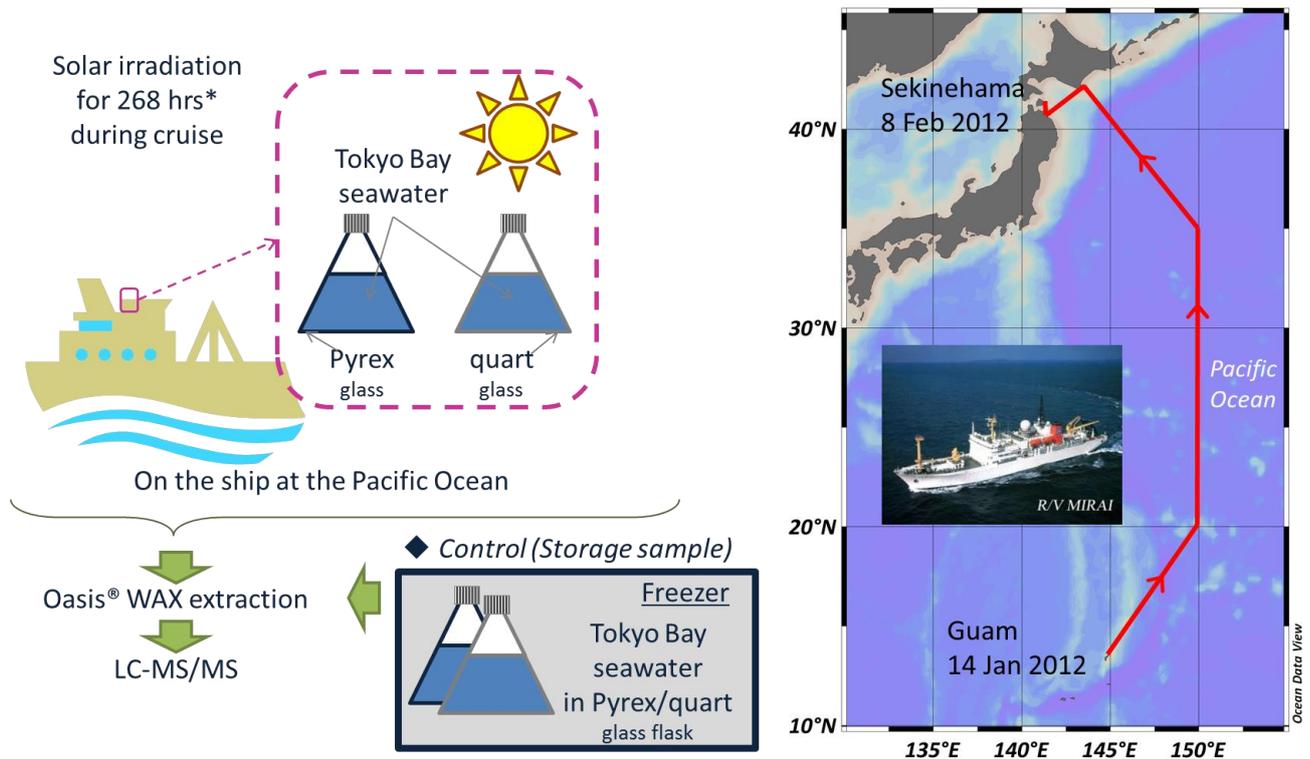
大陸からの汚染の影響が少なく、高山の強太陽光照射環境であるマウナケア山（ハワイ、USA）、標高4200 m地点の自然環境下で、PFOS関連化合物水溶液の分解の有無を確認した（図(2)-1）。試験試料は、各PFCs標準水溶液をPyrex製試験管に作成した。また比較試料（Control）として、同様の標準水溶液をPyrex製試験管作成し、分析まで-20 °Cの冷暗所に保存した。自然環境下での安定性試験終了後、各PFCs標準水溶液をMeOHで希釈し、LC-MS/MSで対象PFCsの濃度および副生成物の生成濃度を測定した。なお、LC-MS/MS測定方法は、「4.（3）大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）」に準じた。

b 外洋環境における東京湾海水中PFCs安定性試験

海水中のPFOS関連化合物について、外洋環境下での安定性試験を行った（図(2)-2）。試験試料は、東京湾で採取した海水を用いた。250 mLの海水試料をPyrex製および石英ガラス製の三角フラスコに採取し、この試料を太平洋（MR11-8航海中の船上）の外洋環境に曝露させ、PFCsの分解・副生成の有無を確認した。また、また比較試料（Control）として、同様の東京湾海水試料をPyrex製および石英ガラス製の三角フラスコに採取し、分析まで-20 °Cの冷暗所に保存した。外洋環境への曝露試験終了後、各東京湾海水試料は固相抽出方法（Oasis®WAX, 150 mg, 30 µm）で抽出し、LC-MS/MSでPFCsの濃度を測定した。なお、固相抽出方法およびLC-MS/MS測定方法は、「4.（3）大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書（SOP）」に準じた。



図(2)-1 高山の自然環境下における PFCs 標準水溶液の安定性確認試験

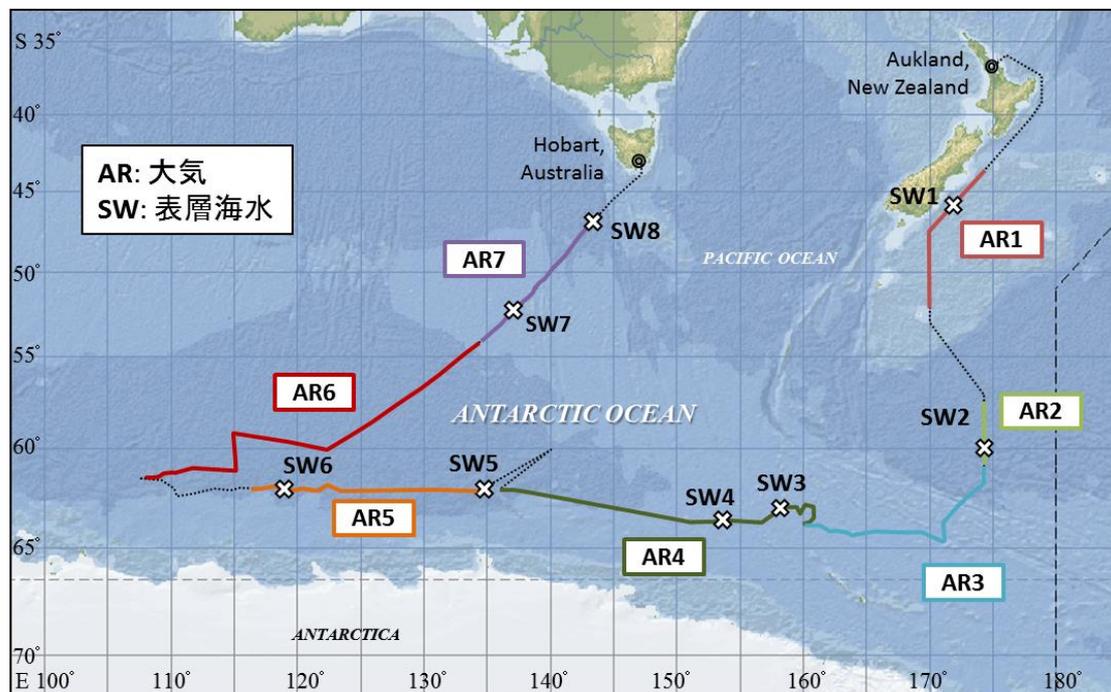


図(2)-2 外洋環境における東京湾海水中 PFCs の安定性試験

2) 外洋大気－外洋海水同時測定

本研究で開発した、外洋海水分析方法および大気試料低温捕集技術の開発により、大気試料・

海水試料の両者について全てのPFCsの超微量測定が世界で初めて可能になった。PFOS関連物質の全球動態を理解するため、開発した外洋海水分析方法および大気試料低温捕集装置を用いて、実際の調査航海で外洋海水および外洋大気の採取を行った。試料採取は、JAMSTEC「みらい」調査航海MR12-05において実施し、試料採取地点を図(2)-3に示す。



図(2)-3 MR12-05 航海における大気試料 (AR) ・海水試料 (SW) 採取地点

4. 結果及び考察

(1) 外洋海水試料分析方法の開発

外洋海洋試料中の極低濃度で存在する幅広いPFOS関連物質の分析を可能にするため、固相抽出カラムの使用本数や固相吸着剤の充填量を変えた4種類の固相抽出方法を行い、比較検討をした。

まず、一般的に用いられている固相吸着カラムOasis®WAX (150 mg, 30 µm) を使用して、Milli-Q水からの回収率を確認した。この方法では、Milli-Q水を用いた添加回収試験では、幅広いPFOS関連物質について十分な回収率があり、適用可能であることを確認している (図(2)-4 a)。

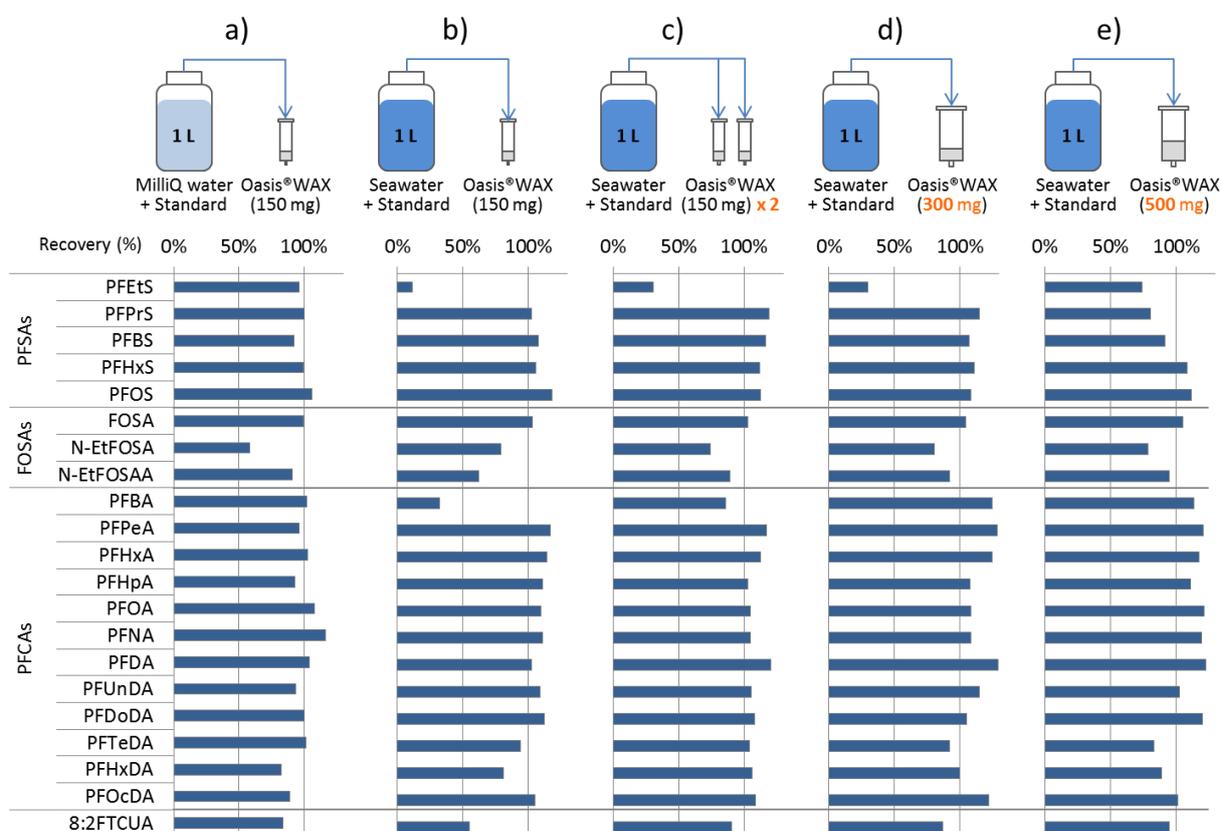
次に、同様の方法 (Oasis®WAX (150 mg, 30 µm)) で、海水試料からの添加回収試験を行った (図(2)-4 b)。その結果、PFOSやPFOAについては十分な添加回収率が得られているが、短鎖化合物であるPFEtSおよびPFBAの添加回収率はそれぞれ12%および32% (図(2)-4 b) で、海水試料の抽出に適さないことが分かった。この原因として、海水試料1 Lを抽出するには、固相吸着剤の充填量が150 mgでは不十分であることが考えられた。そこで、海水試料量あたりの吸着剤充填量を増やすため、海水試料1 Lの抽出にOasis®WAX (150 mg, 30 µm) 2本を使用し (図(2)-4 c)、Oasis®WAX (150 mg, 30 µm) 1本で抽出した場合 (図(2)-4 b) と比較した。その結果PFBAの回収率は85%に改善した。一方、PFEtSの回収率も改善したが、30%と低く海水試料の抽出に適用できなかった。また、1試料に対して、固相吸着カラムを2本使用する方法は、煩雑であり、その分コ

ンタミネーションする可能性も大きくなることから、充填量を増やした固相吸着カラム（吸着剤充填量は300 mgと500 mg）を特注し、検討を行った。

吸着剤充填量は300 mgの固相吸着カラムを用いた場合（図(2)- 4 d）、海水試料からの添加回収試験結果は、吸着剤充填量は150 mgのカートリッジを2本用いた回収率（図(2)- 4 c）と同程度で、PFEtSの回収は得られなかった。

一方、吸着剤充填量は500 mgの固相吸着カラムを用いると（図(2)- 4 e）、PFEtSやPFBAも含めた全ての対象化合物について、70%以上の添加回収率が得られた。

以上より、あらたに開発したOasis®WAX-Sea（500 mg, 30 μm）の固相吸着カラムを用いることで、これまで低回収率であったPFEtS、PFBA等の短鎖化合物についても海水試料から十分な回収が得られ、幅広いPFOS関連物質に適用可能な分析方法を確立することができた。



図(2)- 4 Milli-Q 水試料および海水試料からの PFOS 関連物質添加回収率

a) Oasis®WAX（150 mg, 30 μm）を用いた Milli-Q 水添加回収率、b) Oasis®WAX（150 mg, 30 μm）を用いた海水添加回収率、c) Oasis®WAX（150 mg, 30 μm）2本を用いた海水添加回収率、d) Oasis®WAX（300 mg, 30 μm）を用いた海水添加回収率、e) Oasis®WAX-Sea（500 mg, 30 μm）を用いた海水添加回収率

(2) 大気試料低温捕集装置の開発

外洋大気中に超微量で存在する PFCs の捕集を可能にするために、「大気試料低温捕集装置 (CMS:

Cryogenic Moisture Sampler)」の開発を行った。試作したCMS試作機(CMS-ver1、CMS-ver2、CMS-ver3)の装置概要を図(2)-5に示す。

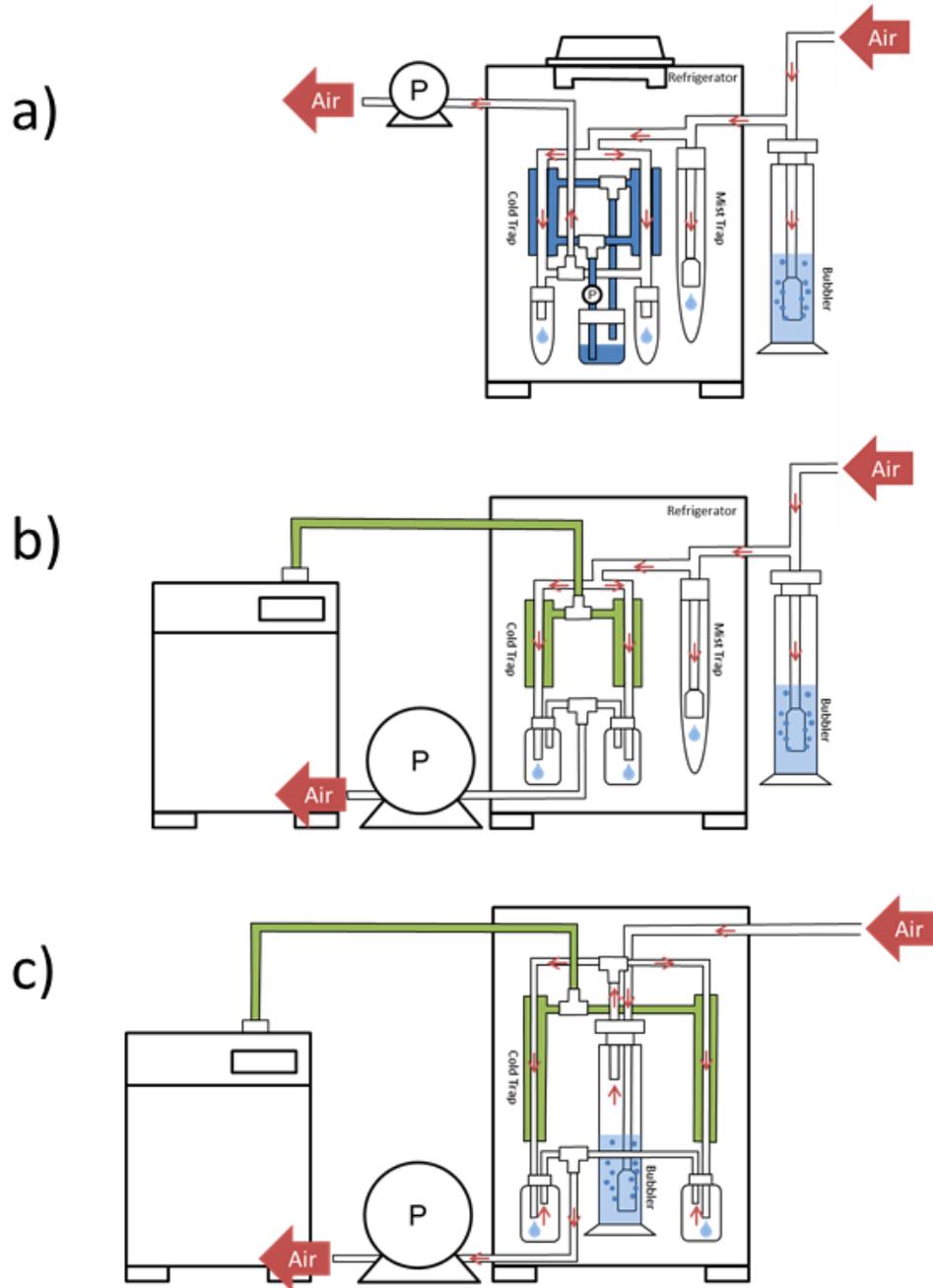
CMS開発にあたり、トラップの種類(バブラー部、ミストトラップ部、コールドトラップ部)、使用する部材の種類(ガラス、ポリプロピレン)およびバブラー液の種類(Milli-Q水、メタノール含有水)についても検討を行った。検討は、CMSからのPFOS関連物質の添加回収試験により評価を行った(図(2)-6)。添加回収試験は、CMSのバブラーに既知量のPFOS関連物質を添加し、一定時間サンプリングした後に各トラップに補足されているPFOS関連物質の量を分析することにより行った。

ガラス製の捕集部材およびバブラー液にMilli-Q水を用いたCMS-ver1の場合、PFBSやPFBAなどの短鎖化合物では50%以上の回収率が得られたものの、長鎖化合物になるほどCMSからの回収が不十分であった(図(2)-6a)。これは、PFOS関連物質のフッ素Fとガラスのケイ素Siの親和性により、ガラス内壁にPFOS関連物質が吸着し、回収が困難になっていることが原因と考えられた。

CMS-ver2では、捕集部材をポリプロピレン製、またバブラー液をメタノール含有水に変更し、CMS-ver1と同様の添加回収試験を行った(図(2)-6b)。その結果、CMS-ver1よりCMS-ver2の方がPFOSやPFOAも含め、短鎖から中鎖のPFOS関連物質の回収率が改善した。特に試料捕集部材としてガラスを用いると回収率減少が顕著であるため、プラスチック材料を用いたサンプラー開発が鍵となる事が判明した。一方、PFDoDAなどの長鎖化合物の回収が低かった。この低回収率の原因として、長鎖化合物はポリプロピレン製の捕集部材を用いてもトラップ部が多く内表面積が大きくなるにしたがい内壁に吸着しやすくなることが考えられた。

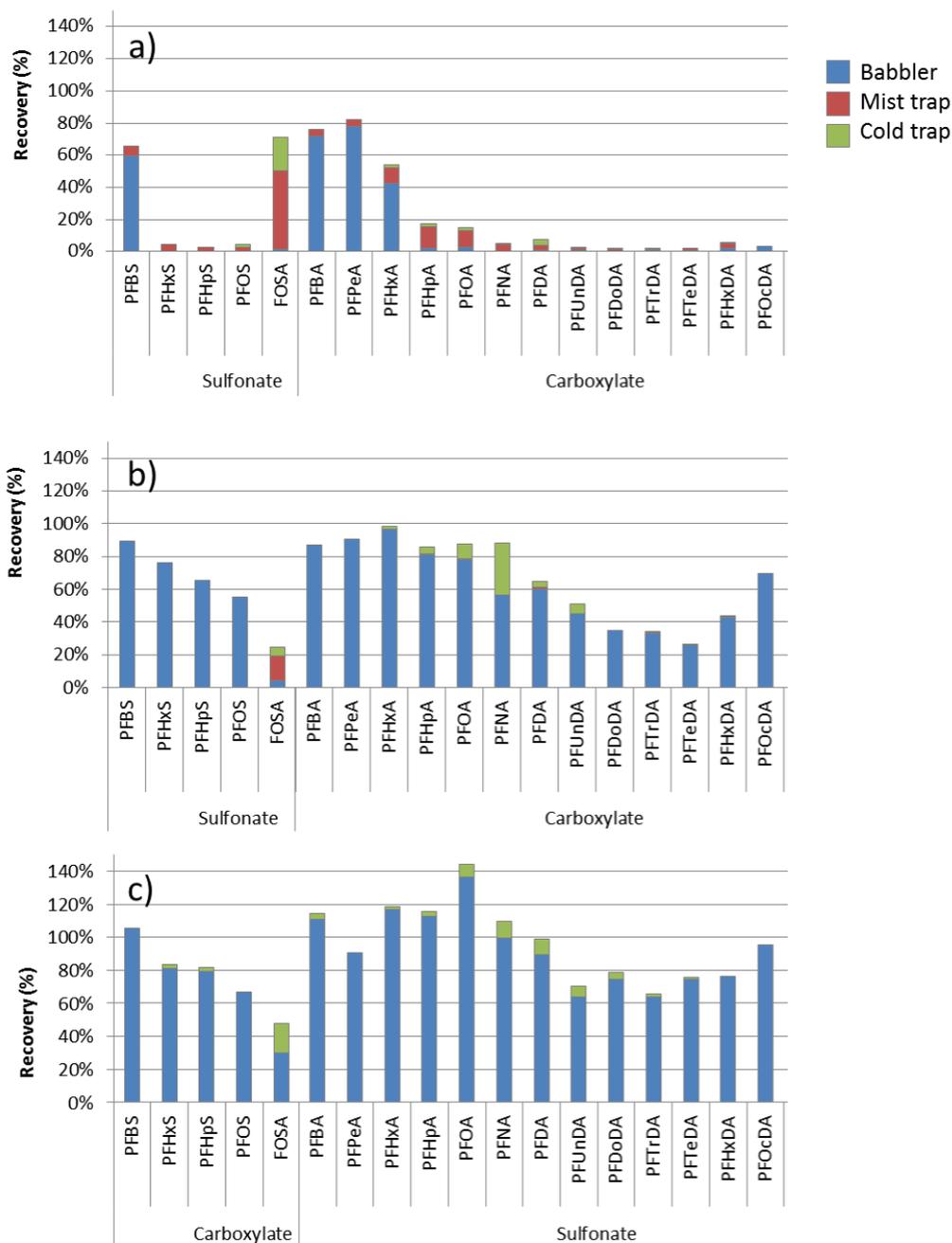
そこで、さらに内壁への吸着による影響を減らすため、CMS-ver3ではトラップの種類を変更することとした。具体的にはバブラー、ミストトラップ、コールドトラップの構成から、CMS-ver3ではバブラー・コールドトラップの2つのトラップのみの構成とし、試料捕集効果の低いミストトラップを除いてサンプラー内の表面積を減らす事で内壁への吸着現象を抑制することとした(図(2)-5)。

以上の検討により、PFCs捕集に最適なCMS必要条件として、捕集部の構成(バブラー部+コールドトラップ部)、捕集部の素材(ポリプロピレン素材)、バブラー液組成(メタノール水溶液)を最適化し、18種類のPFOS関連物質について十分な回収を得られ(図(2)-6c)、PFOS関連物質の大気捕集に使用可能なCMSを開発することができた。



図(2)-5 大気試料低温捕集装置

a) CMS-ver1、b) CMS-ver2、c) CMS-ver3



図(2)- 6 大気試料低温捕集装置 CMS からの PFOS 関連物質添加回収率

- a) ガラス製の捕集部材 (■Bubbler (Milli-Q water) + ■Mist trap + ■Cold trap) を装着したCMS-ver1、
 b) ポリプロピレン製の捕集部材 (■Bubbler (MeOH/Milli-Q water) + ■Mist trap + ■Cold trap) を装着したCMS-ver2、
 c) ポリプロピレン製の捕集部材 (■Bubbler (MeOH/Milli-Q water) + ■Cold trap) を装着したCMS-ver3

(3) 大気・海水試料中PFCs分析のための標準操作手順書 (SOP)

上述した「(1) 外洋海水試料分析方法の開発」「(2) 大気試料低温捕集装置の開発」の検討により、大気・海水試料中 PFCs 分析のための標準操作手順書 (SOP) を完成させた。

1) 概要

ペルフルオロ-*n*-オクタンスルホン酸 (PFOS: perfluorooctane sulfonate) およびペルフルオロ-*n*-オクタノ酸 (PFOA: perfluorooctanoate) に代表されるペルフルオロアルキル化合物 (PFASs: perfluoroalkyl substances) の大気および水試料採取方法および固相カラムを用いた前処理方法についての標準操作手順 (SOP) を示す。なお、機器分析には高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いるが、ISO 25101³⁾およびJIS K 0450-70-10⁴⁾に準じた方法を用いるため本SOPでは詳細を割愛する。

2) 分析対象物質

表(2)-1に分析対象のPFASsを示す。

表(2)-1 分析対象の PFASs

化合物名	略称
ペルフルオロ- <i>n</i> -ブタンスルホン酸	PFBS
ペルフルオロ- <i>n</i> -ヘキサンスルホン酸	PFHxS
ペルフルオロ- <i>n</i> -ヘプタンスルホン酸	PFHpS
ペルフルオロ- <i>n</i> -オクタンスルホン酸	PFOS
ペルフルオロ- <i>n</i> -デカンスルホン酸	PFDS
ペルフルオロ- <i>n</i> -オクタンスルホン酸アミド	FOSA
N-エチルペルフルオロ- <i>n</i> -オクタンスルホンアミド	N-EtFOSA
N-エチルペルフルオロ- <i>n</i> -オクタンスルホンアミド酢酸	N-EtFOSAA
ペルフルオロオクタンスルフィン酸	PFOSi
トリフルオロ酢酸	TFA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ブタン酸	PFBA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ペンタン酸	PFPeA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ヘキサン酸	PFHxA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ヘプタン酸	PFHpA
ペルフルオロ- <i>n</i> -オクタン酸	PFOA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ノナン酸	PFNA
ペルフルオロ- <i>n</i> -デカン酸	PFDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ウンデカン酸	PFUnDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ドデカン酸	PFDoDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -トリデカン酸	PFTTrDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -テトラデカン酸	PFTeDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -ヘキサデカン酸	PFHxDA
ペルフルオロ- <i>n</i> -オクタデカン酸	PFOcDA
8:2 フルオロテロマー不飽和酸	8:2FTUCA

3) 試薬

メタノールは残留農薬試験用5000（和光純薬）を、アンモニア水は25%の精密分析用（和光純薬）を用いる。酢酸、酢酸アンモニウムはいずれも和光純薬の試薬特級を用いる。精製水は、水道水を純水製造装置（Millipore Elix）で逆浸透、イオン交換処理をした後、さらに超純水製造装置（Millipore, Milli-Q gradient A10）で処理したMilli-Q水を使用する。なお、Milli-Q水は採水毎にPFASsのバックグラウンドレベルを確認する。

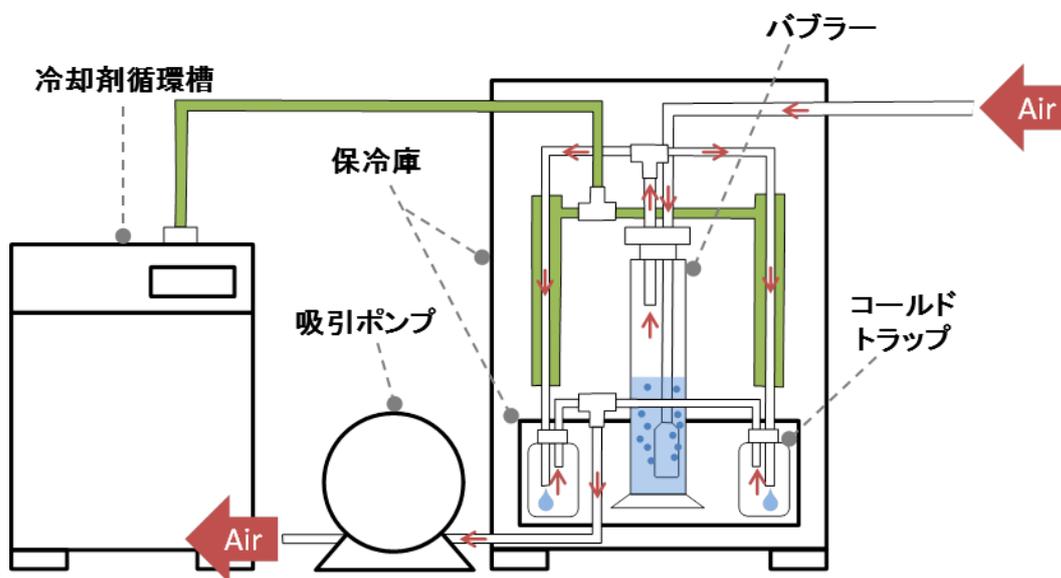
4) 大気試料

a 大気試料採取装置

大気試料中のPFASs捕集には、大気試料低温捕集装置（CMS: Cryogenic Moisture Sampler）を用いる。CMSは、吸引した大気を急速に冷却（ -6°C ～ -15°C ）することで大気中の水溶性成分を凝縮捕集するため、幅広い沸点を持つPFASsに対して適用可能な装置である。

CMSの概略図を図(2)- 7に示す。CMSは二つの捕集部から構成される。第一段階はバブラー部、第二段階はコールドトラップ部である。まず、バブラー部では吸引した大気をバブラー中でバブリングさせ、大気中の水溶性PFASsを捕集し、バブラーを通過するより揮発性の高いPFASsはコールドトラップで捕集する。

なお、バブラー部およびコールドトラップ部などの試料捕集部に用いる部材は、ポリプロピレンを用いる。部材にガラスを用いた場合、PFASsのフッ素とガラスのケイ素との親和性によりガラス内壁に固着し、回収率が低下し分析が困難になるためである。



図(2)- 7 大気試料低温捕集装置（CMS: Cryogenic Moisture Sampler）の構成

b 大気試料採取

大気捕集開始前に、50%エチレングリコールに投入した冷却剤循環装置により、CMSを -6°C に冷却する。バブラー容器にバブラー液として40 mL MeOHおよびMilli-Q水310 mLを入れる。大気捕集流量は20 L/minとする。大気捕集開始直後は、バブラー液が突沸する場合があるので注意する。大

気捕集中、バブラー液量が300 mL以下に減少した場合は、一旦吸引ポンプ停止し、Milli-Q水を加え350 mLに調整後、再度吸引を開始する。

大気捕集後、バブラーおよびコールドトラップで捕集された水溶液はそれぞれ、ポリプロピレン製ねじふた瓶の容器に移し、分析試料とする。なお、ポリプロピレン製ねじふたは、汚染を防ぐために四ふっ化エチレン樹脂製などのパッキンは用いない。

バブラー容器内の液は、容量500 mLのポリプロピレン容器 (A) に移す。バブラー容器の内壁は、MeOH 5 mL×2回洗浄し、この洗液を容器 (A) に移す。大気捕集口からバブラー入り口までのラインの内壁も、MeOH 5 mL～10 mL程度で洗浄し、この洗液を容器 (A) に移す。

コールドトラップ内の液は、容量100～500 mLのポリプロピレン容器 (B) に移す。コールドトラップの内壁は、MeOH 5 mLで洗浄し、この洗液を容器 (B) に移す。バブラー出口からコールドトラップ入り口までのラインの内壁も、MeOH 5 mL～10 mL程度で洗浄し、この洗液を容器 (B) に移す。

試料採取の際、

試料採取日時（捕集開始日時・捕集終了日時）、試料採取場所（緯度・経度等）、捕集流量、積算流量、冷却温度、天候、採取者等の項目を記録する。

c 試料の取り扱い

抽出は試料採取後、直ちに行う。直ちに行えない場合には、-20 °Cの冷暗所に保存し、できるだけ早く試験する。

試料の量は、試料をいれた容器の質量から試料容器の質量を差し引いて求めるか、又は試料を採取したときに試料容器の水面の位置に印をつけておき、試験終了時に印のところまで水をいれてその水の体積を試料量とする。

5) 水試料

a 水試料採取

試料容器は、容量1000 mLのポリプロピレン製ねじふた瓶を用いる。ポリプロピレン製ねじふたは、汚染を防ぐために四ふっ化エチレン樹脂製などのパッキンは用いない。

なお、試料容器は使用时及び保存中に試料を汚染したり、測定対象物質が吸着したりしない材質を用いる。ふっ素樹脂・エラストマー・四フッ化エチレンなどはすべて汚染の可能性があるため使用しない。ガラス製採取器は測定対象の吸着の可能性があるので使用を避ける。

また、採取した試料は全量用いることから、採取容器はあらかじめ必要容量の容器を準備する。

試料採取に用いる機材は、ふっ素樹脂・ゴム由来の汚染を事前に確認し、汚染の影響がないものを用いる。

試料採取の際、

試料採取日時、試料採取場所（緯度・経度等）、試料採取方法（バケツ採水・CTD採水等）、採水深度、試料の種類（海水・河川水等）、水温、天候、採取者等の項目を記録する。

b 試料の取り扱い

抽出は試料採取後、直ちに行う。直ちに行えない場合には、-20 °Cの冷暗所に保存し、できるだけ早く試験する。

試料の量は、試料をいれた容器の質量から試料容器の質量を差し引いて求めるか、又は試料を採取したときに試料容器の水面の位置に印をつけておき、試験終了時に印のところまで水をいれてその水の体積を試料量とする。

6) 試料の前処理

a 試料の前処理の概要

試料の前処理は、内標準物質として¹³C標識化したPFASsを加え、固相カラムを用い、減圧法で通水して測定対象物質を吸着させた後、洗浄液で洗浄を行う。その後、溶出溶媒で測定対象物質を溶出させ、濃縮して一定量とする。試料採取及び前処理に使用される市販試薬・器具の品質は必ずしも一定ではないため、試薬・器具は、試薬のロット、一連の前処理操作ごとに空試験、回収率及び再現性を確認する必要がある。

なお、大気試料も最終的に水試料として捕集されるため、大気試料も水試料も固相抽出カラムを用いた前処理を行う。

b 操作

i 大気試料

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX (150 mg, 30 µm) を使用した。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMili-Q水の順でそれぞれ4 mLを1滴/1秒の速度で通液する。コンディショニングした固相抽出カラムに、試料1 Lを1滴/1秒の速度で通液する。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液 (pH4) 4 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除く。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたりザーバーの内壁を、MeOHで洗浄する。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ4 mLのMeOH抽出液を得る。続けて4 mLの0.1% NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させる。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とする。

ii 海水試料

海水試料は、酢酸を加えpH3に調整後、既知量の内標準物質 (各1 ng) を添加する。

固相抽出カラムには、Waters製のOasis®WAX-Sea (500 mg, 30 µm) を使用する。なお、Oasis®WAX-Sea (500 mg, 30 µm, Waters) は、市販品がないため特注品である。固相抽出カラムのコンディショニングのため、0.1% NH₄OH/MeOH、MeOHおよびMili-Q水の順でそれぞれ10 mLを1滴/1秒の速度で通液する。コンディショニングした固相抽出カラムに、試料1 Lを1滴/1秒の速度で通液する。Milli-Q水10 mLおよび酢酸緩衝液 (pH4) 10 mLで固相抽出カラムを洗浄後、固相抽出カラムを2分間遠心分離し、固相抽出カラム内の水を取り除く。その後、試料が入っていた試料容器および抽出に用いたりザーバーの内壁を、MeOHで洗浄する。このMeOH洗液を固相抽出カラムに通液し、分析対象成分の一部を溶出させ10 mLのMeOH抽出液を得る。続けて10 mLの0.1%

NH₄OH/MeOHを通液し、残りの分析対象成分を溶出させる。MeOH抽出液および0.1% NH₄OH/MeOH抽出液は、それぞれ窒素吹きつけで1 mLまで濃縮し、機器分析試料とする。

7) 機器分析

a 操作

機器分析には、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法を用い、JIS K 0450-70-10に準ずる。概要としては、測定用溶液の一定量を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に導入し、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) ネガティブモードを用いて測定対象物質をイオン化し、選択反応検出法 (SRM) を用いて測定し、検量線法によって定量する方法である。高速液体クロマトグラフでの分離には、異なる分離性能を有する分離カラムを併用し、定量値の精度を向上させる。

1種類目の分離カラムには、本カラムにBetasil C18カラム (2.1 mm i.d.×50 mm length, 5 μm: Thermo Hypersil-Keystone, Bellefonte, PA) を、ガードカラムにZorbax XDB-C8カラム (2.1 mm i.d.×12.5 mm, 5 μm: Agilent Technologies) を用いる。移動相は、2 mM酢酸アンモニウム水溶液/メタノール (9:1 v/v) とメタノールを用い、初期状態はメタノール10%、流量300 μL/minとする。グラジエントは測定開始10分後にメタノール100%まで上げ、14分まで保持した後、20分までに初期状態に戻す。

2種類目の分離カラムには、本カラムにJJ-50-2Dカラム (2.0 mm i.d. × 150 mm, 5 μm; Shodex) を、ガードカラムにOPTI-GUARD-1mm DVB (1 mm i.d.; Optimize Technologies) を用いる。移動相には、50 mM酢酸アンモニウム水溶液 (アンモニウム水でpH9に調整) /メタノール (2:8 v/v) を用いる。流量は300 μL/minとし、イソクラティックで35分間測定する。

どちらの分離カラムを用いる場合も、LC-MS/MSへの試料導入量は10 μLとする。

質量分析計での各測定物質のモニターイオンを表(2)- 2に示す。

分析試料中の測定物質を同定する場合は、標準物質で同定した保持時間に相当するピークの同定を行う。分析試料と標準液の測定対象物質との保持時間の差は1%以内とする。また、各測定物質に対応する二つのプロダクトイオンの指示値の比を求め、標準液中のプロダクトイオンの指示値の比と±25 %以内で一致することを確認する。

その他の詳細は、ISO 25101 ³⁾およびJIS K 0450-70-10 ⁴⁾を参照の事。

表(2)-2 ペルフルオロアルキル酸のプリカーサーイオン及びプロダクトイオン

略称	質量電荷比(m/z)		
	プリカーサーイオン M_1	プロダクトイオン 1 M_2	プロダクトイオン 2 M_3
PFBS	299	80	99
PFH _x S	399	80	99
PFHpS	449	80	99
PFOS	499	80	99
PFDS	599	80	99
FOSA	498	78	169
N-EtFOSA	526	169	—
N-EtFOSAA	584	419	—
PFBA	213	169	—
PFPeA	263	219	—
PFH _x A	313	269	119
PFHpA	363	319	169
PFOA	413	369	169
PFNA	463	419	219
PFDA	513	469	219
PFUnDA	563	519	269
PFDoDA	613	569	269
PFT _r DA	663	619	269
PFT _e DA	713	669	369
PFH _x DA	813	769	369
PFOcDA	913	869	369
8:2FTUCA	457	393	—
¹⁸ O ₂ -PFH _x S	403	84	103
¹³ C ₄ -PFOS	503	80	99
¹³ C ₈ -PFOS	507	80	99
¹³ C ₂ -PFBA	217	172	—
¹³ C ₂ -PFH _x A	315	270	119
¹³ C ₄ -PFOA	417	372	169
¹³ C ₈ -PFOA	421	376	172
¹³ C ₅ -PFNA	468	423	219
¹³ C ₂ -PFDA	515	470	219
¹³ C ₂ -PFUnDA	565	520	269
¹³ C ₂ -PFDoDA	615	570	269

b 検量線

試料の定量は、外部標準法を用いる。検量線には、2, 10, 50, 200, 1000, 5000, 20000 pg/mLの混合標準を用いる。混合標準液をLC-MS/MSに2度ずつ導入し、検量線を作成する。試料測定時には、検量線のずれを確認するため、10インジェクション毎に既定濃度の混合標準溶液を測定し、検量線とのレスポンスを比較する。20%以上の検量線から外れた場合は、再度検量線を作成する。

その他の詳細は、ISO 25101³⁾およびJIS K 0450-70-10⁴⁾を参照の事。

c 精度管理 (QAQC; quality assurance and quality control)

全ての分析器具はブランク確認を行ってから使用する。市販されている高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計自体に有意な機器由来の汚染が認められており、部材として使用されてい

るふっ素樹脂・エラストマー・四ふっ化エチレン樹脂・ふっ素系ポリマーオイルなどは全て汚染の可能性があるので必要に応じてステンレス・PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）など、汚染のないことを確認した部材に交換する。また、HPLCバイアル、チューブ、溶媒フィルター、バルブシール、デガッサーなどの機材についても汚染の確認が必要である。

検量線作成や試料測定を行う際には、事前にメタノールを3回から5回分析し機器ブランクを確認する。

空試験及び添加回収試験を、抽出セット（～8サンプル）毎に行う。水試料における添加回収試験は分析対象化合物の標準品を添加したMilli-Q水を、実際の試料と同様の操作手順で抽出を行う。また、添加回収率による試料濃度の補正は行わない。添加回収試験による回収率が70～125%であることを確認する。回収率がこの範囲から外れる場合は、再試験を行う。

試験試料には、既知量の内標準物質を添加する。内標準物質の回収率が70～125%であることを確認する。回収率がこの範囲から外れる場合は、再試験を行う。

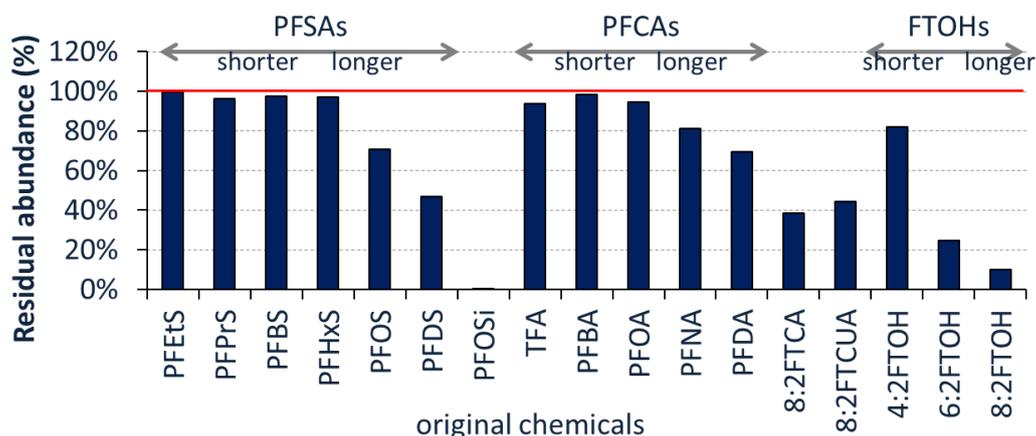
その他の詳細は、ISO 25101³⁾およびJIS K 0450-70-10⁴⁾を参照の事。

（４） PFCsの環境挙動の解明

1) 自然環境下におけるPFCsの分解・生成

a 高山の自然環境下におけるPFCs標準水溶液の安定性試験

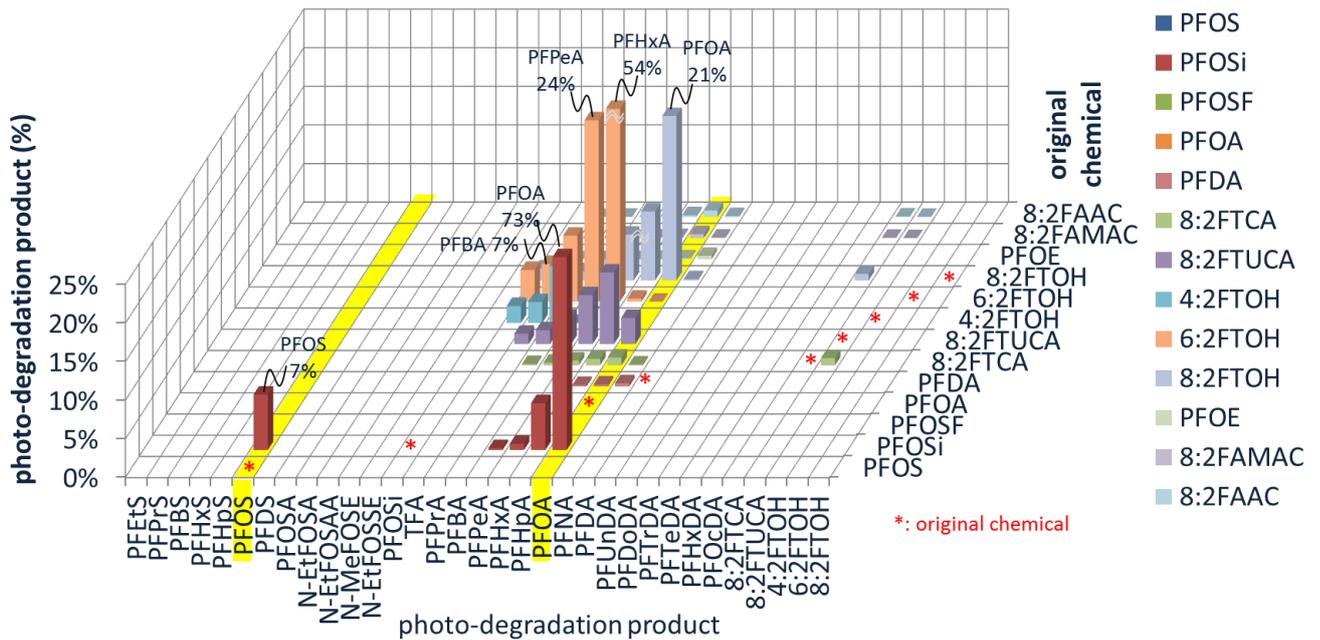
PFCs標準水溶液をマウナケア山（ハワイ、USA）の自然環境に曝露させた後の、各PFCsの残存率を算出した（図(2)- 8）。その結果、分解しやすいテロマーアルコール類だけでなく、いかなる自然環境下でも分解しないと考えられてきたPFOS自体も、高山の強太陽光照射環境において、分解されていることが世界で初めて明らかになった。



図(2)- 8 マウナケア山自然環境に曝露させた水溶液中の PFCs 残存率

次に、自然環境下での分解生成物について解析した結果を図(2)- 9に示す。x軸は分解生成物を、y軸は親化合物を、z軸は分解産物の生成割合を示す。その結果、長鎖カルボン酸やPFOS前駆体からPFOSとPFOAを含む様々な分解産物が生成しており、PFOS関連物質の環境動態解明には、全ての関連物質の一斉分析と包括的な解析が必要不可欠であることも判明した。

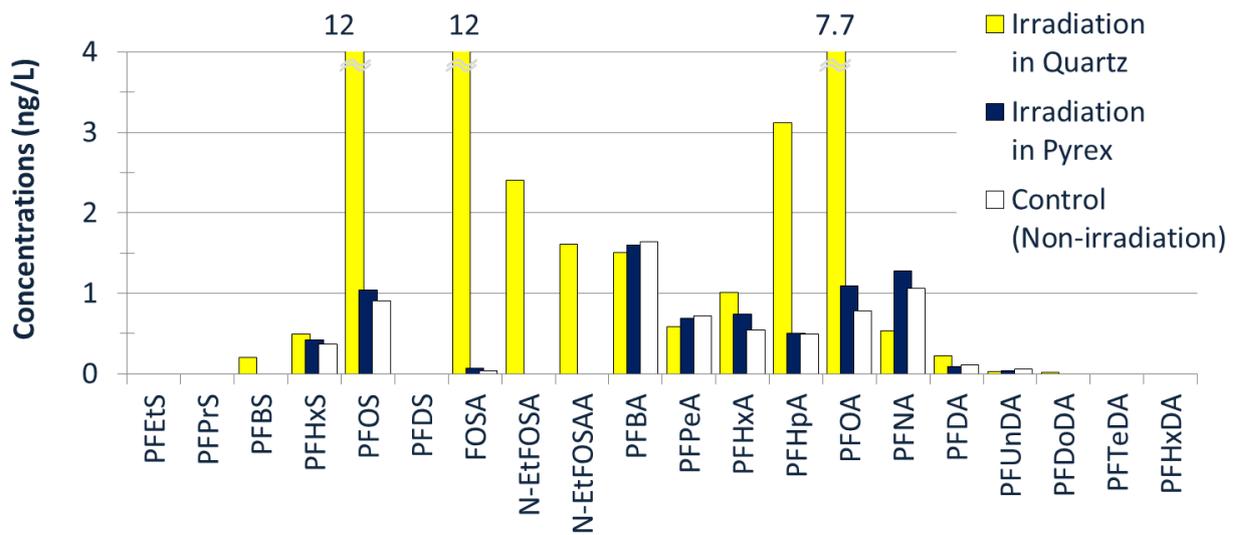
以上より、いかなる環境下でも分解しないと考えられてきたPFOS自身が自然環境下で分解し、さらに様々な分解産物が生成することを明らかにした。これらの成果はPOPs条約など、国際的化学品規制の見直しやPFOS関連物質を正しく産業界で使用するための指針作りにも役立つと考えられる。現行の国内外化学品規制はPFOSが自然環境中で分解されないことを前提に進められており、国際条約の見直しや化学品規制の修正にも大きく役立つ研究成果を得ることができた。また、本研究成果は、これまで自然環境下での分解を考慮していない様々なモデル研究の再考のため、国際データベースへ提供された。



図(2)-9 マウナケア山自然環境に曝露させた水溶液中 PFCs からの副生成物の生成割合

b 外洋環境における東京湾海水中PFCs安定性試験

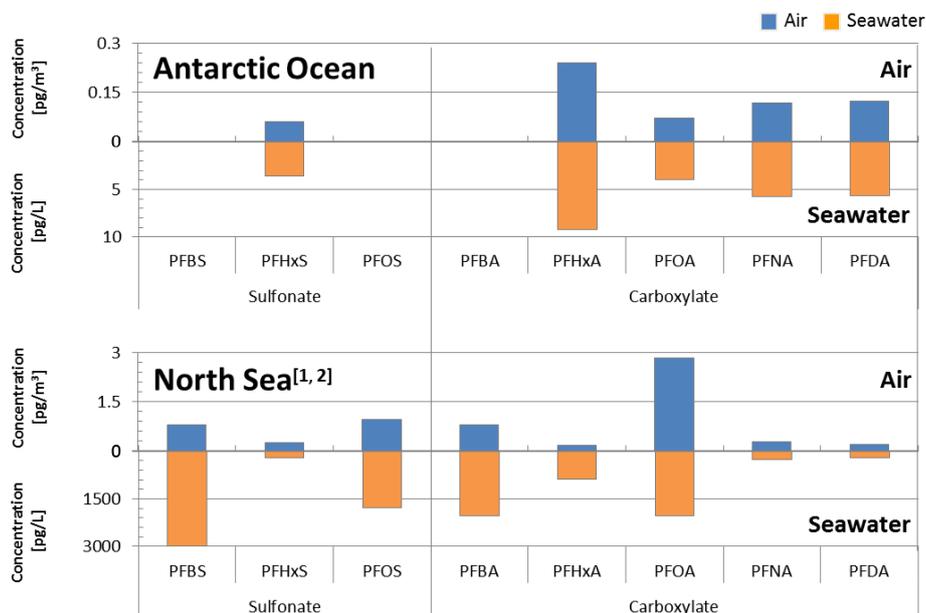
太平洋の外洋環境に曝露させた東京湾海水（Pyrexフラスコ：■、石英フラスコ：■）と-20℃の冷暗所で保存した東京湾海水（コントロール：□）の濃度を比較した（図(2)-10）。その結果、コントロール海水（□）と、Pyrexフラスコ中で外洋環境に曝露させた海水（■）濃度は同程度であった。一方、石英フラスコ中で外洋環境に曝露させた海水（■）は、コントロール海水（□）に比べ、PFOS、FOSA、N-EtFOSA、N-EtFOSAA、PFHpAおよびPFOAについて濃度が増加していた。これより、東京湾海水には、PFOS、FOSA、N-EtFOSA、N-EtFOSAA、PFHpAおよびPFOAの前駆体となる化学物質が存在していると考えられる。また、Pyrexガラスを通過しない紫外線B波（UV-B）が、PFCsの分解・生成に大きく寄与していることと考えられた。



図(2)- 10 外洋環境に曝露させた東京湾海水および冷暗所保存の東京湾海水中 PFCs 濃度

2) 外洋大気－外洋海水同時測定

本研究で開発した、外洋海水分析方法および大気試料低温捕集技術の開発により、大気試料・海水試料の両者について全てのPFCsの超微量測定が世界で初めて可能になった。PFOS関連物質の全球動態を理解するため、開発した外洋海水分析方法および大気試料低温捕集装置を用いて、実際の調査航海で外洋海水および外洋大気の採取を行った。



図(2)- 11 南極海（MR12-05 航海）および北海^{5), 6)}の大気および海水濃度比較

その結果、本研究で採取・分析した南極海試料を文献の北海の試料^{5), 6)}と比較すると、表層水は300倍も低濃度なのに対し、大気は10倍低濃度であった（図(2)- 11）。このことから、北半球（北

海)では汚染された大気から海水へのPFCsフラックスが大きいものに対して、南極海では逆に海水から大気へのPFCsフラックスが大きいことが推測された。

以上より、サブテーマ(1)および(2)の研究成果により「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」では北極・南極も含む外洋海水中のPFCs三次元分布を全球的に明らかにすることに成功した。一方、大気汚染についてはPFOS類の揮発性前駆体の大気経路長距離輸送仮説が危険予測に使われているが、実はこれを支持する実測データはほとんど存在しない。従来使用されてきた大気サンプラーはガラスへの特異的吸着によりPFCs測定には不適であり、外洋大気中PFCsの超微量測定は非常に困難であったが、[5B-1106]で開発された新技術・大気試料低温採取装置(CMS)により、世界で初めて南極海大気中の超微量PFCs測定(0.002 pg/m³)を達成した。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PFOSやPFOAの代替物質として、短鎖化合物であるPFBA等の環境中への放出量が増えることが予想される。そのため、今後これら短鎖化合物の高精度分析技術は必須となる。本研究では、外洋海洋試料中の極低濃度で存在する幅広いPFOS関連物質の分析を可能にする、高精度な分析方法(Oasis®WAX-Seaを用いた固相抽出方法)を確立した。

また、本研究で開発した低温試料捕集装置(CMS)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中のモニタリングデータを蓄積し、これまで構築している外洋海水中三次元モデルを組み合わせることにより、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る。以上の環境分析化学技術(Oasis®WAX-Sea、CMS)を標準操作手順書(SOP)として完成し、今後環境科学の新しい研究ツールとして利用されることが期待される。

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ロマー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始まったが、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。

(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。

<行政が活用することが見込まれる成果>

化学物質による環境問題に適切な対策を打ち出すためには、環境負荷量の把握や地球環境動態を解明することが必須である。すなわち、化学物質による環境汚染の拡大を未然に防止するために、高感度かつ高精度で検出可能な分析技術を発展させ、汚染を早期検出することが求められる。特に、極微量物質の測定においては、誤った測定値はいたずらに社会不安を高め、また誤った対策の実施にもつながることから、信頼性が確保された環境中の有害化学物質濃度分析データの蓄積が極めて重要となる。

本研究で開発した残留性有機フッ素化合物の高感度分析技術は、外洋深層海水から極域の大気試料にまで適用できることから、PFCsの長距離輸送等、環境動態を明らかにするためには必要不可欠である。また、本技術は、外洋環境などのトレースレベルの環境試料はもちろんであるが、外洋環境よりも数千倍高濃度でPFCsが検出される河川水などの表層水や沿岸海水、大気試料の測定にも適用可能である。

PFCsの中でも、特にPFOSは国内外でその製造・使用が制限されている。国内外で正しく規制が実施されているか、また代替物質中の不純物質や環境内構造変換によるPFOSの生成による二次汚染の有無など評価するためにも、高精度で信頼性の高い分析技術は必須である。本研究で開発した技術は、国内の産業界の排出実態の把握、適切な環境対策の実施や政策の有効性評価等を実施するための、必要不可欠な分析方法として利用されることが期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI, G. PETRICK and K. KANNAN: Chemosphere, 90, 5, 1686-1692, (2013)
“The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals”
- 2) S. TANIYASU, K. KANNAN, Q WU, K.Y. KWOK, L.W.Y. YEUNG, P.K.S. LAM, B. CHITTIM, T. KIDA, T. TAKASUGA, Y. TSUCHIYA and N. YAMASHITA: Analytica Chimica Acta, 770, 3, 111-120 (2013)

“Interlaboratory trials for analysis of PFOS and PFOA in water samples: performance and recommendations”

- 3) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, H.B. MOON, K.Y. KWOK, P.K.S. LAM, Y. HORII, G. PETRICK and K. KANNAN: Environ. Int., 55, 25-32 (2013)

“Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances?”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) P.K.S Lam and L. Bommanna edited: Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals, CRC press, 593-628 (2011)
“Chapter 26 Global distribution of PFOS and related chemicals (authors: N. Yamashita, L.W.Y. Yeung, S. Taniyasu, K.Y. Kwok, G. Petrick, T. Gamo, K.S. Guruge, P.K.S Lam, L. Bommanna)”
- 2) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版（2013）
- 3) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、99 -124 (2013)
「第4章 放射性同位体の環境分析への応用（執筆担当：山田正俊）」
- 4) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、169-194 (2013)
「第7章 安定同位体の海洋科学への応用（執筆担当：蒲生俊敬・中山典子・天川裕史）」
- 5) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第8章 同位体の人工有機化合物への応用（執筆担当：山下信義・堀井勇一）」
- 6) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第9章 同位体の製品分析への応用（執筆担当：谷保佐知、山下信義）」
- 7) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第14章 ダイオキシン・環境ホルモン研究に使用される同位体（執筆担当：山下信義）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI and K. KANNAN: 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2011), Brussels, Belgium, 2011
“A novel finding of photodegradation of “persistent” perfluorinated compounds on snow surface”
- 2) N. YAMASHITA, S. TANIYASU, E. YAMAZAKI, G. PETRICK, S.B. DETLEF and K. KANNAN: Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2011), Brussels, Belgium, 2011
““The earthquake 3.11”A preliminary report on the disturbance of hazardous environmental chemicals in coastal regions of Japan after m 9.0 earthquake, tsunami and fire”
- 3) 山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、KWOK Y. Karen、村野健太郎：第52回大気環境学会年会（2011）
「陸域から海洋への人工フッ素化合物輸送過程の研究」 **優秀ポスター発表賞受賞**
- 4) 谷保佐知、山崎絵理子、山下信義、KANNAN K.: 環境ホルモン学会第14回研究発表会（2011）
「自然環境下でのPFOS関連物質光分解反応の解析／PHOTODEGRADATION OF "PERSISTENT" PERFLUORINATED COMPOUNDS UNDER THE NATURAL ENVIRONMENT」
- 5) 山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、KWOK Y. Karen、梅原修介、村野健太郎、蒲生俊敬：環

- 境ホルモン学会第14回研究発表会（2011）
「ヒマラヤ氷河・日本海溝・太平洋外洋域にわたるPFOS関連物質の空間推移」
- 6) 谷保佐知: 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講演会（2012）
「PFOS類の自然環境中光分解反応の発見／A novel finding of photodegradation of "persistent" perfluoro chemicals in the environment」
- 7) 山崎絵理子、梅原秀介、村野健太郎、山下信義: 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講演会（2012）
「ヒマラヤ氷河から日本海溝、太平洋外洋域まで、高低差14,000m、水平距離4,500kmにわたるPFCs多成分微量分析による空間変動の解析／Spatial distribution of PFOS related chemicals from the Himalayas to the Pacific Ocean, through the Japan Trench」
- 8) 谷保佐知、山下信義、山崎絵里子、PETRICK G.、TANHUA T.、蒲生俊敬: 白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望（2012）
「PFOS関連化合物の精密環境分析が海洋化学研究に果たす役割」
- 9) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, G. PETRICK, T. GAMO, P.K.S. LAM and K. KANNAN: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012（招待講演）
“PFOS and related chemicals as novel research tools for global oceanic study including the Japan/East Sea”
- 10) 谷保佐知、山崎絵理子、K. KANNAN、G. PETRICK、山下信義: 日本分析化学会第72回分析化学討論会（2012）
「精密環境分析を可能にするための国内外精度管理研究 - ISO25101 (PFOS/PFOA)とJIS K0450-70-10を例にして」
- 11) 山崎絵理子、谷保佐知、G. PETRICK、K. KANNAN、村野健太郎、蒲生俊敬、山下信義: 日本分析化学会第72回分析化学討論会（2012）
「ヒマラヤ氷河、ガンジス川、日本海溝、太平洋深海まで 高低差14000 m、水平距離12000 kmにわたるPFOS類の地球規模空間変動測定技術の開発」
- 12) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI, G. PETRICK, K.Y. KWOK and K. KANNAN: 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
“The environmental alteration of perfluoroalkyl substances by photochemical reaction”
- 13) E. YAMAZAKI, N. YAMASHITA, S. TANIYASU, G. PETRICK, T. TANHUA, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
“Accidental input of perfluoroalkyl substances from land to ocean by the disaster of tsunami, EQ3.11, Japan”
- 14) N. YAMASHITA, S. UMEHARA, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, T. TANHUA, G. PETRICK, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
“Perfluoroalkyl substances in the Mediterranean Sea - In comparison with global ocean study”

- 15) 梅原秀介、山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、村野健太郎、蒲生俊敬: 第53回大気環境学会年会, 横浜 (2012)
「低温捕集型大気サンプラーを用いた海洋調査法の開発」
- 16) S. TANIYASU: the 3rd International Conference on Pollution Ecology (3rd ICPE), Tianjin, China, 2012 (Keynote lecture, 招待講演)
“Newly established standard methods for environmental measurement of PFOS and related chemicals- uncertainties and reliability of analytical method”
- 17) 山崎絵理子: 環境研究総合推進費「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」国際セミナー, 東京大学大気海洋研究所 (2013)
「日本海及び周辺海域のPFOS関連物質汚染の歴史的推移について」
- 18) 山下信義、山崎絵理子、谷保佐知、宮崎章、木村明、田尾博明: 化学物質のモニタリング手法とその応用－残留性有機汚染物質を例に－ (2013)
「東日本大震災巨大津波による陸起源有害化学物質の海洋負荷について」
- 19) 山崎絵理子、谷保佐知、山下信義: 2013年度日本海洋学会春季大会、日本海洋学会シンポジウム 日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化: その驚くべき実態に迫る! (2013)
「日本海及び周辺海域のPFOS関連物質汚染の歴史的推移について」
- 20) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, T. ENOMOTO and K. KANNAN: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013.8
“Application of Cryogenic Moisture Sampler and recent technologies in the analysis of perfluoro alkyl substances”
- 21) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, N. HANARI, Y. HORII, K. KANNAN and J FALANDYSZ: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013.8
“Environmental degradation of perfluorocalboxylic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFSAs) - Are these real persistent organic pollutants? -”
- 22) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, N. HANARI, Y. HORII, K. KANNAN and J FALANDYSZ: Element Cycle In The Environment Bioaccumulation - Toxicity - Prevention, Warsaw, Poland, 2013.9
“A study on photodegradation of perfluoro calboxylic acids and perfluoro sulfonic acids in the ambient environment”
- 23) 谷保佐知: 第11回環境研究シンポジウム、東京 (2013.11)
「残留性有機フッ素化合物の日本海及び周辺海域における歴史的推移」
- 24) H. GE, T. ZHANG, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, M. HATA, M. FURUUCHI and N. YAMASHITA: International Conference of PM2.5 & Energy Security 2014, Kyoto, Japan, 2014.3
“Development of particle sampler for emerging pops, PFOS and related chemicals”
- 25) 山崎絵理子、谷保佐知、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬、宮澤泰正、熊本雄一郎: 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、東京 (2014.3)

「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」

- 26) 谷保佐知、山崎絵理子、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬: 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、東京 (2014.3)

「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」

- 27) 谷保佐知: 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」、東京 (2014.3)

「PFOS関連物質の外洋汚染全球マップ - 北極海および南極海を中心に -」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 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講演会 (2012年2月27日、産業技術総合研究所西事業所第2会議室、出席者34名)
- 2) 「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」国際セミナー (2013年2月19日、東京大学大気海洋研究所 講義室1、参加研究者11名)
- 3) 日本海洋学会シンポジウム「日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化：その驚くべき実態に迫る！」 (2013年3月25日、東京海洋大学品川キャンパス 32番教室、参加研究者約50名)
- 4) 日本海：小さな海の大きな恵み (2013年7月15日、三越劇場、観客約200名)
- 5) 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 (2014年3月13、14日、東京大学大気海洋研究所講堂、出席者約100名)
- 6) 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」 (2014年3月26日、東京海洋大学講義棟22番講義室、出席者約50名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) N. YAMASHITA, K. KANNAN, S. TANIYASU, Y. HORII, G. PETRICK and T. GAMO: Mar. Pollut. Bull., 51(8-12), 658-668 (2005)
“A global survey of perfluorinated acids in oceans”
- 2) N. YAMASHITA, S. TANIYASU, G. PETRICK, S. WEI, T. GAMO, P. K. S. LAM and K. KANNAN: Chemosphere, 70(7), 1247-1255 (2008)

“Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters”, ISO 25101:2009, Water quality -- Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) -- Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry (2009).

- 3) 日本工業規格 : JIS K 0450-70-10:2011, (2011)

「工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験法」

- 4) A. DREYER and R. EBINGHAUS: Atmospheric Environment 43(8) 1527–1535, (2009)

“Polyfluorinated compounds in ambient air from ship- and land-based measurements in northern Germany”

- 5) L. AHRENS, W. GERWINSKI, N. THEOBALD and R EBINGHAUS:, Marine Pollution Bulletin 60(2), 255–260, (2010)

“Sources of polyfluoroalkyl compounds in the North Sea, Baltic Sea and Norwegian Sea: Evidence from their spatial distribution in surface water”

(3) 従来型化学トレーサーとの比較研究

弘前大学

被ばく医療総合研究所

山田 正俊

平成23～25年度累計予算額：13,012千円（うち、平成25年度予算額：3,863千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

環境中にプルトニウムが放出されてから60年以上が経過しているが、未だ定常状態には達していない。そのため、海水柱中での濃度やインベントリーも時間とともに変化していると考えられる。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を測定し、残留性有機フッ素化合物群（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モデルの開発に貢献することを目的とした。

中央赤道太平洋、北太平洋およびベーリング海、スーロー海、東部インド洋、日本海において、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度とプルトニウム同位体比の鉛直分布およびインベントリーを求め、その動態を解析した。また、時系列変化を解明するため、GEOSECS（Geochemical Ocean Sections Study）計画で報告されている $^{239+240}\text{Pu}$ データと比較した。本研究で観測したいずれの測点においても、海水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、グローバルフォールアウト起源の積算降下量に比べ、有意に高い値であった。このことは、グローバルフォールアウト起源以外のプルトニウムが流入していることを示している。プルトニウム同位体比もいずれの測点においても、グローバルフォールアウト起源比である0.18に比べ、有意に高い値であった。これらの結果から、起源に近い海域のみならず、ビキニ水爆実験起源のプルトニウムが東部インド洋やベーリング海まで運ばれ、グローバルフォールアウト起源のプルトニウムとともに、深層に移行していることが明らかになった。中央赤道太平洋、北太平洋およびベーリング海において、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度はGEOSECSデータに比べ有意に減少していた。この減少率は、水柱中からの粒子によるスキヤベンジング過程のみでは説明がつかず、水平方向の海水の流動が重要であると考えられる。さらに、残留性有機フッ素化合物群（PFCs）とプルトニウムの時系列変化データが得られている日本海において、結果の比較検討を行い、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有効性を確認した。

[キーワード]

化学トレーサー、プルトニウム、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比、時系列変化、起源

1. はじめに

海洋、特に北太平洋におけるプルトニウム同位体（ ^{240}Pu と ^{239}Pu ）の主要な起源は、旧ソ連などの国が主に1950年代から1960年代にかけて行った大気圏核実験によるグローバルフォールアウトと米国が1940年代後半から1950年代に行ったビキニ水爆実験によるローカルフォールアウトである。海洋環境中にプルトニウムが放出されてから60年以上が経過しているが、未だ定常状態には達していない。そのため、海水柱中での濃度やインベントリーも時間とともに変化していると考えられる。

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、原子炉や核兵器のタイプ、使用する核燃料の種類や燃焼時間などによって異なることが知られており、海水試料中の同位体比の測定からその起源と移行・循環過程を推定するのに有効である。例えば、グローバルフォールアウト起源の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は0.18、マーシャル諸島ビキニ環礁やエネウエタック環礁での水爆実験起源は0.33～0.36、長崎に投下された核爆弾は0.03前後である。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優位点、欠点を明らかにし、伝統的な海洋化学的研究においてもPFCsを指標とした物質循環モデルが受け入れられるように、相互にデータを比較することは重要なことであると考えられる。

2. 研究開発目的

残留性有機フッ素化合物群（PFCs）については北海・ラブラドル海・北大西洋・中部大西洋・南極海・インド洋・東部北太平洋・南太平洋等、表層海水89地点、深海4000 mまでの鉛直分布データ9地点のデータを蓄積し、水溶性PFCsの海洋大循環理論を構築中であるが、従来の海洋化学トレーサーとの連携が不足しており、オゾン層破壊・温暖化ガス循環等、数多く存在する海洋化学物質循環モデルをPFCsについて適用することは困難である。そこで、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ことを目的とする。

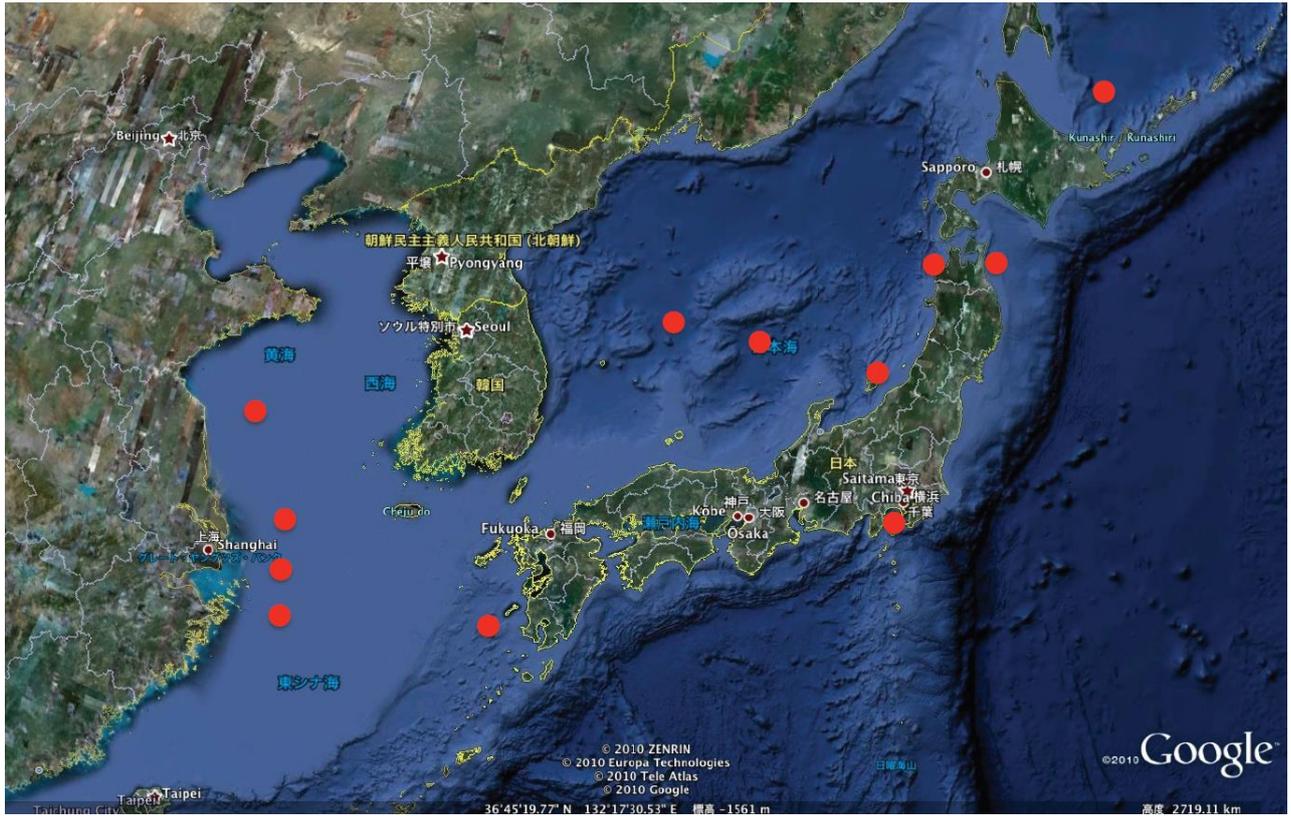
3. 研究開発方法

地球上に放出されたプルトニウムの主要な起源は、大気圏核実験によるグローバルフォールアウトである。大気圏核実験は、1945年から1980年まで、543回行われた¹⁾。また、アメリカが1946年から1958年までマーシャル諸島で行った水爆実験によるローカルフォールアウト起源のプルトニウムも存在する。

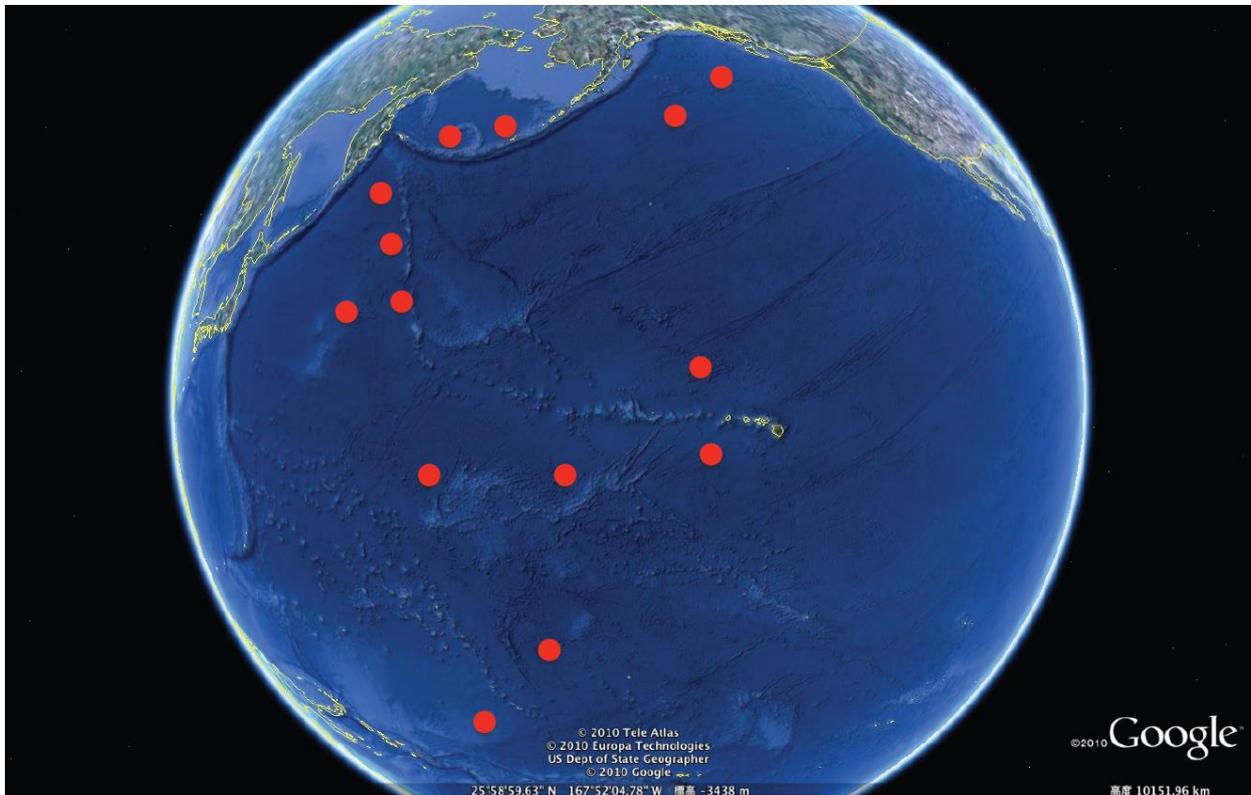
本研究では、プルトニウム同位体（ $^{239+240}\text{Pu}$ ）のアルファ線測定済みの保存電着試料から硝酸を用いてプルトニウムを溶解し、陰イオン交換法により分離・精製し、高分解能融合結合プラズマ質量分析装置（HR-ICP-MS）を用いて、 ^{240}Pu と ^{239}Pu の濃度および $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比を測定した。海水試料中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の分析から、起源の推定を行い、プルトニウム同位体の化学トレーサーとしての有効性を確認した。

（1） 表面海水の試料採取地点

本研究に使用した表面海水試料は、研究船「白鳳丸」の航海において北太平洋とその縁辺海および東部インド洋から、船上よりポンプを用いて採取された。北太平洋および東部インド洋における表面海水採取地点を図(3)- 1-a～cに示す。



図(3)- 1-a 日本周辺海域における表面海水採取地点（赤丸）(Google Earth 2012)



図(3)- 1-b 北太平洋における表面海水採取地点（赤丸）(Google Earth 2012)

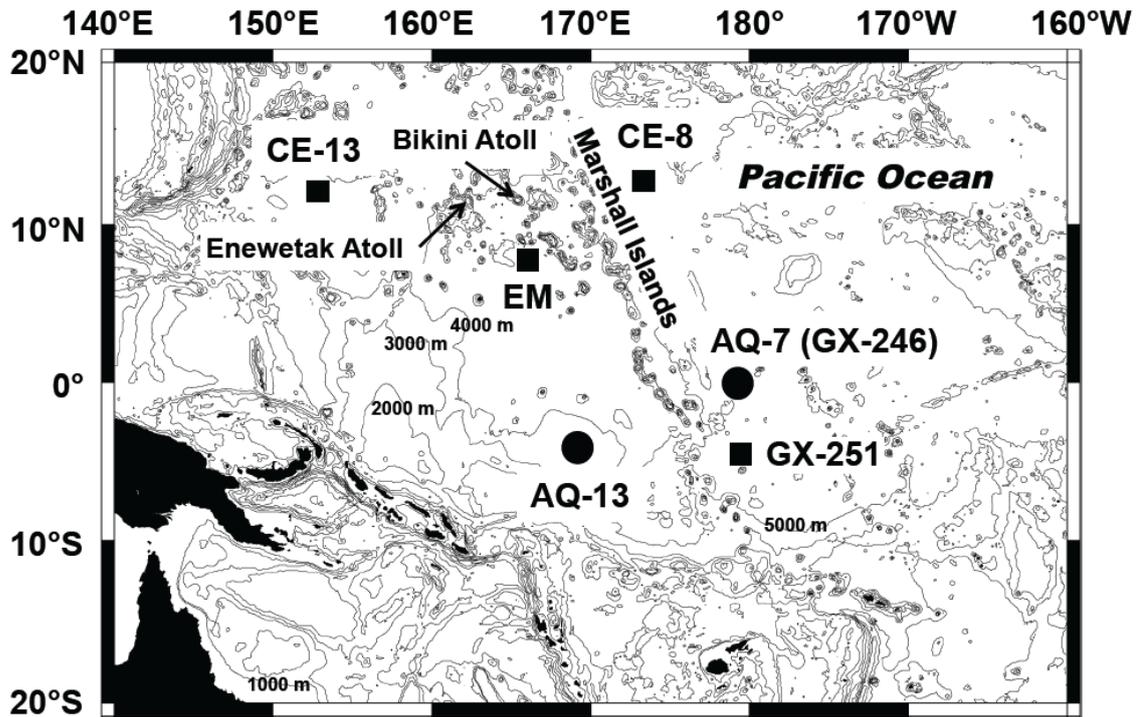


図(3)- 1-c 西部北太平洋と東部インド洋における表面海水採取地点（赤丸）（Google Earth 2012）

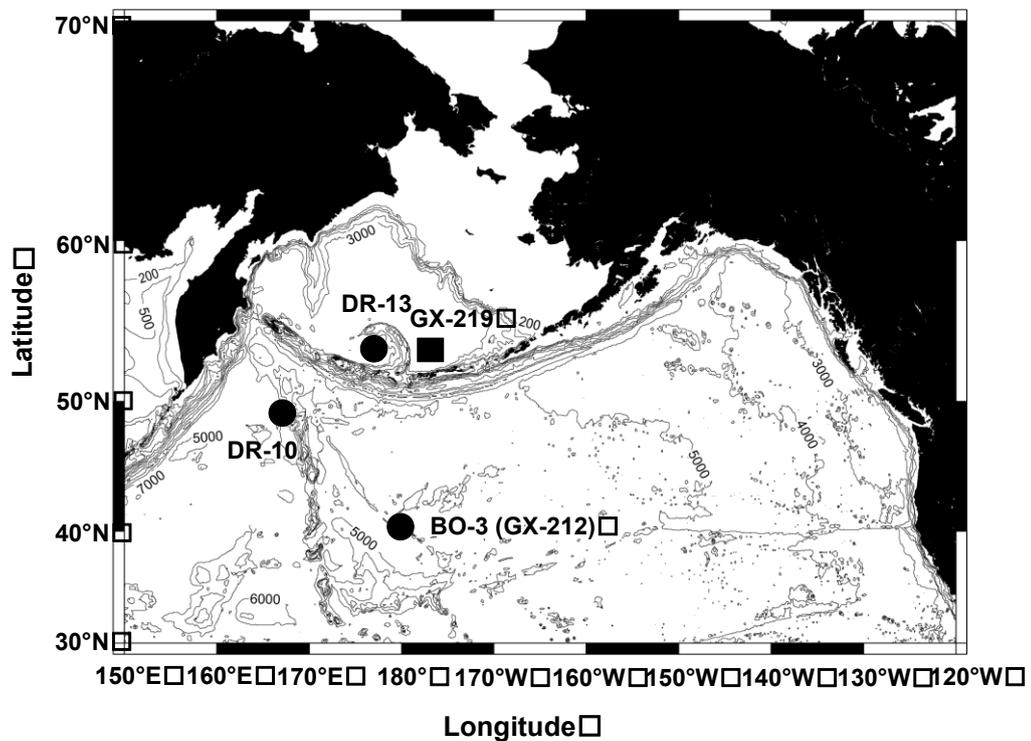
（2）鉛直分布の試料採取地点

本研究に使用した海水試料は、研究船「白鳳丸」の航海において、塩ビ製大量採水器を用いて1試料につき250リットル採取された。試料の採取は、中央赤道太平洋（AQ-7とAQ-13；図(3)- 1-d）、北太平洋およびベーリング海（DR-10, DR-13とBO-3；図(3)- 1-e）、スルー海（PA-1；図(3)- 1-f）、東部インド洋（PA-7；10°S, 102°E；水深: 5597 m；図なし）で行われた。

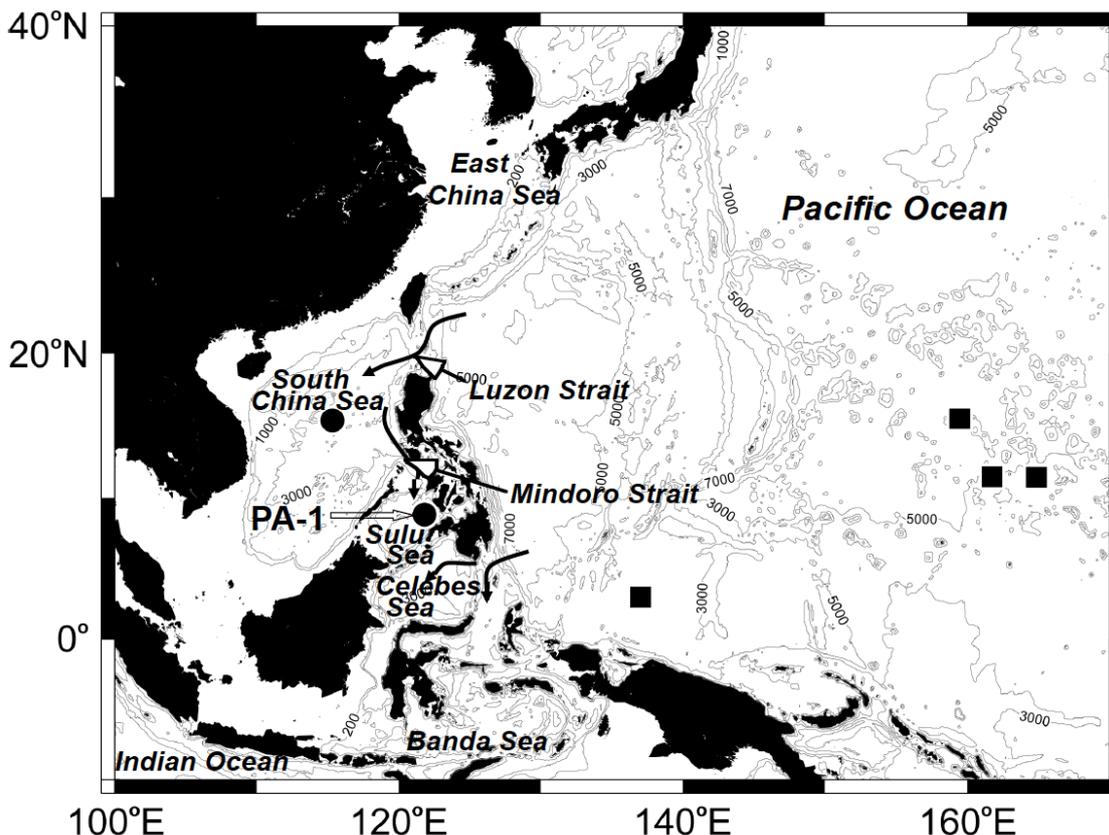
残留性有機フッ素化合物群（PFCs）の化学トレーサーとしての有用性を検証する一助とするため、PFCsの起源に比較的近いと思われる北太平洋の縁辺海であるスルー海の $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度とプルトニウム同位体の鉛直分布およびインベントリーを求め、その動態を解析した。また、中央赤道太平洋と北太平洋およびベーリング海において、プルトニウム同位体の鉛直分布の10年スケールでの中期的時系列変化を解明するため、GEOSECS（Geochemical Ocean Sections Study：地球化学的大洋縦断研究）計画で報告されている $^{239+240}\text{Pu}$ データと比較した（図(3)- 1-d および図(3)- 1-e；中央赤道太平洋のGX-246, GX-251；北太平洋とベーリング海のGX-212, GX-219）。さらに、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有用性を検証するため、プルトニウムの時系列変化データが得られている日本海について、結果の比較検討を行った。海水中のプルトニウム同位体の分析から、起源の推定と動態解析を行い、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有効性を確認した。



図(3)- 1-d 中央赤道太平洋における海水試料採取地点(AQ-7, AQ-13)



図(3)- 1-e 北部北太平洋、ベーリング海および北太平洋における海水試料採取地点



図(3)- 1-f スールー海における試料採取地点(PA-1)

4. 結果及び考察

(1) 表面海水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比とビキニ水爆実験起源のプルトニウムの割合

表面海水中の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の結果について、試料採取海域毎の測定試料数、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の範囲と平均値および $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比から推定したビキニ水爆実験起源のプルトニウムの割合(%)を表(3)- 1に示す。

海域毎の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の平均値は、大きい順に北部北東太平洋、北部北西太平洋、南シナ海、ベーリング海、スールー海・インドネシア海、日本海、東シナ海、オホーツク海、東部インド洋、中央北太平洋、太平洋赤道域と順となった。ビキニ水爆実験起源のプルトニウムの割合もこの順序にしたがって減少し、最も高い北部北東太平洋で46.4%、最も低い太平洋赤道域で18.8%であった。起源に近い海域よりも北部北東太平洋、北部北西太平洋や南シナ海、ベーリング海、スールー海・インドネシア海、日本海などの縁辺海が高く、北赤道海流・黒潮およびその続流などの表面海流によって運ばれたと推定される。残留性有機フッ素化合物群(PFCs)は、プルトニウムとは異なり人類活動に由来するためアジア大陸などの陸上に起源がある。しかし、大気や河川を經由して海洋に流入後は、表面海流によって輸送されることが予想され、日本近海および北太平洋では黒潮などによって拡散し、また、縁辺海に蓄積する可能性がプルトニウムの結果から示唆される。

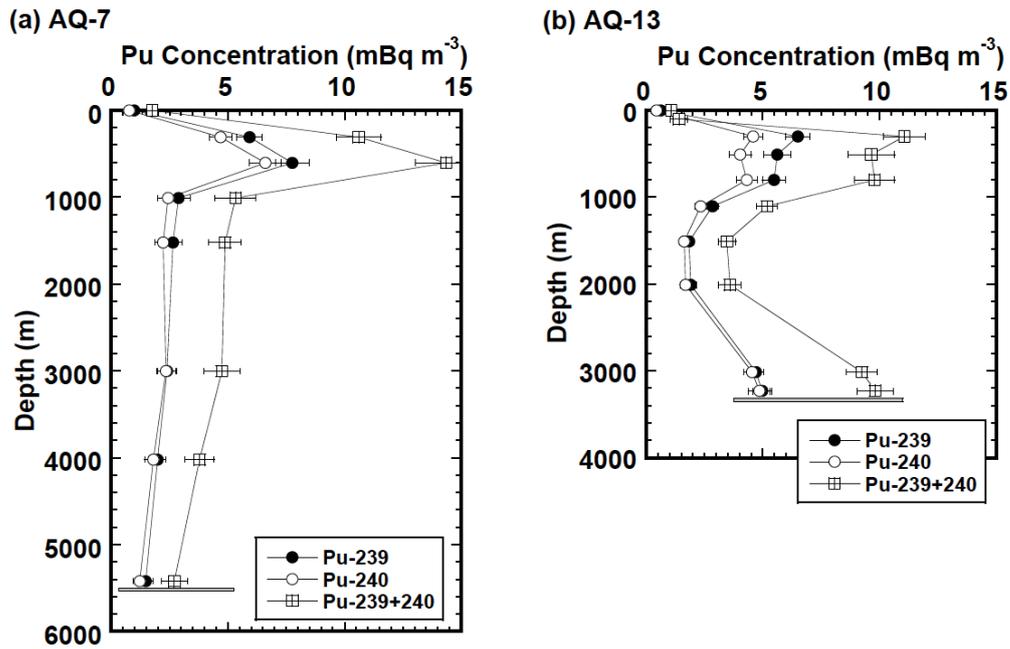
表(3)- 1 試料採取海域毎の測定試料数、 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の範囲と平均値および $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比から推定したビキニ水爆実験起源のプルトニウムの割合(%)

試料採取海域	測定試料数	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比		ビキニ水爆実験起源 (%)
		範囲	平均	
スルー海、インドネシア海	4	0.229-0.248	0.237±0.007	38.8
南シナ海	3	0.234-0.248	0.242±0.007	41.8
日本海	6	0.221-0.244	0.230±0.007	34.5
オホーツク海	1	0.223	0.223	30.1
東シナ海	5	0.199-0.246	0.227±0.015	32.6
太平洋赤道域	2	0.197-0.214	0.206±0.012	18.8
北部北西太平洋	6	0.231-0.277	0.249±0.012	45.9
ベーリング海	2	0.237-0.240	0.239±0.002	40.0
中央北太平洋	4	0.192-0.221	0.211±0.011	22.2
北部北東太平洋	2	0.247-0.253	0.250±0.004	46.4
東部インド洋	5	0.199-0.233	0.216±0.010	25.5

(2) 中央赤道太平洋におけるプルトニウム同位体とGEOSECSとの比較

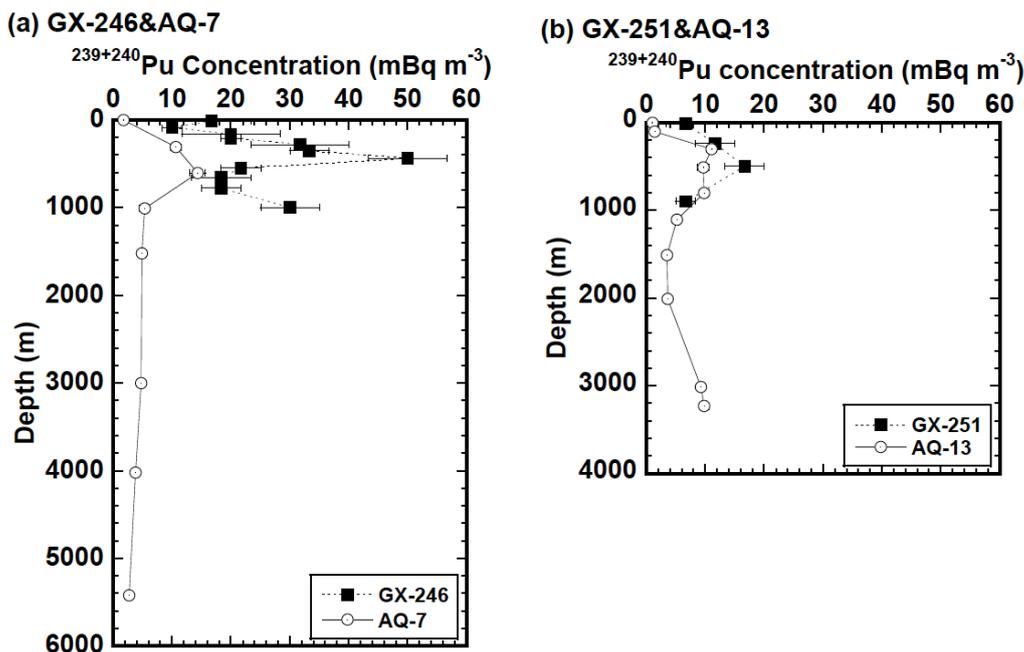
中央赤道太平洋のAQ-7における ^{239}Pu と ^{240}Pu 濃度は、表層で低く水深600 mで極大となり、その後水深が深くなるにつれ減少した。AQ-13においては、水深300 mから600 mに極大があり、海底直上での濃度の増加もみられた(図(3)- 2-a)。

海水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、海洋における挙動を考える上で有効なパラメーターである。AQ-7およびAQ-13における水柱中でのインベントリーは、それぞれ、 $28.2 \pm 1.2 \text{ Bq m}^{-2}$ と $21.1 \pm 0.6 \text{ Bq m}^{-2}$ であった。この緯度におけるグローバルフォールアウト起源の積算降下量はそれぞれ、 11.6 Bq m^{-2} と 8.6 Bq m^{-2} である¹⁾。観測されたプルトニウムのインベントリーは、両測点ともグローバルフォールアウト起源に比べ、2.4倍であった。このことは、グローバルフォールアウト起源以外のプルトニウムが流入していることを示している。



図(3)- 2-a 中央赤道太平洋における ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布

大気圏核実験は主に1950年代から1960年代前半に行われ、50-60年経過しているが、海水中では未だ定常状態に到達していない。海水中で定常状態に到達していない点は、残留性有機フッ素化合物群（PFCs）も同様である。海水中でのプルトニウム濃度、鉛直分布パターンの時間変化を把握することにより、プルトニウムの海洋での循環過程や粒子によるスキヤベンジグ過程を解明することが期待できる。そこで、本研究で得たデータとGEOSECS計画で報告されている $^{239+240}\text{Pu}$ データを比較した。



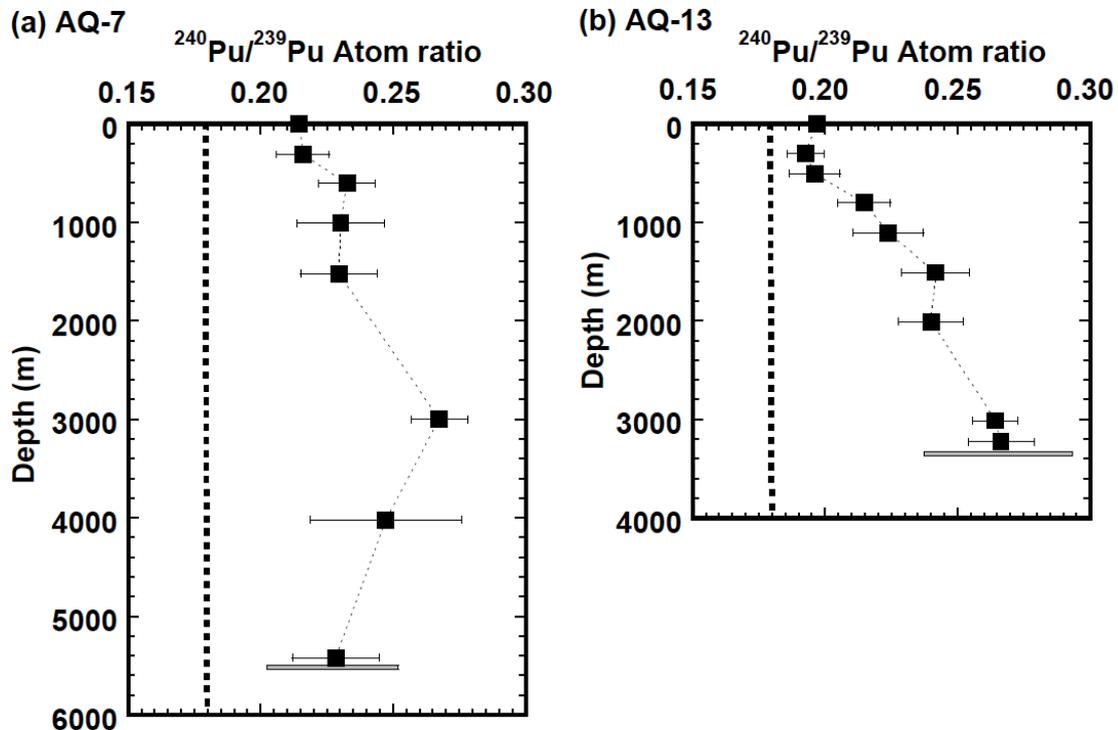
図(3)- 2-b 中央赤道太平洋における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布の時間変化
(GEOSECS データとの比較)

図(3)- 2-bに示すとおり、本研究で得られた $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度はGEOSECSデータに比べ有意に減少していた。AQ-7およびAQ-13における水柱中での減少量は、それぞれ、 $15.1 \pm 1.2 \text{ Bq m}^{-2}$ と $2.7 \pm 1.1 \text{ Bq m}^{-2}$ であった。これから、AQ-7およびAQ-13における減少率は、それぞれ、 $0.89 \pm 0.07 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ と $0.16 \pm 0.07 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ と見積もられた。この減少率は、東部赤道太平洋において行われたセジメントトラップ実験で得られた $^{239+240}\text{Pu}$ の沈降粒子束である $0.072 \pm 0.003 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ に比べて、2倍から1桁高い値であった。このことは、水柱中からの粒子によるスキヤベンジング過程のみでは説明がつかず、水平方向の海水の流動が重要であろう。残留性有機フッ素化合物群 (PFCs) の動態を考える時、このように同一地点で濃度の鉛直分布の時間変化を得ることにより、化学トレーサーとしての有用性を検証するのにもひとつの方法と考えられる。

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、原子炉や核兵器のタイプ、使用する核燃料の種類や燃焼時間などによって異なることが知られており、海水試料中の同位体比の測定からその起源と移行過程を推定するのに有効である。例えば、グローバルフォールアウト起源の $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は0.18、マーシャル諸島ビキニ環礁やエネウェタック環礁での水爆実験起源は0.33~0.36、長崎に投下された核爆弾は0.03前後である。

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布を図(3)- 2-cに示す。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、表層で0.20~0.22であり、深さとともに増加し、水深3000 mで0.27となり極大を示した。観測された同位体比は、グローバルフォールアウト起源比 (図中点線で示す) である0.18に比べ、有意に高い値であった。これらの結果から、ビキニ核実験起源のプルトニウムが中央赤道太平洋まで運ばれ、グローバルフォールアウト起源のプルトニウムよりも速やかに表層から除去され、深層に移行していることが明らか

かになった。

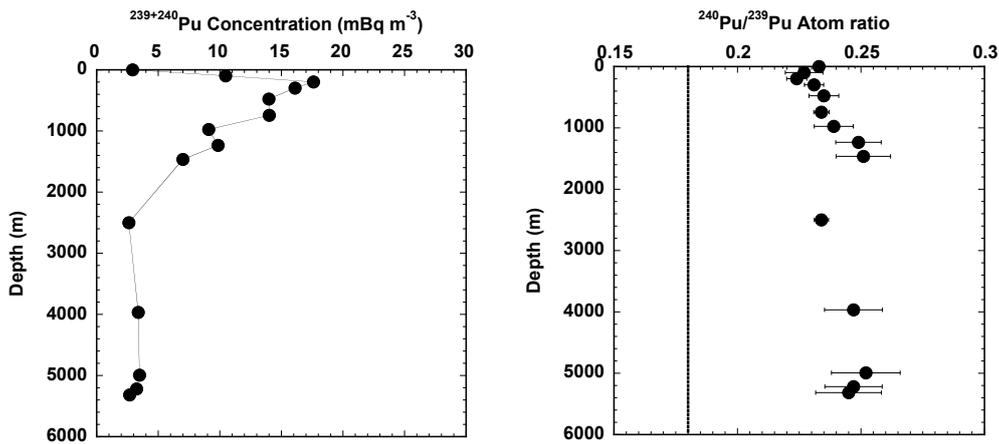


図(3)- 2-c 中央赤道太平洋における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布

(3) 東部インド洋におけるプルトニウム同位体

東部インド洋 (PA-7; 10°S , 102°E ; 水深: 5597 m) における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布を図(3)- 2-dに示す。PA-7における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度は、表層で低く水深200 mで極大となり、その後水深が深くなるにつれ減少した。

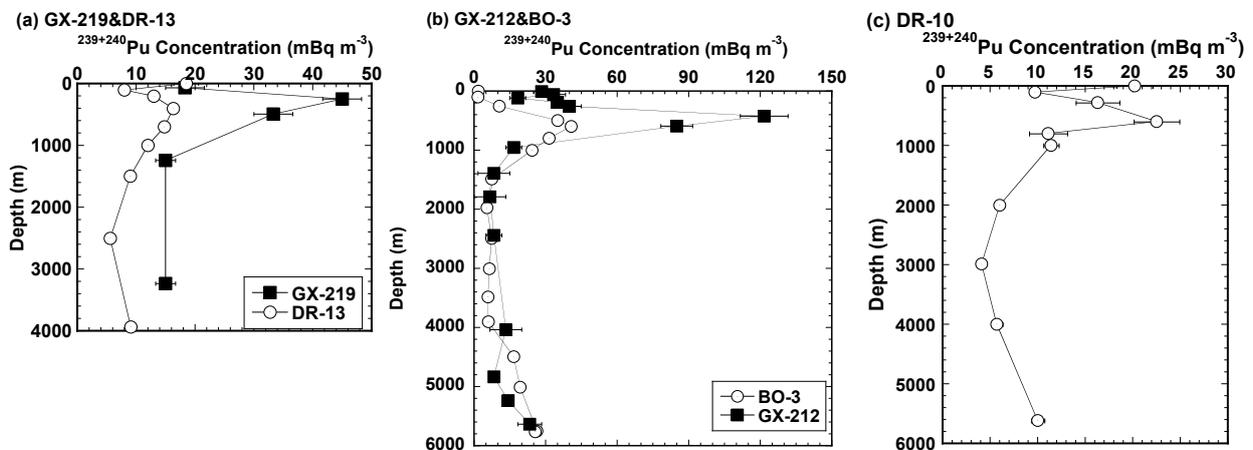
中央赤道太平洋の項で前述のとおり、水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、海洋における挙動を考える上で有効なパラメーターである。PA-7における水柱中でのインベントリーは、それぞれ、 31.6 Bq m^{-2} であった。この緯度におけるグローバルフォールアウト起源の積算降下量はそれぞれ、 8.1 Bq m^{-2} である¹⁾。観測されたプルトニウムのインベントリーは、グローバルフォールアウト起源に比べ、約4倍であった。このことは、グローバルフォールアウト起源以外のプルトニウムが流入していることを示している。



図(3)- 2-d 東部インド洋における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度と $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布

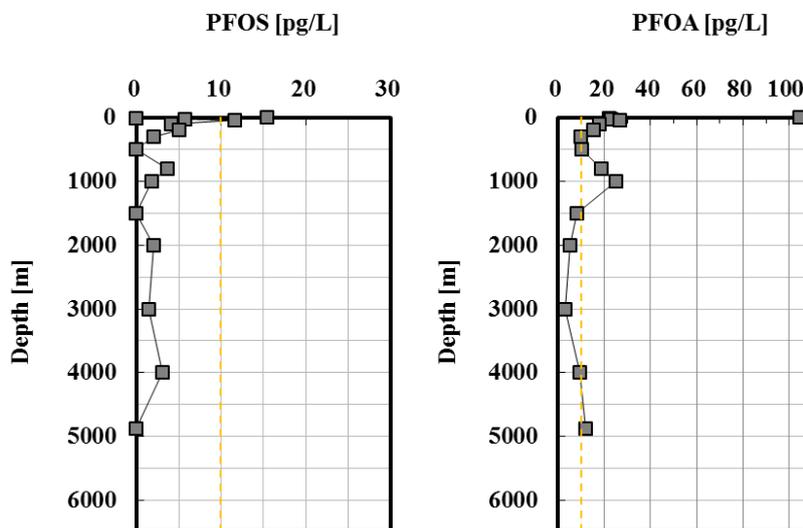
(4) 北太平洋およびベーリング海におけるプルトニウム同位体と GEOSECS との比較

北太平洋およびベーリング海における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度と GEOSECS の鉛直分布を図(3)- 2-e に示す。本研究で得られた $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度は GEOSECS データに比べ有意に減少していた。ベーリング海の DR-13 においては表層を除き、深層まで減少していた。これは両地点が同緯度であるが、東西に少し離れているためかもしれない。北太平洋の BO-3 は、水深 1000 m まで顕著な減少が見られるが、水深 1000 m 以深では濃度の減少は見られなかった。BO-3 における水柱中での減少量は、 34.0 Bq m^{-2} であった。これから、BO-3 における減少率は、 $1.2 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ と見積もられた。この減少率は、東部赤道太平洋において行われたセジメントトラップ実験で得られた $^{239+240}\text{Pu}$ の沈降粒子束である $0.072 \pm 0.003 \text{ Bq m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ に比べて、約 17 倍高い値であった。このことは、前述の赤道太平洋における結果と同様に、水柱中からの粒子によるスキヤベンジング過程のみでは説明がつかず、太平洋中層水の水平方向への海水の流動が要因として重要であると考えられる。残留性有機フッ素化合物群 (PFCs) の動態を考える時、海洋では未だ定常状態には達していないことから、プルトニウムと同様に濃度の鉛直分布の時間変化を得ることにより、化学トレーサーとしての有用性を検証することが重要であると考えられる。



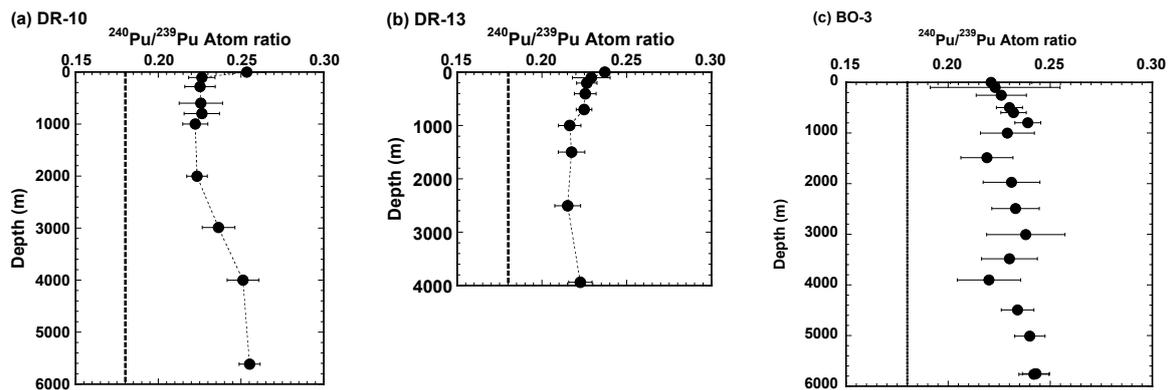
図(3)- 2-e ベーリング海(a)、北太平洋(b)および北部北太平洋(c)における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布と GEOSECS(GX-219, GX-212)との比較

北部北太平洋におけるプルトニウム同位体の鉛直プロファイルに対応するPFCs測定データを図(3)- 2-fに示す。これと図(3)- 2-eを比較するとよく似た鉛直分布を示し、未だ定常状態には達していないプルトニウムと同様に濃度の鉛直分布の時間変化を解析する事が重要であると考えられる。



図(3)- 2-f 北部北太平洋 (KH-11-7, TR15: 51°59.86N, 165°00.45E) における PFCs の鉛直分布

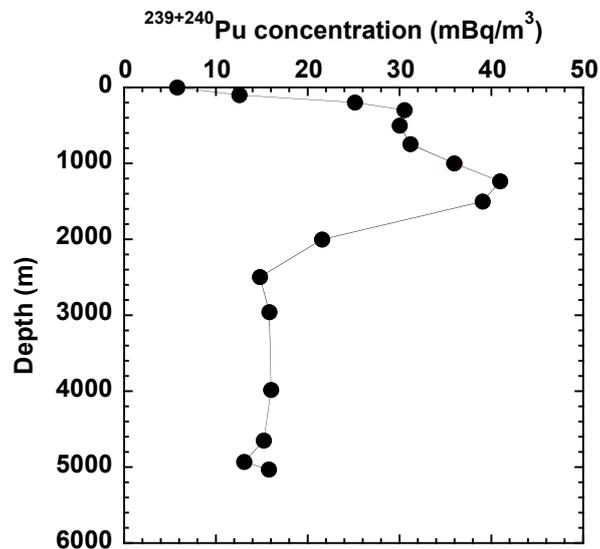
北部北太平洋およびベーリング海における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布を図(3)- 2-g、東部インド洋における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布を図(3)- 2-dに示す。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、表層で0.22~0.25であり、東部インド洋では水深1500 mで、北部北太平洋およびベーリング海では表層で、北太平洋では海底直上で極大を示した。いずれの測点においても観測された同位体比は、グローバルフォールアウト起源比(図中点線で示す)である0.18に比べ、有意に高い値であった。これらの結果から、ビキニ核実験起源のプルトニウムが東部インド洋やベーリング海まで運ばれ、グローバルフォールアウト起源のプルトニウムとともに、深層に移行していることが明らかになった。アリューシャン列島に阻まれ、太平洋の中層水が直接ベーリング海の中層に流入してビキニ核実験起源のプルトニウムが運ばれたとは考えられず、表層海流により運ばれ、粒子による沈降除去および再生されたためである。また、東部インド洋の深層までビキニ核実験起源のプルトニウムが及んでいることは初めての知見である。ビキニ核実験起源のプルトニウムが北赤道海流によって運ばれ、インドネシア通過流によって太平洋から東部インド洋にもたらされたと考えられる。このように汚染源がポイントソースで同位体比が特異的である場合、有効な化学トレーサーとなることを示している。



図(3)- 2-g 北部北太平洋(a)、ベーリング海(b)および北太平洋(c)における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布

(5) スルー海におけるプルトニウム同位体

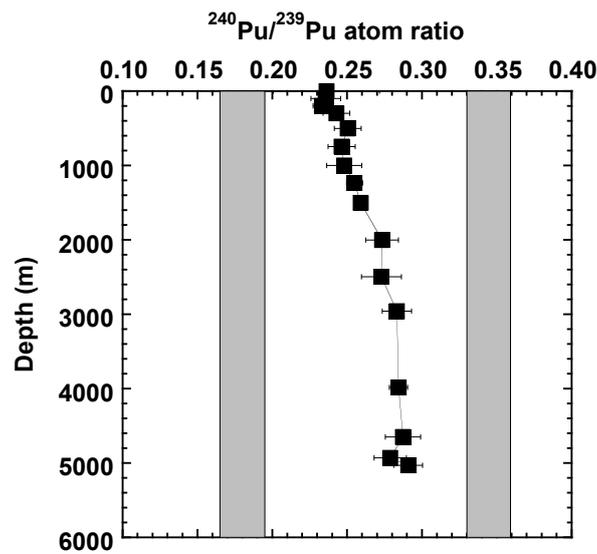
スルー海における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布を図(3)- 2-hに示す。スルー海 (PA-1) における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度は、表層で低く水深1250 mで極大となり、その後水深が深くなるにつれ減少した。海水柱中でのプルトニウムのインベントリーは、海洋における挙動を考える上で有効なパラメーターである。PA-1における水柱中でのインベントリーは、 107 Bq m^{-2} であった。この緯度におけるグローバルフォールアウト起源の積算降下量は 14.6 Bq m^{-2} である¹⁾。観測されたプルトニウムのインベントリーは、グローバルフォールアウト起源に比べ、約7.3倍であった。このことは、グローバルフォールアウト起源以外のプルトニウムが流入していることを示している。



図(3)- 2-h スルー海における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布

スルー海における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布を図(3)- 2-iに示す。 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比は、表層で0.23~0.24であり、深さとともに大きくなり海底直上で極大を示した。観測された同位体比は、グローバルフォールアウト起源比である0.18に比べ、有意に高い値であった。これらの結果から、

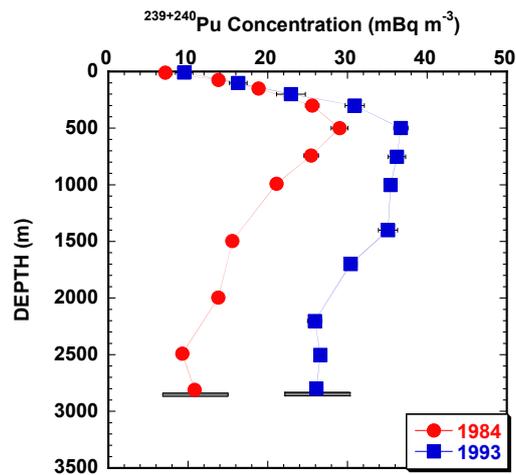
ビキニ核実験起源のプルトニウムがスルー海まで運ばれ、グローバルフォールアウト起源のプルトニウムとともに、深層に移行していることが明らかになった。ビキニ核実験起源のプルトニウムが北赤道海流および黒潮により運ばれ、ルソン海峡から南シナ海を経由して、ミンドロ海峡からスルー海に輸送されてと考えられる。このように汚染源がポイントソースで同位体比が特異的である場合、前述の北部北太平洋やベーリング海と同様に、有効な化学トレーサーとなることを示している。



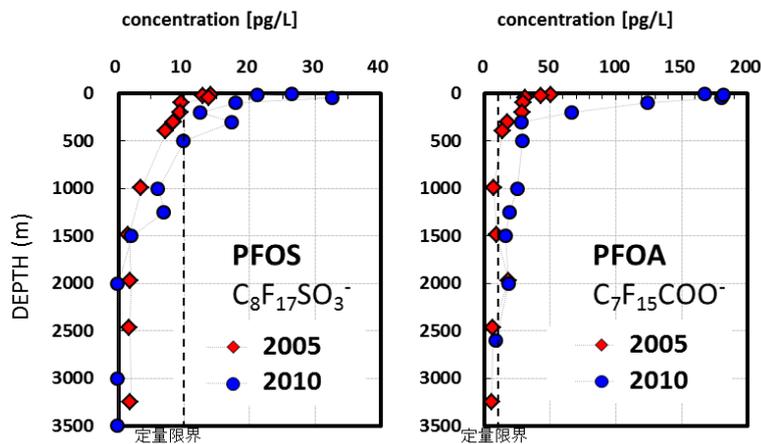
図(3)- 2-i スルー海における $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位体比の鉛直分布

(6) 日本海におけるプルトニウム同位体と残留性有機フッ素化合物群の比較

海洋モデルの高度化に努め、PFCsの化学トレーサーとしての特徴と利点を明確にするため、プルトニウムの時系列変化データが得られている日本海において、プルトニウムとPFOS・PFOAを比較した。海洋では定常状態になっていない人工放射性核種やPFCsの挙動を解明する手段のひとつとして、時系列変化を追跡することが重要であることをプルトニウムデータで示し、残留性有機フッ素化合物群でも試みた。プルトニウムの日本海における鉛直濃度分布の時間変化を図(3)- 2-jに、PFOSおよびPFOAの日本海における鉛直濃度分布の時間変化を図(3)- 2-kに示す。その結果、前項で示したとおり中央赤道太平洋、北太平洋およびベーリング海ではプルトニウムが時間ともに減少する傾向にあったが、日本海ではプルトニウム、PFOS、PFOAのいずれもが、インベントリーが10年間 (Pu) もしくは5年間 (PFOSおよびPFOA) で増加し、時系列変化が確認できた。 $^{239+240}\text{Pu}$ の日本海における年増加量は $4.2 \text{ Bq/m}^2/\text{yr}$ であった。一方、PFOSおよびPFOAの日本海における年増加量は、それぞれ $0.151 \mu\text{g/m}^2/\text{yr}$ 、 $12.8 \mu\text{g/m}^2/\text{yr}$ で、PFOAの増加量がPFOSの増加量よりも84倍高かった。



図(3)- 2-j 日本海における $^{239+240}\text{Pu}$ 濃度の鉛直分布の時間変化



図(3)- 2-k 日本海におけるPFOS、PFOAの鉛直分布の時間変化（2005年-2010年）

表(3)- 2 日本海におけるPu、PFOS、PFOAの滞留割合

	$^{239+240}\text{Pu}$	PFOS	PFOA
日本海における年増加量	4.2 Bq/m ² /yr ※ ³	0.151 μg/m ² /yr ※ ⁴	12.8 μg/m ² /yr ※ ⁴
対馬暖流水による日本海年間流入量※ ¹	2,620 Bq/m ² /yr	4.4 mg/m ² /yr (4,400 μg/m ² /yr)	1,110 mg/m ² /yr (1,110,000 μg/m ² /yr)
日本海滞留割合※ ²	0.02%	0.003%	0.001%

※1：対馬海峡付近濃度と対馬海流流量から算出

※2：対馬海峡経由年間流入量に対する日本海年増加量の割合

※3：1984年-1993年観測データ

※4：2005年-2010年観測データ

対馬海流経路で日本海に流入した内、日本海に滞留し続けるプルトニウム、PFOS、PFOAの滞留

割合の算出を試みた（表(3)-2）。対馬海流経由で日本海に流入するプルトニウムの内、0.02%が日本海に滞留し、残りの99.8%は日本海を抜け太平洋やオホーツク海に流出する。一方、PFCsの日本海への滞留割合は、PFOSは0.003%、PFOAは0.001%で、PFOAの方がPFOSよりも日本海内に滞留しにくいと考えられた。これは、PFOAの方がPFOSよりも水溶解度が高いため、海流により日本海から流出しやすいためと考えられる。

プルトニウムとPFCsを比較すると、PFCsの方が滞留割合が低いことから、プルトニウムよりも粒子による取り込み（scavenging）が少なく、海流経由で輸送されやすいことが示唆された。以上により、従来型化学トレーサーであるプルトニウムに比べ、PFCsの方が海水循環の化学トレーサーとして有用であることが確認された。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで、従来型化学トレーサーであるプルトニウム同位体と残留性有機フッ素化合物群（PFCs）を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した研究はない。残留性有機フッ素化合物群（PFCs）とプルトニウムの時系列変化データが得られている日本海において、結果の比較検討を行い、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有効性を確認した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

プルトニウム同位体を用いて、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有効性を示したことにより、全球動態の解明とモデル構築につながる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) A. OKUBO, H. OBATA, T. GAMO, and M. YAMADA: Earth Planet. Sci. Lett., 339/340, 139-150 (2012)
“²³⁰Th and ²³²Th distributions in the mid-latitudes of the North Pacific Ocean: Effect of bottom scavenging”
- 2) M.YAMADA and J. ZHENG: Sci. Total Environ., 430, 15, 20-27 (2012)
“²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu inventories and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratios in the Equatorial Pacific Ocean water column”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、99 -124 (2013)
「第4章 放射性同位体の環境分析への応用（執筆担当：山田正俊）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 山田正俊、鄭建：2011日本放射化学会年会・第55回放射化学討論会（2011）
「太平洋赤道域の海水柱中におけるプルトニウム同位体の時系列変化」
- 2) M. YAMADA and J. ZHENG：2012 Ocean Sciences Meeting, Salt Lake City, USA, 2012
“Vertical distribution of Pu isotopes in the equatorial Pacific Ocean”
- 3) A. OKUBO, H. OBATA, T. GAMO and M. YAMADA: The 22nd V. M. Goldschmidt Conference
Montreal, Canada, 2012
“Vertical distributions of ²³⁰Th in the Pacific Ocean and their relation to advection and diffusion”
- 4) M. YAMADA and J. ZHENG: The 22nd V. M. Goldschmidt Conference, Montreal, Canada, 2012
“Pu isotopes in water columns of the northern North Pacific”
- 5) 山田正俊、鄭建：2012年度日本地球化学会第59回年会（2012）
「ベーリング海の海水柱中におけるプルトニウム同位体比とその起源」
- 6) 山田正俊：2013年度日本海洋学会春季大会、日本海洋学会シンポジウム 日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化：その驚くべき実態に迫る！（2013）
「増え続けるプルトニウム：その起源は？」
- 7) M. YAMADA, J. ZHENG and T. AONO: The 10th Annual Meeting of Asia Oceania Geoscience Society (AOGS), Brisbane, Australia, 2013.6
“Distribution of Pu-240/ Pu-239 Atom Ratios in the Surface Seawaters of the North Pacific Ocean and Its Adjacent Seas.”
- 8) 山田正俊、鄭建、青野辰雄：2013年度日本海洋学会秋季大会、札幌（2013.9）
「北部北太平洋海水柱中におけるプルトニウム同位体の存在量の変化」
- 9) 山田正俊：2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」、東京（2014.3）
「プルトニウム同位体の海洋循環とPFOS類との比較」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 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講演会（2012年2月27日、産業技術総合研究所西事業所第2会議室、出席者34名）
- 2) 「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」国際セミナー（2013年2月19日、東京大学大気海洋研究所 講義室1、参加研究者11名）
- 3) 日本海洋学会シンポジウム「日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化：その

驚くべき実態に迫る！」（2013年3月25日、東京海洋大学品川キャンパス 32番教室、参加研究者約50名）

- 4) 日本海：小さな海の大きな恵み（2013年7月15日、三越劇場、観客約200名）
- 5) 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（2014年3月13, 14日、東京大学大気海洋研究所講堂、出席者約100名）
- 6) 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」（2014年3月26日、東京海洋大学講義棟22番講義室、出席者約50名）

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（6）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE on THE EFFECTS of ATOMIC RADIATION:
UNSCEAR 2000 REPORT Vol. I, (2000)
“Sources and effects of ionizing radiation”

(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

山下 信義

平成23～25年度累計予算額：14,888千円（うち、平成25年度予算額：3,691千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、ISO国際標準規格やJIS規格において行われた国内外精度管理試験結果を再解析し、海水中PFCsの超微量分析を普及させるためにどのような精度管理要件が必要か明らかにした。

また本研究で開発された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った。

ライプニッツ研究所(IfM-GEOMER)と共同で超微量分析技術が必要な外洋表層海水と深層海水について共同分析を行った。これにより現状で最も分析が困難な試料についてどのような精度管理要件を満たせば分析値の相互比較が可能になるかについて検証した。

以上の研究成果は国際的に高い評価を得、特にストックホルム条約有効性評価に直結する。具体的にはUNEPプログラムオフィサーのFielder博士と討議を重ね、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」に対する日本の参画の主要メンバーとして協力を要請された。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品規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。

[キーワード]

残留性有機フッ素化合物群、PFCs、国際精度管理試験、精度管理要件、トレーサビリティ

1. はじめに

サブテーマ(2)で開発する大気・海水試料中の高感度PFCs測定手法とそれを用いたサブテーマ(1)での外洋調査手法は、それ独自でも高い成果が期待できる。しかし、IGBP/SCORE、GEOTRACES他、近年の海洋化学的研究では測定データの相互比較・精度管理が重要な要件となっており、白鳳丸KH-09-5航海でも試料採集標準手順(SOP)と採集された試料とそれから得られるデータについて、参加した研究者の相互利用を推進することを目的としてISO17025品質管理システムに近い、試料採集・管理データベースが作成されている。これは日本海洋データセンター(JODC)経由でIGBP統括の共通データベースに将来提供されることが決定しており、今後の地球環境モニタリングは同様のスキームで遂行されることが予想される。現在まで、特にPFOS関連物質についてはISO 25101として国際的に精度管理がとれたSOPを元に過去のデータ蓄積がなされており、結果としてこの国際標準へ向けた現場の研究者の努力によってデファクトスタンダードとして日本が開発したSOPが数多くの研究論文で引用され、6年間でCitation index 230という国際的に評価の高い研究成

果に繋がっている。本研究においても国内だけで完結するのではなく、測定データの信頼性を確保し、GEOTRACES等の国際情報公開データベースにも登録する。そのためにはサブテーマ(2)で開発する大気・海水試料中の高感度PFCs測定手法とそれをを用いたサブテーマ(1)での外洋調査手法、検出限界・再現性・回収率に加え分析法の原理から考察した精度管理（QAQC: quality assurance & quality control）をISO国際規格に準じたパフォーマンスデータとして成果発表することが必要である。

2. 研究開発目的

本研究において開発する、大気・海水試料中の高感度PFCs測定手法とそれをを用いたPFCs外洋調査手法を国際研究成果データベースに登録するために、検出限界・再現性・回収率等の基礎条件に加え分析法の原理にまで遡って考察した精度管理（QAQC: quality assurance & quality control）をISO国際規格に準じたパフォーマンスデータとしてまとめた。特に日本が確立したPFCsの水試料中微量測定技術は高精度ではあるが、エンドユーザーが使用する上で注意すべき精度管理要件の周知が不十分であり、結果として大量の吸着剤や溶媒を使用する分析精度の低い方法も一部で使用されており、環境測定値の信頼性を損なう結果となっている。

Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples

Leeuwen et al. EST (2006)

From the result of the first interlaboratory study on PFCs carried out in 2005.

	St (ng/mL)	Ft (ng/g)	Wt (ng/L)	Hb (ng/mL)
PFOS	22	37	20	9.8 <i>assigned</i>
RSD%	38(29)	125(18)	95(16)	56(9)
PFOA	7.8	10	19	1.8 <i>assigned</i>
RSD%	83(33)	201(20)	118(18)	42(11)

RSD% (number of result for Z-score in 38 participants)

図(4)-1 2005年までに行われた国際精度管理試験結果
(Leeuwenら 2006¹⁾ データより作成)

図(4)-1に示したのは2005年までに行われた国際精度管理試験の結果（Leeuwenら 2006¹⁾ データ

より作成)である。これから明らかなように、本事業開始以前、インハウスメソッドを用いたPFCs分析技術は精度が悪くRSDが200%を超える結果も得られている。この原因を明らかにしなくては、POPs条約有効性評価やいかなるリスク評価書も実効性が危ぶまれる。

本研究では、まずISO国際標準規格やJIS規格において行われた国内外精度管理試験結果を再解析し、海水中PFCsの超微量分析を普及させるためにどのような精度管理要件が必要か明らかにした。

また本研究で開発された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った。

3. 研究開発方法

世界初のPFCs国際標準分析法であるISO25101を作成した際に確立した世界23ヶ国にわたる国際連携を基に、開発した分析技術の国際的信頼性を確認するために、国際精度管理試験を行う。特にISO参加国はPOPs条約批准国のほとんどをカバーするため今後予定されるPOPs条約有効性評価の計画立案において国際的コンセンサスをとることが可能であり、日本発の環境モニタリング技術をPOPs条約標準技術とするために、十分な精度管理技術・標準操作手順書(SOP)を開発、国外中立機関の評価を得る。

4. 結果及び考察

(1) 過去の精度管理試験結果解析と外洋海水中PFCs超微量分析に必要な精度管理要件の確立

まず、どのような精度管理要件の検討が必要か明確にするために、過去の試験結果を再解析した。

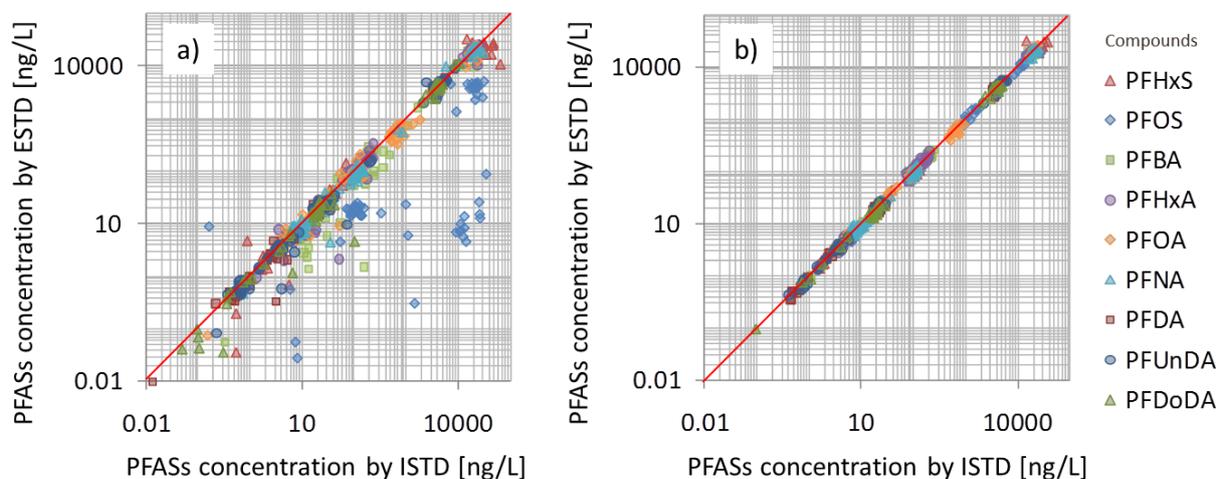
表(4)-1は2006年のISO国際精度管理試験、2008年、2009年のJIS国内精度管理試験結果についてまとめたものである。

それぞれ参加機関は、2006年のISO国際精度管理試験は9か国23機関、2008年のJIS国内精度管理試験は国内11機関、2009年のJIS国内精度管理試験では国内23機関であった。ISO25101の妥当性確認のための精度管理試験は2006年11月から2007年2月にかけて行われた。試験試料として、河川水・海水・廃水・低濃度標準品添加水、高濃度標準品添加水及び標準品の分析が行われた。国内では2回精度管理試験が行われた。2008年3月から7月に行われた2008年のJIS国内精度管理試験はではISO25101と同一の分析法を用いて水道水、海水、河川水、低濃度標準品添加水、高濃度標準品添加水及び標準品について試験を行った。2009年のJIS国内精度管理試験は、2009年9月から2010年1月にかけて行われ、JIS規格化のために工業用水・工場排水を主な測定対象とした。

まずアウトライナー(信頼性の低い外れ値)を棄却せずにZスコア解析した結果、大部分の参加機関では許容可能な許容可能な精度が得られていた。これは本試験においてインハウスメソッドではなく、ISO25101に準じた標準操作手順書を提供した効果が大きいと考えられる。従来は技能試験ではそれぞれの分析機関のインハウスメソッドを使用するが、本事業開始以前の分析機関の技能では、第三者機関によって精度が確認された標準操作手順書を用いないと十分な精度が得られないことが判明した。

表(4)-1 国内外精度管理試験の概要

	ISO-2006 trial		JIS-2008 trial		JIS-2009 trial	
Announcement date	Nov 2006		Mar 2008		Sep 2009	
Sample distribution	Dec 2006		Jun 2008		Nov 2009	
Deadline for report	Feb 2007		Jul 2008		Feb 2010	
Participant	23 laboratories from 9 countries		11 laboratories from Japan		23 laboratories from Japan	
Evaluated standard method	ISO/CD 25101		JIS draft		JIS draft with Annex A Filtration	
Analytical method	SPE + LC-MS/MS		SPE + LC-MS/MS		Filtration (as Annex A)+ SPE + LC-MS/MS	
Water sample	1. Seawater (500 mL x 3) 2. River water (500 mL x 3) 3. Spiked river water (500 mL x 3) 4. Spiked Milli-Q water A (500 mL x 3) 5. Spiked Milli-Q water B (500 mL x 3) 6. Waste water (100 mL x 1)		8. Tap water (500 mL x 3) 9. Seawater (500 mL x 3) 10. River water (500 mL x 3) 11. Spiked Milli-Q water C (500 mL x 3) 12. Spiked Milli-Q water D (500 mL x 3)		14. Waste water A (50 mL x 3) 15. Waste water B (50 mL x 3) 16. River water (500 mL x 3) 17. Spiked Milli-Q water (500 mL x 3)	
Standard sample	7. PFOS (0.2 mL in methanol x 1) PFOA (0.2 mL in methanol x 1)		13. N-measure (1.2 mL in methanol x 1)		18. A3 (0.5 mL in methanol x 1)	
Calibration standard	Not distributed (participants' own standard)		N-CS1, N-CS2, N-CS3, N-CS4, N-CS5 (1.2 mL, 0.1 - 50 ng/mL in methanol)		A1-CS1, A1-CS2, A1-CS3, A1-CS4, A1-CS5, A1-CS6 (0.5 mL, 0.02 - 50 ng/mL in methanol)	
Internal standard	MPFOS (0.2 mL, 47.8 µg /mL in methanol) MPFOA (0.2 mL, 50 µg /mL in methanol)		ML-1 (1 mL, 0.2 µg /mL in methanol) ¹³ C ₈ PFOA (1.2 mL, 1 µg /mL in methanol) ¹³ C ₈ PFNA (1.2 mL, 1 µg /mL in methanol)		A2 (1.2 mL, 0.2 µg /mL in methanol)	
Target compound	PFOS	PFOA	PFBS PFHxS PFOS PFDS PFPeA PFHxA PFHpA	PFOA PFNA PFDA PFUnDA PFDoDA	PFBS PFHxS PFHpS PFOS PFDS PFOSA PFBA PFPeA PFHxA PFHpA	PFOA PFNA PFDA PFUnDA PFDoDA PFTrDA PFTeDA PFHxDA PFOcDA

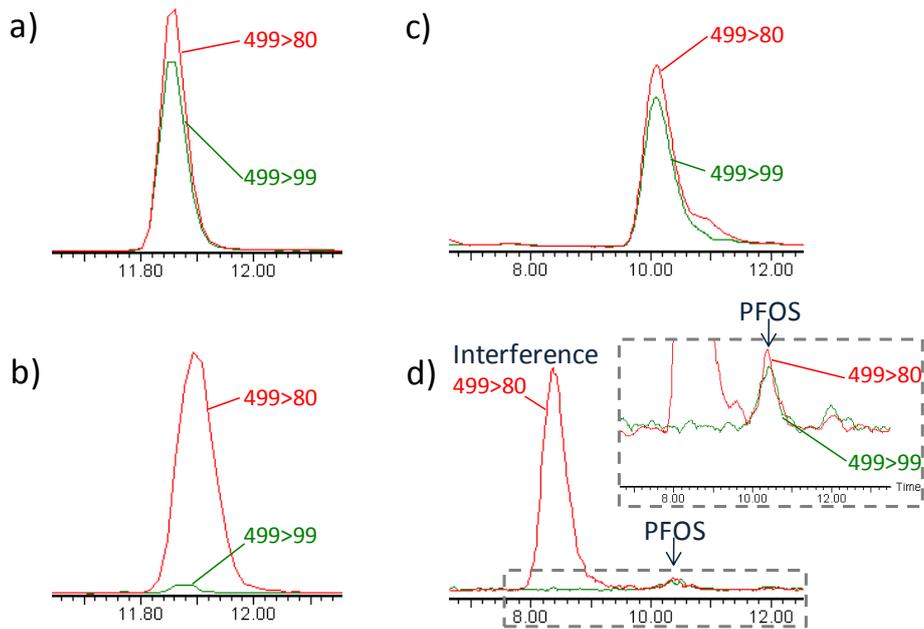


図(4)-2 内部標準法（ISTD）と外部標準法（ESTD）による水試料中PFASの分析値比較
 a)アウトライナーの棄却なし b)アウトライナーの棄却あり

次に外部標準法とサロゲート化合物を用いた内部標準法の比較を行った（図(4)-2）。a)はアウトライナーを棄却せずにすべての参加機関を示している。精度管理試験結果の報告に要求される条件を以下に示す。

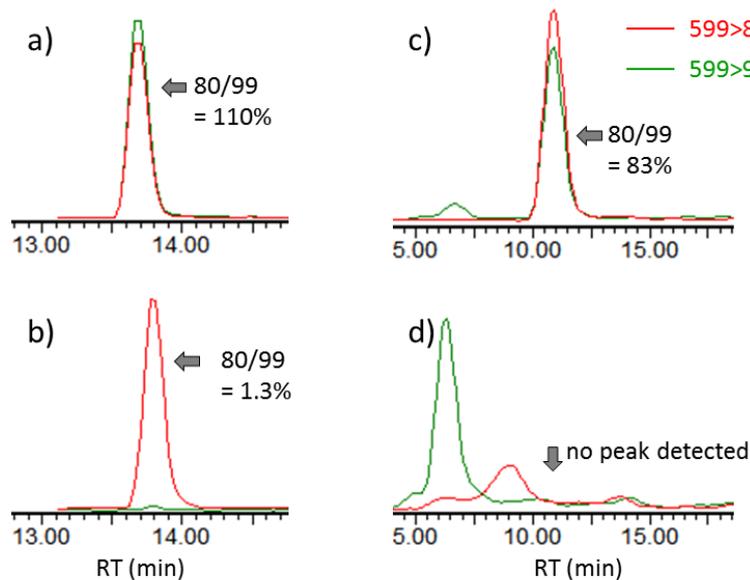
- ・ 70% < 内標準物質回収率 < 125%
- ・ CVr（併行精度変動係数：repeatability of coefficient variation） < 30%

これらの条件を満たさない機関の報告を棄却した結果がb)である。これから適切な精度管理技術を有する機関は外部標準法・内部標準法のデータが一致しており、回収率や併行精度のクライテリアを満たせば、ISTDダイオキシン類のようにサロゲートを用いる事は必ずしも必要でないことがわかる。逆にサロゲート法に頼りすぎると誤測定につながることも判明した。



図(4)-3 鶏卵抽出液中のPFOSのクロマトグラム

図(4)-3は鶏卵抽出液中のPFOS分析データである。a)とb)はそれぞれPFOSの標準物質を、一般に使用されるHPLCカラムであるBetasilカラムとイオン交換カラムであるJJ50-2Dで分離したクロマトグラムである。一方、c)とd)は鶏卵抽出物をそれぞれの分離カラムで分離測定した結果である。ほとんどの分析機関で使用されているBetasilカラムではPFOS標準物質と同一の保持時間にピークが検出されるのに対し、JJ50-2Dカラムでは検出されていない。これは鶏卵中の妨害物質がPFOSと共溶出しており、誤測定の原因となっていることが明らかである。



図(4)-4 海水抽出液中のPFDSのクロマトグラム

海水についてもよく似た現象が認められている。図(4)-4は海水抽出液中のPFDSのクロマトグラムであり、全図と同様に、a)とb)はそれぞれPFDSの標準物質、c)とd)は海水抽出液をそれぞれBetasilカラムとJJ50-2Dで測定したものである。鶏卵中のPFOSと同様に海水中PFDSは妨害物質の共溶出現象をうけており、注意深い確認試験が必須であることが判明した。

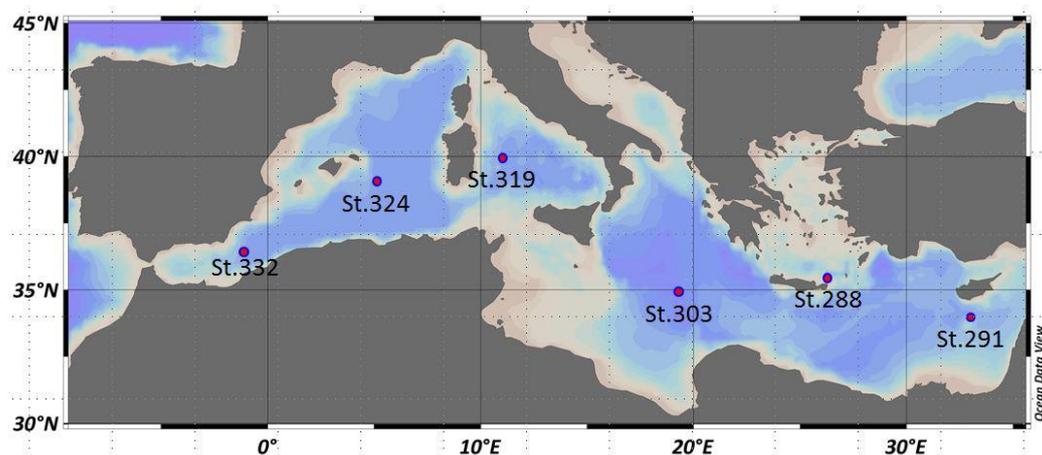
この問題はサロゲート法では解決できないため、一種類の測定カラムから得られた結果を盲信することは危険であり、異なった物理化学性による化合物分離が可能な最低二種類の分離カラムによる確認試験が必須であることが判明した。これはPFCs微量分析のもっとも重要な原則であり、この精度管理要件がエンドユーザーに守られていないことが、国内環境モニタリング結果の信頼性が不十分な一因と考えられる。

(2) 国際精度管理試験の遂行

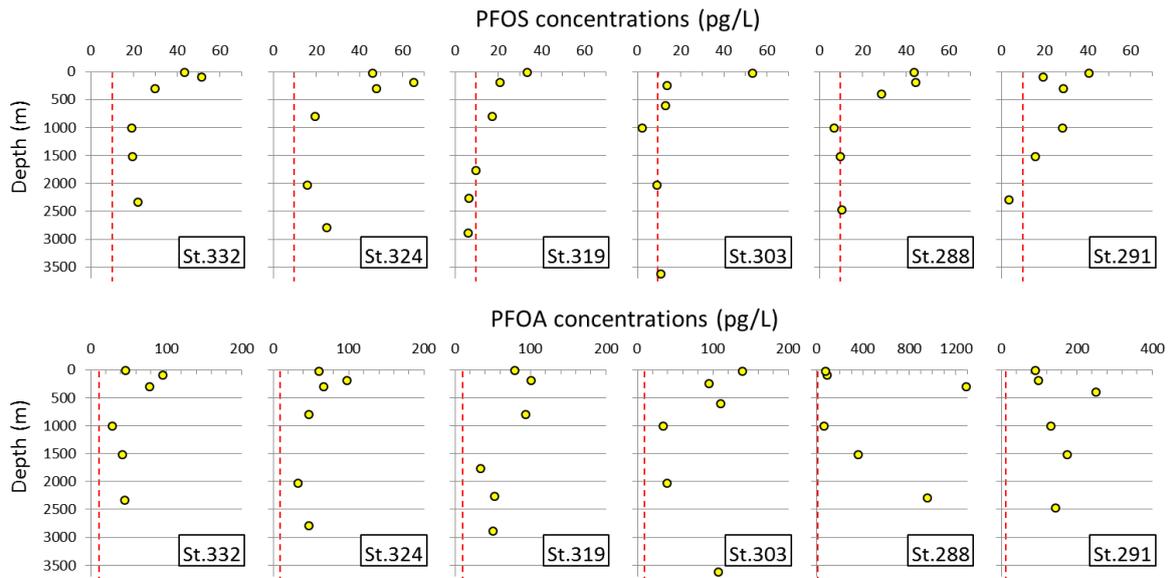
以上の解析結果を元に標準操作手順書を作成し、国際精度管理試験を行った。

平成23年から24年にかけて、研究チームが2008年に公表した「水溶性PFCs外洋海水中三次元分布モデル」を手本として、現在追従してきているドイツ研究機関であるライプニッツ研究所(IfM-GEOMER)と共同で超微量分析技術が必要な外洋表層海水と深層海水について共同分析を行った。

具体的には過去に採集した外洋海水試料(太平洋・北大西洋・南極海)とライプニッツ研究所で採集した地中海試料(M848, 2011年4月採集)を用いた。サブテーマ(1)で開発した超微量海水分析条件を反映させたSOPを参加機関へ配布するだけでなく、精度管理要件を徹底させるために研究分担者がドイツへ訪問し、詳細な技術指導を行った。これにより現状で最も分析が困難な試料についてどのような精度管理要件を満たせば分析値の相互比較が可能になるかについて検証した。試料採集地点を図(4)-5に示す。



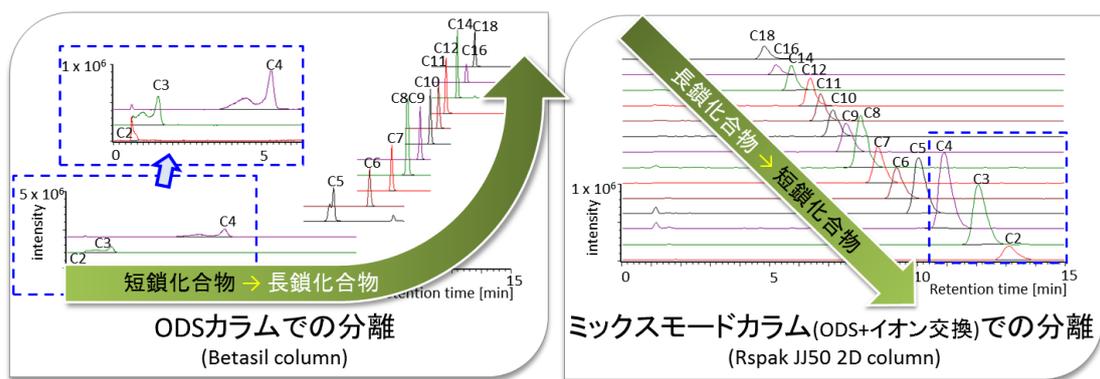
図(4)-5 地中海試料採集地点 (M843 航海)



図(4)- 6 地中海海水中 PFCs の鉛直分布

各地点試料のPFOS、PFOA濃度はおおむね一致しており、サブテーマ(2)で開発した分析法を用いる事で外洋海水中PFCsの微量分析が可能なる事が日本・ドイツの共同実験により証明できた。特に図(4)- 6に示す鉛直プロファイルの変化は地中海の水塊構造に密接に関係している事が伺われた。

これらの精度管理共同実験で使用される標準操作手順書 (SOP) はサブテーマ(2)で開発された図(4)- 7に示す分析法が基本となっている。これは特に物理化学性の異なる二種類の分析カラムを用いる事で、よきよう雑物質の共溶出による誤同定を防ぐ方法であるが、一種類のカラムを用いる分析法よりも複雑なために適切に分析を行うためには精度管理要件を明確化する事が必要となる。今回の試験により明らかになった精度確認要件を図(4)- 8に示す。



図(4)- 7 水試料中 PFCs の no-coelution 分析法

－実試料分析時の要確認事項－

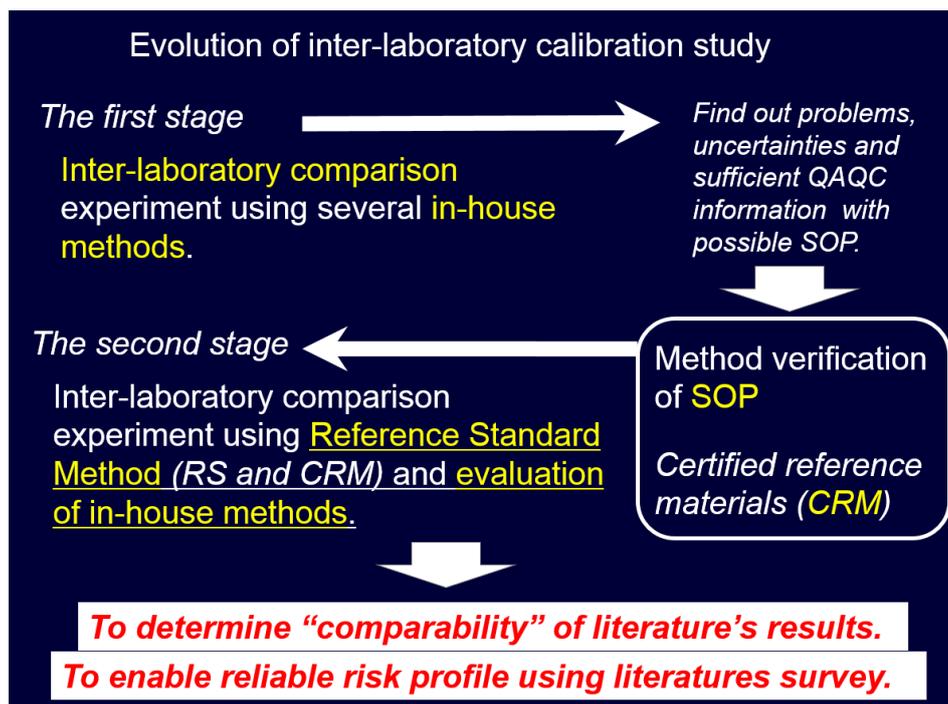
- ☑ **70% < 内標準回収率 < 125%**
contamination and/or sample losses during treatment, errors of injection, matrix effect
- ☑ **CV_r (繰り返し精度変動係数: *repeatability of coefficient variation*) < 30%**
contamination and/or sample losses during treatment, errors of injection, matrix effect
- ☑ **対象成分に対応した内標準物質の選定**
i.e.) PFOA with ¹³C-PFOA not ¹³C-PFHxA
- ☑ **標準液中と実試料抽出液中の対象成分のLCにおける保持時間の差 < 1%**
- ☑ **標準液中と実試料抽出液中の対象成分のプロダクトイオン相対比の差 < 25%**
matrix effect, co-elution

図(4)- 8 水試料中低濃度 PFCs 分析法の精度確認要件

また本研究と並行して計量標準センターで開発したPFOSとPFOAの認証標準物質(NMIJ CRM 4220-a)をワーキングスタンダードとあわせて評価した結果、両者の分析誤差は20%以内であった。したがって、本研究で公表される研究成果は、CRMとのトレーサビリティが確保され、世界初の「ISOトレーサブルな外洋海水中PFCsデータ」として国際海洋データベースの手本となる成果と言える。

また、中国南開大学との国際共同研究(2012年1月～2012年12月、Grand Number:21150110458)が2011年11月に中国政府に採択され、サブテーマ(2)とも連携し、本研究成果を地球規模モニタリング標準調査手法として国際的コンセンサスを取るために必須の、中国カウンターパートとの国際精度管理試験を行った。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行った。

平成23年8月に韓国で開催されたダイオキシン国際会議において、米国、Wadsworth center、ドイツ、ライプニッツ研究所、韓国、Hangu大学、中国、香港城市大学との国際精度管理試験を公表した。あわせて米国と共同で行った大気試料低温捕集装置(CMS)の検証試験結果「APPLICATION OF CRYOGENIC MOISTURE SAMPLER AND RECENT TECHNOLOGIES IN THE ANALYSIS OF PERFLUORO ALKYL SUBSTANCES」と、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」Environmental degradation of perfluorocalboxylic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFSAs) - Are these real persistent organic pollutants? -, について、PFOS特別セッションとクロージング講演で発表したところ、大きなインパクトを与えることに成功し、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した。



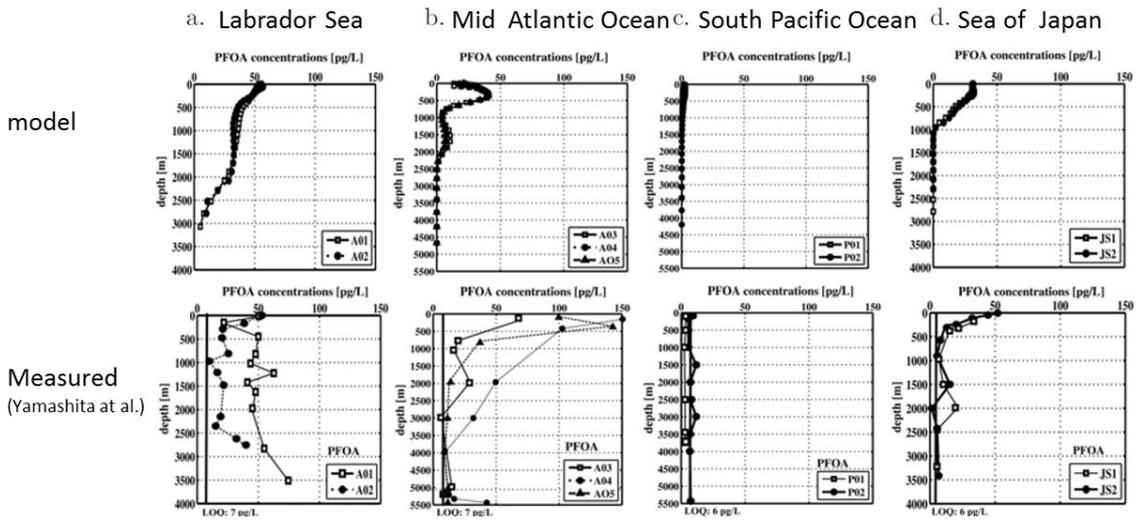
図(4)- 9 精度管理試験の進歩

図(4)- 9は環境測定に必須の精度管理試験の進歩を説明したものである。First stageでは技能試験参加機関のインハウスメソッドを用いて配布試料を分析する。国内で行われているほとんどの技能試験がこれに相当するが、これから得られる精度管理技術は外洋海中PFCs分析のような、高精度分析には不十分なことは明らかとなっている。重要なのはこの後のステップであり、First stageで得られた不確実性・分析誤差の原因を明らかにし、標準操作手順書を作ることが必須である。可能であれば認証標準物質(CRM)も整備が必要である。これらの精度管理要件を明確にし、参考分析法(reference standard method)を確立することで、初めてインハウスメソッドとそれから導かれる測定値の適正評価が可能になる。

現行のリスク評価書はFirst stageで行われているものがほとんどであり、本当の意味で信頼できるリスク評価を行うためにはsecond stageまで進化した精度管理技術を普及させることが必要と考えられる。

(3) 高精度精度管理技術を用いた外洋モニタリングデータの応用

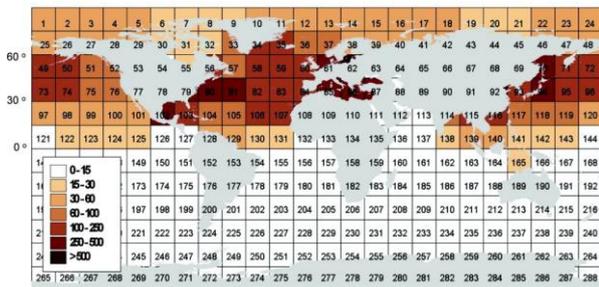
本研究で開発されたPFCs外洋環境調査技術を用いて行われた外洋分析データが国際的な将来予測モデルに使われた事例を簡単に説明する。



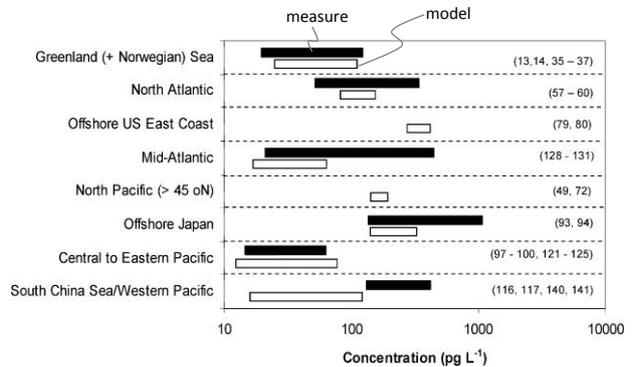
図(4)- 10 外洋海水中 PFCs 鉛直プロファイルを作成された PFCs 挙動モデル²⁾

図(4)- 10は2008年に公表したラブラドル海、北大西洋、南太平洋、日本海の海水中PFCsの鉛直分布を元にStemmler等が作成したPFCs挙動モデルである²⁾。これ以前には産業界の排出量を元にした簡易モデルしか存在せず、厳密な精度管理により初めて可能になった外洋海水中低濃度分析データの重要性は明らかである。

BETR Global model: A multimedia environmental fate model that describes the global environment as 288 regions based on a 15°x15° grid. Each region is subdivided into well-mixed compartments representing the atmosphere (two layer), soil, vegetation, freshwater, freshwater sediments and surface ocean water.



Modeled surface ocean concentrations (pg/L) in 2005 with the maximum emission scenario assuming pKa = 0 and air emissions diverted to land in region of origin.



Measured (■) versus modeled (□) surface ocean concentrations 2002–2006 (pg/L).

Measured values represent the range of reported concentrations in the geographical areas sampled, while modeled values represent the range of modeled concentrations (all scenarios) in the corresponding model regions (indicated in parentheses), assuming the maximum emission scenario.

Modeled concentrations with the minimum emission scenario are approximately 50% lower.

図(4)- 11 PFCs 全球分布予測³⁾

図(4)- 11は、産業界の生産使用量データとPFCsの物理化学性(pKa)をもとに全球分布を予測した

試みである³⁾。特に注目すべきは、本研究グループが公表した外洋海水測定データが予測モデルの根拠となっている点である。現在まで多くの研究者が外洋海水中PFCsの超微量分析に挑戦しているが、ほとんどの例で分析感度が不足し、有効なデータが得られていない原因を本サブテーマで明らかにすることができた。

この研究成果は国際的に高い評価を得、特にストックホルム条約有効性評価に直結する。具体的にはUNEPプログラムオフィサーのFielder博士と討議を重ね、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」に対する日本の参画の主要メンバーとして協力を要請された。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品規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。

また、PFCs超微量分析の精度管理要件の一般普及も本サブテーマの目的の一つであり、そのため、本プロジェクトについての一般講演会を平成24年2月（第一回一般講演会）と平成26年3月（第二回一般講演会）に開催した。第一回講演会の参加者は以下の通り、大学・研究機関23名（国立環境研他国内研究機関15名、国外研究機関（中国・ドイツ・インド・スリランカ）8名）、政府・官公庁1名、民間企業（PFCs製造メーカー、環境調査企業他）8名、一般2名の計34名。PFCs専門家以外の参加者からも活発な質問を得ることに成功した。第二回講演会の参加者は以下の通り、大学・研究機関15名（国内研究機関11名、国外研究機関（中国・韓国）4名）、民間企業3名の計18名。講演会資料の一部は下記に掲載され、一般からの質問・コメントを継続的に受け付けており、環境研究総合推進費の「国民との科学・技術対話」精神に適した成果普及・パブリックコメント評価体制が構築できた。

特に、中国・韓国のPFCs研究の中心機関である香港城市大学（中国、Lam副理事長）、HangYang大学（韓国、Moon教授）と確固たる共同研究体制を確立することができた。これは本研究グループの研究成果がアジアPFCs研究をけん引するレベルであることが広く認められたと考えられる。

5. 本研究により得られた成果

（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中の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とした全球モデル作成が期待できる。

以上により、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。

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所 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>

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」(図(4)- 12、

表(4)- 2) 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品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。

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。

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

Set-up and guidelines for monitoring - draft discussion paper

Jana Weiss, Jacob de Boer

Table of Contents

Table of Contents	1
Introduction	1
The Stockholm Convention and the Global Monitoring Plan.....	1
PFAS in the water column.....	2
Analytical aspects	4
Interlaboratory studies	4
Selection of analytes	6
Performance of GMP Network for PFAS monitoring	7
.....	7
Sample matrixes and sites	7
Sampling frequency	9
Recommendations	10
References	10

図(4)- 12 計画立案中の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ドラフト

表(4)- 2 計画立案中の 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
ドラフト

	JIS 2009 (Taniyasu et al. 2013)	4th ILS 2011 (Weiss et al. 2011)	Recommended methodology
Method	ISO 25101 acc. JIS	In-house methods	
Sample volume	500 mL surface water	200 mL drinking water	100 mL surface water
Sample pre-treatment	Filtration	Homogenization	Homogenization
Extraction technique	SPE (OASIS WAX Waters), pre-conditioned with 4 mL of 0.1% ammonia/methanol, 4 mL methanol and 4 mL water.	SPE (WAX 32%, HLB 23% and 32% unspecified SPE)	SPE (OASIS WAX Waters), pre-conditioned with 4 mL of 0.1% ammonia/methanol, 4 mL methanol and 4 mL water.
Extraction and clean-up	After sample is added to the SPE column, rinse with 4 mL acetate buffer (pH 4). Discard the eluate and centrifuge the column to absolute dryness. Extract was eluted with 4 mL methanol and 4 mL 0.1% ammonia/methanol.	Different between participants	After sample is added to the SPE column, rinse with 4 mL acetate buffer (pH 4) and 8mL THF:MeOH (75:25). Discard the eluate and let the column dry. Extract was eluted with 4 mL methanol with 0.1% ammonia.
LC-Column	Different between participants	Almost everyone used C18 column of different origins.	C18 column
LC/MS(MS)	Different between participants	The majority of the laboratories used LC - QQQ- MS (LC-MS/MS) (53%), and a few laboratories used Q-trap (13%), Orbitrap (7%) or a different LC-MS method.	LC -QQQ- MS
Mass labeled standards	Yes (Wellington commercial)	All participants used mass labeled internal standards but not for all target compounds	A wide range of mass-labeled standards
Target compounds	PFCA (C4-C18) and PFSA (C4-C10) and PFOSA	PFCA (C4-C14) and PFSA (C4-C10), PFOSA and 6:2 FTS	PFCA (C4-C14) and PFSA (C4-C10), PFOSA and 6:2 FTS

<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た「33nd 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。

6. 国際共同研究等の状況

平成23年から24年にかけて、研究チームが2008年に公表した「水溶性PFCs外洋海水中三次元分布モデル」を手本として、現在追従してきているドイツ研究機関であるライプニッツ研究所 (IfM-GEOMER)と共同で超微量分析技術が必要な外洋表層海水と深層海水について共同分析を行った。サブテーマ(2)で開発した超微量海水分析条件を反映させたSOPを参加機関へ配布するだけでなく、精度管理要件を徹底させるために研究分担者がドイツへ訪問し、詳細な技術指導を行った。これにより現状で最も分析が困難な試料についてどのような精度管理要件を満たせば分析値の相互比較が可能になるかについて検証した。各地点試料のPFOS、PFOA濃度はおおむね一致しており、サブテーマ(2)で開発した分析法を用いる事で外洋海水中PFCsの微量分析が可能な事が日本・ドイツの共同実験により証明できた。

また、中国南開大学との国際共同研究(2012年1月～2012年12月、Grand Number:21150110458)が2011年11月に中国政府に採択され、サブテーマ(2)とも連携し、本研究成果を地球規模モニタリング標準調査手法として国際的コンセンサスを取るために必須である中国カウンターパートとの国際精度管理試験を行った。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行った。

平成23年8月に韓国で開催されたダイオキシン国際会議において、Wadsworth center (米国)、ライプニッツ研究所 (ドイツ)、HangYang大学 (韓国)、中国香港城市大学 (中国) との国際精度管理試験を公表した。

この研究成果は国際的に高い評価を得、特にストックホルム条約有効性評価に直結する。具体的にはUNEPプログラムオフィサーのFielder博士と討議を重ね、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」に対する日本の参画の主要メンバーとして協力を要請された。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品規制条約に直接貢献した貴重な研究成果と言える。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI, G. PETRICK and K. KANNAN: Chemosphere, 90, 5, 1686-1692, (2013)

“The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related

fluorochemicals”

- 2) S. TANIYASU, K. KANNAN, Q WU, K.Y. KWOK, L.W.Y. YEUNG, P.K.S. LAM, B. CHITTIM, T. KIDA, T. TAKASUGA, Y. TSUCHIYA and N. YAMASHITA: *Analytica Chimica Acta*, 770, 3, 111-120 (2013)

“Interlaboratory trials for analysis of PFOS and PFOA in water samples: performance and recommendations”

- 3) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, H.B. MOON, K.Y. KWOK, P.K.S. LAM, Y. HORII, G. PETRICK and K. KANNAN: *Environ. Int.*, 55, 25-32 (2013.5)

“Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances?”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) P.K.S Lam and L. Bommanna edited: *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*, CRC press, 593-628 (2011)

“Chapter 26 Global distribution of PFOS and related chemicals (authors: N. Yamashita, L.W.Y. Yeung, S. Taniyasu, K.Y. Kwok, G. Petrick, T. Gamo, K.S. Guruge, P.K.S Lam, L. Bommanna)”

- 2) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版（2013）
- 3) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第 8 章 同位体の人工有機化合物への応用（執筆担当：山下信義・堀井勇一）」
- 4) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第 9 章 同位体の製品分析への応用（執筆担当：谷保佐知、山下信義）」
- 5) 馬淵久夫・宮崎章・山下信義編：同位体環境分析、丸善出版、213 -226 (2013)
「第 1 4 章 ダイオキシン・環境ホルモン研究に使用される同位体（執筆担当：山下信義）」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI and K. KANNAN: 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2011), Brussels, Belgium, 2011
“A novel finding of photodegradation of “persistent” perfluorinated compounds on snow surface”
- 2) N. YAMASHITA, S. TANIYASU, E. YAMAZAKI, G. PETRICK, S.B. DETLEF and K. KANNAN: *Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2011)*, Brussels, Belgium, 2011
““The earthquake 3.11”A preliminary report on the disturbance of hazardous environmental chemicals in coastal regions of Japan after m 9.0 earthquake, tsunami and fire”
- 3) 山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、KWOK Y. Karen、村野健太郎：第 52 回大気環境学会年会（2011）
「陸域から海洋への人工フッ素化合物輸送過程の研究」 **優秀ポスター発表賞受賞**
- 4) 谷保佐知、山崎絵理子、山下信義、KANNAN K.: 環境ホルモン学会第 14 回研究発表会（2011）
「自然環境下でのPFOS関連物質光分解反応の解析／PHOTODEGRADATION OF "PERSISTENT" PERFLUORINATED COMPOUNDS UNDER THE NATURAL ENVIRONMENT」
- 5) 山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、KWOK Y. Karen、梅原修介、村野健太郎、蒲生俊敬：環

- 境ホルモン学会第14回研究発表会（2011）
「ヒマラヤ氷河・日本海溝・太平洋外洋域にわたるPFOS関連物質の空間推移」
- 6) N. YAMASHITA : The 3rd Winter Symposium on Persistent Organic Pollutants and Emerging Contaminants, Gangwon-do, Korea, 2012 (依頼講演)
“Quality assurance and quality control for PFCs analysis-ISO25101 and new standard for POPs monitoring”
- 7) 蒲生俊敬: 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講演会 (2012)
「環境研究総合推進費B1106「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」研究計画と進捗状況について／"Environmental chemistry for understanding the global kinetics of persistent perfluorinated chemicals (PFCs) in the ocean」
- 8) 宮崎章、山下信義: 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講演会 (2012)
「日本沿岸海水における In, Ti, Bi と PFCs の分布 - 東日本大震災による影響評価／Distribution of In, Ti, Bi and PFCs in coastal waters of Japan - possible disturbance by the earthquake in 3.11.」
- 9) 山崎絵理子、梅原秀介、村野健太郎、山下信義: 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講演会 (2012)
「ヒマラヤ氷河から日本海溝、太平洋外洋域まで、高低差14,000m、水平距離4,500kmにわたるPFCs多成分微量分析による空間変動の解析／Spatial distribution of PFOS related chemicals from the Himalayas to the Pacific Ocean, through the Japan Trench」
- 10) 谷保佐知、山下信義、山崎絵理子、PETRICK G.、TANHUA T.、蒲生俊敬: 白鳳丸クリーン観測による微量元素・同位体研究の現状と展望 (2012)
「PFOS関連化合物の精密環境分析が海洋化学研究に果たす役割」
- 11) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, G. PETRICK, T. GAMO, P.K.S. LAM and K. KANNAN: International Workshop on Ocean Observation Technology for understanding the environmental change in the East/Japan Sea, Seoul, Korea, 2012 (招待講演)
“PFOS and related chemicals as novel research tools for global oceanic study including the Japan/East Sea”
- 12) 谷保佐知、山崎絵理子、K. KANNAN、G. PETRICK、山下信義: 日本分析化学会第72回分析化学討論会 (2012)
「精密環境分析を可能にするための国内外精度管理研究 - ISO25101 (PFOS/PFOA)とJIS K0450-70-10を例にして」
- 13) 山崎絵理子、谷保佐知、G. PETRICK、K. KANNAN、村野健太郎、蒲生俊敬、山下信義: 日本分析化学会第72回分析化学討論会 (2012)
「ヒマラヤ氷河、ガンジス川、日本海溝、太平洋深海まで 高低差14000 m、水平距離12000 kmにわたるPFOS類の地球規模空間変動測定技術の開発」
- 14) S. TANIYASU, N. YAMASHITA, E. YAMAZAKI, G. PETRICK, K.Y. KWOK and K. KANNAN: 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012

- “The environmental alteration of perfluoroalkyl substances by photochemical reaction”
- 15) E. YAMAZAKI, N. YAMASHITA, S. TANIYASU, G. PETRICK, T. TANHUA, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
 “Accidental input of perfluoroalkyl substances from land to ocean by the disaster of tsunami, EQ3.11, Japan”
- 16) N. YAMASHITA, S. UMEHARA, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, T. TANHUA, G. PETRICK, K. KANNAN and T. GAMO, 32nd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Cairns, Australia, 2012
 “Perfluoroalkyl substances in the Mediterranean Sea - In comparison with global ocean study”
- 17) 梅原秀介、山崎絵理子、山下信義、谷保佐知、村野健太郎、蒲生俊敬：第53回大気環境学会年会，横浜（2012）
 「低温捕集型大気サンプラーを用いた海洋調査法の開発」
- 18) 山下信義、山崎絵理子、谷保佐知、宮崎章、木村明、田尾博明：化学物質のモニタリング手法とその応用－残留性有機汚染物質を例に－（2013）
 「東日本大震災巨大津波による陸起源有害化学物質の海洋負荷について」
- 19) 山崎絵理子、谷保佐知、山下信義：2013年度日本海洋学会春季大会、日本海洋学会シンポジウム 日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化：その驚くべき実態に迫る！（2013）
 「日本海及び周辺海域のPFOS関連物質汚染の歴史的推移について」
- 20) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, T. ENOMOTO and K. KANNAN: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013.8
 “Application of Cryogenic Moisture Sampler and recent technologies in the analysis of perfluoroalkyl substances”
- 21) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, N. HANARI, Y. HORII, K. KANNAN and J FALANDYSZ: 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013.8
 “Environmental degradation of perfluorocalboxylic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFSAs) - Are these real persistent organic pollutants? -”
- 22) E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, N. YAMASHITA, N. HANARI, Y. HORII, K. KANNAN and J FALANDYSZ: Element Cycle In The Environment Bioaccumulation - Toxicity – Prevention, Warsaw, Poland, 2013.9
 “A study on photodegradation of perfluoro calboxylic acids and perfluoro sulfonic acids in the ambient environment”
- 23) H. GE, T. ZHANG, E. YAMAZAKI, S. TANIYASU, M. HATA, M. FURUUCHI and N. YAMASHITA: International Conference of PM2.5 & Energy Security 2014, Kyoto, Japan, 2014.3
 “Development of particle sampler for emerging pops, PFOS and related chemicals”
- 24) 山崎絵理子、谷保佐知、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬、宮澤泰正、熊本雄一郎：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、東京 (2014.3)

「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」

- 25) 谷保佐知、山崎絵理子、島村紘大、山下信義、蒲生俊敬: 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、東京 (2014.3)

「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」

- 26) 山下信義: 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」、東京 (2014.3)

「PFOS関連物質の外洋汚染調査とUNEP外洋モニタリングへの貢献」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催 (主催のもの)

- 1) 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講演会 (2012年2月27日、産業技術総合研究所西事業所第2会議室、出席者34名)
- 2) 「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」国際セミナー (2013年2月19日、東京大学大気海洋研究所 講義室1、参加研究者11名)
- 3) 日本海洋学会シンポジウム「日本海および周辺海域でいま進みつつある環境の変化: その驚くべき実態に迫る!」 (2013年3月25日、東京海洋大学品川キャンパス 32番教室、参加研究者約50名)
- 4) 日本海: 小さな海の大きな恵み (2013年7月15日、三越劇場、観客約200名)
- 5) 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 (2014年3月13, 14日、東京大学大気海洋研究所講堂、出席者約100名)
- 6) 2014年度日本海洋学会春季大会、「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 -」 (2014年3月26日、東京海洋大学講義棟22番講義室、出席者約50名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) S. P. J. VAN LEEUWEN, A. KARRMAN, B. VAN BAVEL, J. DE BOER and G. LINDSTROM: Environ. Sci. Technol., 40(24), 7854-7860 (2006)
“Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples”

- 2) 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”
- 3) J. M. ARMITAGE, M. MACLEOD and I. T. COUSINS, *Environ. Sci. Technol.* 43, 1134-1140 (2009)
“Modeling the global fate and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanoate (PFO) emitted from direct sources using a multispecies mass balance model”

Chemical Oceanography to Elucidate Global Kinetics of Persistent Perfluorinated Chemicals (PFCs)

Principal Investigator: Toshitaka GAMO

Institution: The University of Tokyo
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-City, Chiba 277-8564,
JAPAN
Tel: +81-4-7136-6080 / Fax: +81-4-7136-6081
E-mail: gamo@ori.u-tokyo.ac.jp

Cooperated by: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
Hirosaki University

[Abstract]

Key Words: PFCs, PFOS, Marine geochemistry, Global distribution, Ocean environment, Chemical tracer, Oceanic transportation, International research cruise, Time trends, Persistent perfluorinated chemicals (PFCs), Plutonium, Inter-laboratory trials, Traceability

A group of persistent perfluorinated chemicals (PFCs) including PFOS and related chemicals were precisely measured in open ocean water samples collected by the international cooperative research cruises, using research vessels Hakuho-Maru, Tansei-Maru, and Mirai. Totally 1835 samples of surface and deep sea waters were obtained for the PFCs measurements, covering the Pacific Ocean, the Atlantic Ocean, the Arctic Ocean, the Atlantic Ocean, the Indian Ocean, and mostly all over the world.

In order to understand the global distribution and fate of PFCs, we have developed ultra-trace analysis method for the series of PFC in the open seawater and open ocean air. New concept of air sampler "Cryogenic Moisture Sampler (CMS)" enables us to collect large volume air with moisture in the open ocean. International calibration study was carried out during the project. The study revealed that strict quality assurance and quality control (QAQC) is necessary to conduct open ocean monitoring survey of PFCs. The result was presented in the international conference to recommend QAQC for UNEP monitoring survey of PFCs in ocean incoming 2015.

Up-to-date world maps were successfully drawn to show the global distribution of PFOS and PFOA for the surface waters using the developed analytical method. The cross section of PFOA concentration was firstly described in the northwestern Pacific Ocean and suggested that most of PFOA pollution still remained in sub-surface water down to

300 m deep. In the Asia region, horizontal transport of PFOA in surface water could be traced up to 165E at relatively higher concentration.

Significant temporal changes were found in both PFOS and PFOA in the ocean. Concentration of PFOS and PFOA in surface waters collected in the Japan Sea increased three times and five times, respectively, between 2005 and 2010. This is probably due to the input of contaminated surface water from the East China Sea through the Tsushima Strait. Time-series monitoring of PFCs in seawater should be continued not only in the Japan Sea but also in global oceans for the protection of ocean environments in the future.

In order to evaluate PFCs as chemical tracers, their water column profiles were compared with those of plutonium, which is well known as a traditional chemical tracer. The increasing rate of PFOS/PFOA in the Japan Sea was smaller than those of plutonium. It indicated that PFCs was easier transported by ocean currents than plutonium.

Over all, these results clearly demonstrated that the PFCs are good chemical tracers for various studies on ocean dynamics.