

外洋環境におけるペルフルオロアルキル化合物の挙動解析

島村, 紘大 / SHIMAMURA, Kodai

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011393>

外洋環境におけるペルフルオロアルキル化合物の挙動解析

ENVIRONMENTAL FATE OF PERFLUOROALKYL SUBSTANCES IN OPEN OCEAN ENVIRONMENT

島村 紘大

Kodai SHIMAMURA

指導教員 村野健太郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Perfluoroalkyl substances (PFASs) such as perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) are global environmental contaminants. However, it is not well known about environmental fate of PFASs, especially for global transportation. One of the reason is PFASs has unique physicochemical properties. They have high water solubilities despite the low reactivity of C-F bond, which also imparts high stability in the environment. In this study, we investigated concentrations of PFASs in open ocean environment (seawater and atmosphere). Here we report a global scale monitoring survey of PFASs conducted during 2002 – 2013.

Key Words : *Perfluorooctanesulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic acid (PFOA), Perfluoroalkyl substances (PFASs), environmental fate*

1. 緒言

PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸) や PFOA (ペルフルオロオクタン酸) をはじめとする PFASs (ペルフルオロアルキル化合物) は優れた物理化学的特性ゆえに機能性材料として様々な工業製品に使用されてきた。近年、難分解性や生物蓄積性、長距離輸送性が確認され、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) に追加された。加盟国に製造・排出規制や国際的な環境モニタリングが求められ、地球規模での環境動態解明が急務となっている。しかし、超微量測定技術が必要な外洋海水の測定例は数少なく、本格的な調査研究は現在までほとんど存在しない。

本研究では、大気試料低温捕集装置等、新規技術を用いて外洋環境における海水・大気中の PFASs 濃度を測定し、空間的・時間的変化を解析した。

2. 試料及び分析方法

(1) 試料

海水試料は (独) 海洋研究開発機構 (JAMSTEC) や東京大学大気海洋研究所、ドイツ・ライプニッツ研究所他の協力のもと、研究調査船 (「淡青丸」や「みらい」、 「Meteor」等) を用いて 2002 年から 2013 年までの 12 年間で採集された沿岸・外洋海水試料である。

大気試料は研究調査船「みらい」で北極海 (2013.8. – 2013.10.) と南極海 (2012.11 – 2013.1.) にて、大気試料低温捕集装置 (CMS : Cryogenic Moisture Sampler) ^[1] を用いて捕集を行った。

(2) 分析方法

採集した試料は、(独) 産業技術総合研究所で分析を行った。分析方法は ISO25101 に準じ^[2]、固相抽出 (Oasis[®]WAX) と高速液体クロマトグラフィー—タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた。特に分析値の信頼性を確保するために複数の確認質量数 (m/z) による定量と分析原理の異なる 2 種類の HPLC カラム (Betasil C18 と JJ-50 2D) を用いて二重測定を行った。分析対象はスルホン酸基を持つ PFASs 及びカルボン酸基を持つ PFCAs、前駆体等の全 24 種類とした。

3. 結果及び考察

(1) 表層汚染全球図

図 1 に PFOS 及び PFOA の表層汚染図を示す。データの一部は Benskin J. P. et al.(2012)から引用した (75° N 90° W ~ 60° S 10° E の一部分) ^[3]。

南米の一部の海域を除き PFOA は PFOS よりも高濃度で検出され、PFASs よりも PFCAs の方が環境中に多く存在していることが判明した。また中部・北大西洋とアジアの汚染が進行しており、工業国からの排出を反映していると考えられる。一方で太平洋中央部や南極海などの北半球大陸 (発生源) から離れた海域では低濃度で検出され、極域圏の濃度は北極圏の方が高濃度であった。このことから PFASs 汚染は発生源が存在する北半球を中心に拡大しているが、海水経路による長距離輸送^[4]によって南極圏へ到達するにはまだ時間がかかると考えられる。

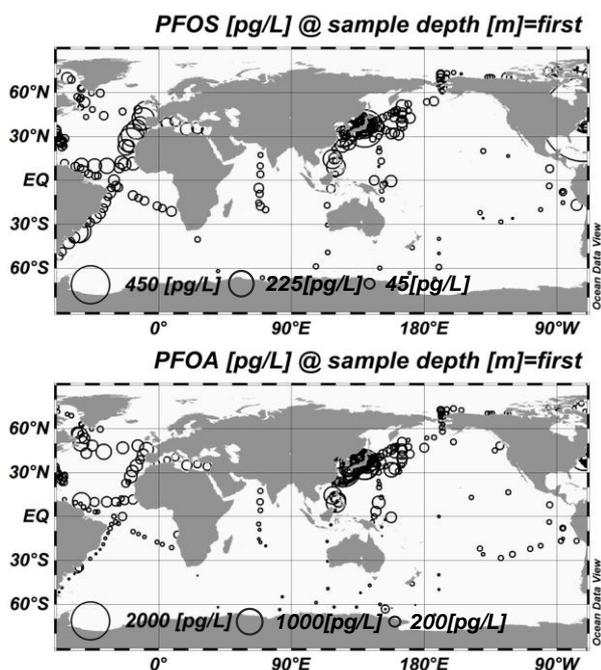


図1 2002年から2013年に採集された表層海水中PFOS (上) 及びPFOA (下) 濃度[pg/L]

(2) 極域圏のPFASs濃度

図2及び図3に北極海と南極海のPFASs濃度を示す。北極海ではPFBAが大気・表層海水いずれにおいても高濃度で検出されたのに対し、南極海では検出されなかった。PFBAはPFOAの代替物質として近年、使用が盛んになっていることが知られている。北半球(発生源)で使用・排出されたPFBAが既に北極海まで到達した可能性が考えられる。またPFBAは環境中での光分解によって生じる最終化合物として考えられており^[5]、前駆体からの分解産物によって高濃度になった可能性も考えられる。さらに同一海域では、大気及び表層海水中の濃度・組成は類似しており、大気から外洋、もしくは海洋から大気へのPFASsの分配の可能性が示唆された。

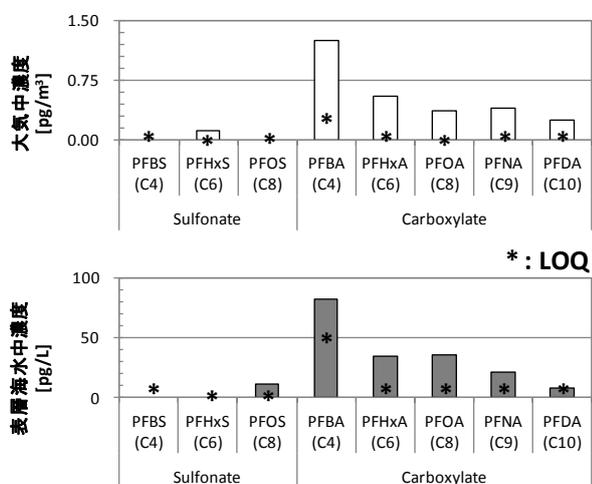


図2 北極海におけるPFASsの大気中濃度[pg/m³]及び表層海水中濃度[pg/L]

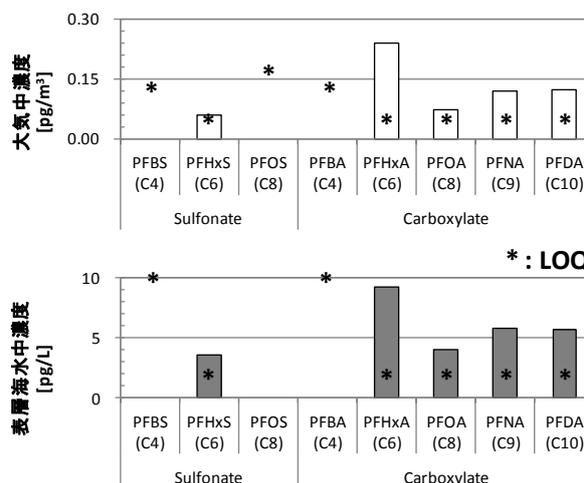


図3 南極海におけるPFASsの大気中濃度[pg/m³]及び表層海水中濃度[pg/L]

4. 結言

以上の研究より、PFASsの外洋汚染分布を明らかにすることで全球規模の汚染状況を把握できるだけでなく、地球化学トレーサーとして地球規模物質循環研究へ応用できることが分かった。また、PFASsの海洋観測データを解析することで極域圏への輸送量推定などモデル研究にも活用することができる。特に、実測値とシミュレーションが一致しない海域及び水深では未知の現象が起きている可能性が考えられ、このような人為起源有害化学物質の動態モデルを作成することで、地球規模の環境変動に関して重要な知見が得られることが期待される。

5. 謝辞

本研究の一部は環境研究総合推進費(5B1106)及び科研費(25740010、24310020)によって行われた。

東京大学大気海洋研究所及びJAMSTECスタッフには試料採集に協力いただき、ここに感謝の意を示す。

参考文献

- [1] Yamazaki, E. et al. : Application of cryogenic moisture sampler and recent technologies in the analysis of perfluoro alkyl substances, *Organohalogen Compound.*, Vol.75, pp.1299-1302, 2013
- [2] ISO25101 : Water quality - Determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) - method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography / mass spectrometry, 2009
- [3] Benskin, J. P. et al. : Perfluoroalkyl Acids in the Atlantic and Canadian Arctic Oceans, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.46, pp.5815-5823, 2012
- [4] Yamashita, Y. et al. : Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters, *Chemosphere*, Vol.70, pp.1247-1255, 2008
- [5] Taniyasu, S. et al. : The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals, *Chemosphere*, Vol.90, pp.1686-1692, 2013