

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25740010

研究課題名(和文)北極海海水・周辺氷河融解による有害化学物質再放出現象の定量的評価研究

研究課題名(英文)Occurrence and distribution of persistent perfluoroalkyl substances in the polar region and evaluation of its fate

研究代表者

谷保 佐知(Taniyasu, Sachi)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00443200

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：北極海および南大洋から海水・海上大気試料を採取し、開発した分析方法を用いて残留性ペルフルオロアルキル化合物(PFASs)を調査した。

北極域と南極域のPFASs濃度を比較すると、海水・大気試料共に北極域濃度が高く、発生源が集中する北半球の影響が大きいと考えられた。短期的には強風等による生じた海水の鉛直混合により、PFASsも同様な挙動をしていることを初めて明らかにした。さらに、海水融解水濃度とPFASs濃度に相関が見られた。以上より、極域に輸送または海水・氷河融解によりこれらの有害化学物質が再汚染している可能性や、海水・大気中に残留する有害化学物質の起源・相互関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Environmentally persistent perfluoroalkyl substances (PFASs) have appeared as a new class of global pollutants. These compounds have recently emerged as a priority environmental pollutant due to its widespread finding in biota including both Arctic and Antarctic. However it is not well known about environmental fate of PFASs, especially in the Polar region.

In this study, the seawater and air samples from the Arctic and the Antarctic Ocean were collected and analyzed with newly developed ultra-trace level analysis. In comparison to PFAS concentrations measured eight years ago in the Arctic Ocean, the concentrations in this study were found to be almost same order and the same compositions. On the other hands, PFASs were mixed vertically and dramatically changed in short-term after strong wind event in the Arctic Ocean. It is first observation that PFAS concentrations were changed in the short-term, because of mixing event of seawater.

研究分野：環境分析化学

キーワード：残留性有機汚染物質 ペルフルオロアルキル化合物 北極海海水消失 環境動態解析

1. 研究開始当初の背景

残留性有機汚染物質 (POPs) は産業革命以降の過去 100 年間に、莫大な量が生産・使用・環境へ放出、北半球で使用され。これら化学物質の多くが大気経由で北極域へ長距離輸送され北極海海氷と周辺氷河中に高濃度に蓄積されていると考えられている。長距離輸送中の濃縮現象により使用場所よりもさらに高濃度になる場合もあり、深層水塊と同様に北極海周辺地域は有害化学物質の最終到達場所 (final sink) と考えられてきた。しかし、温暖化による海氷融解で蓄積されていた化学物質が開放環境へ再放出され、有害化合物を高濃度に含む淡水やガスとして北極域生態系を汚染している可能性が指摘されている。現在までこの現象を定量的に明らかにした研究報告はなく、地球温暖化現象と有害化学物質地球汚染の新たな理解に繋がるリスク評価研究としてストックホルム条約 (POPs 条約) 検討委員会 (2011 年) でも緊急に行うべき研究課題として重視されていた。また、モデル研究では発生源が多く存在する中緯度域では、2010 年以降 PFOS 濃度が減衰すると予測されている一方、極域圏では逆にペルフルオロオクタン酸 (PFOS) 濃度は徐々に増加すると予測されている (図 1, Armitage et al., 2009)。しかし、極域では試料の採取が困難であり、また発生源から遠く離れた外洋域ではペルフルオロアルキル化合物 (PFASs) は極低濃度であることから、これまで調査がほとんどされていないのが現状である。これら環境汚染物質を適切に管理するためにも、極域の汚染状況の調査により POPs の動態を明らかにすることが重要である。

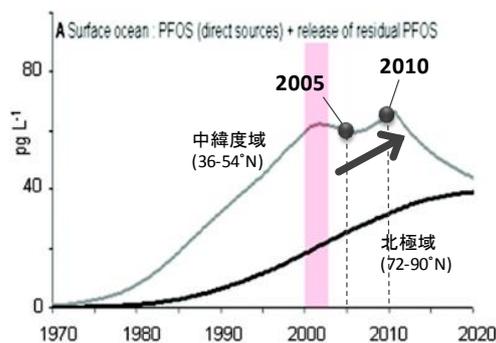


図 1 PFOS の表層海水濃度予測 (赤色は PFOS 排出量の段階的廃止時期を示す) (Armitage et al., 2009)

2. 研究の目的

本研究者は、POPs 研究が有害化学物質としての観点からのみ行ってきたこれまでの方法とは異なり、POPs の中でも特に難分解性、水溶性で、超微量分析が可能であるという、3 つの要件を有するフッ素系環境汚染物質であるペルフルオロオクタン sulfonate (PFOS) 関連物質について、地球規模の物質循環の化学トレーサーとしての有用性

に着目し研究を行ってきた。

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 5,000 m の海水にも残留することを明らかにした。さらに、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、詳細解析した結果、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、PFASs の外洋環境挙動が支配されていることを発見した。これにより、PFASs の遠距離輸送メカニズムにおいて、海流による地球規模長距離輸送メカニズムの重要性を指摘した。また、環境研究総合推進費で実施した研究 (課題番号 5B-1106) では、外洋大気にも適用可能な「大気試料低温捕集装置: cryogenic moisture sampler」を柴田科学(株)と共同で開発した。

本研究ではこれらの研究成果を直接応用し、極域環境での PFASs の分配状況を最先端の分析化学的手法を用いて解析する。

地球温暖化により海氷及び周辺氷河融解の影響を受けている、北極海 (北極海カナダ海盆、ボーフォート海、チャクチ海)、ベーリング海、南大洋から海水・海上大気試料を採取し、これらに蓄積されている PFASs を分析し、極域に輸送または海水や氷河融解によりこれらの有害化学物質が再汚染している可能性や、海水・大気中に残留する有害化学物質の起源・相互関係を明らかにする。

また、極域のスペシメンバンク試料の分析から得られる「採集時期の異なった過去の試料から得られた時系列変化」を比較する事で、より信頼性の高い POPs 汚染時系列変化の再構成を行う。

3. 研究の方法

(1) 試料採取

① 海水試料

北極海海水試料は独立行政法人海洋研究開発機構 (JAMSTEC) が保有する研究観測船「みらい」にて、2013 年 8 月～2013 年 10 月にかけて採集を行った (航海 ID : MR13-06)。鉛直方向の海水試料は、CTD ロゼッタ採水 (ニスキン) を用いて採水した (St.01 : 42°45N, 171°45W : 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 m)。St1 では、短期的な時系列変化を観測するため、同地点で 2013 年 9 月 11 日～2013 年 9 月 21 日までの期間で 3 回採水を行った。

南大洋海水試料は研究観測船「みらい」にて、2012 年 11 月～2013 年 1 月にかけて採集を行った (航海 ID : MR12-05)。

② 大気試料

大気試料の捕集は、大気試料低温捕集装置 (CMS : Cryogenic Moisture Sampler) (Yamazaki et al., 2013) を用いて、MR13-06 および MR12-05 航海中に行った。本装置の概略図を図 2 に示す。本装置は、「バブラー」と「コールドトラップ」と呼ばれる 2 つのトラップから構成される。バブラーで

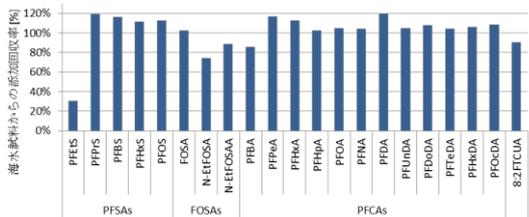


図 4 海水 1 L に対して Oasis®WAX 150 mg カートリッジ 2 本を用いた添加回収率

しかし、外洋海水の抽出方法においてカートリッジを 2 本に増やすことにより、作業効率の低下やブランク増加などの可能性が考えられる。そのため、固相の充填量を増やすことで短鎖化合物の回収率改善と作業効率の向上及びブランク低減を図った。

図 5 に、Oasis®WAX 300 mg を 1 本用いた場合の海水試料添加回収試験結果を示す。pH3 に調整した海水 1 L を Oasis®WAX 300 mg のカートリッジ 1 本を用いて抽出した場合、PFETs 以外の化合物では 80 %以上の回収率であった。

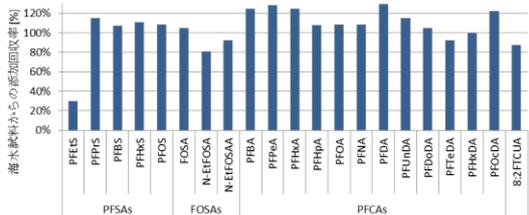


図 5 海水 1 L に対して Oasis®WAX 300 mg カートリッジ 1 本を用いた添加回収率

次に、Oasis®WAX-Sea 500 mg 1 本の海水試料添加回収試験結果を図 6 示す。その結果、Oasis®WAX 500 mg のカートリッジ 1 本を用いて抽出した場合、全ての化合物において 80 %以上の回収率を得ることができた。以上の結果より、500 mg の Oasis®WAX カートリッジ 1 本で、海水 1L の処理が可能なが確認でき、海水試料に最適な分析条件を決定することができた。

以上より、海水試料には、Oasis®Wax (150 mg) カートリッジを 2 本用いる方法または、Oasis®WAX-Sea (500 mg) カートリッジを 1 本用いる方法で抽出を行った。

ただし、TFA や PFPrA はいずれの方法でも海水試料からの抽出は困難で、これらを海水試料中から抽出するためには、さらなる分析技術の改善が必要である。

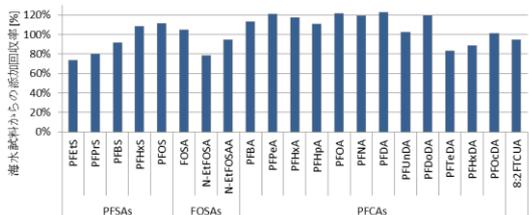


図 6 海水 1 L に対して Oasis®WAX 500 mg カートリッジ 1 本を用いた添加回収率

(2) 極域圏における PFASs 挙動解析

① 表層海水中 PFAS 分布

図 7a~c に極域圏における表層海水 PFASs 濃度を示す。北極圏及び南極圏のどちらにおいても PFOS 及び PFOA は検出された。しかし、PFBA は北極圏では検出されたが南極圏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拡大されているが、南極圏にはまだ到達していないと考えられる。北極域と南極域の PFASs 濃度を比較すると、いずれの化合物においても北極域の方が高濃度で検出された。

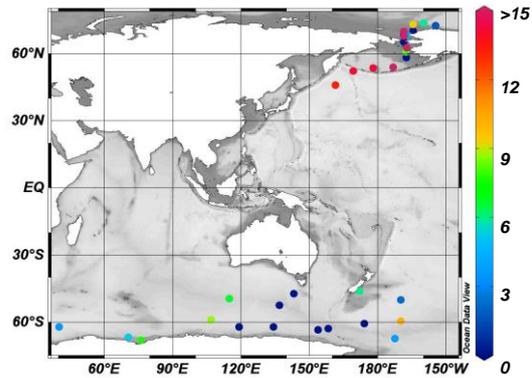


図 7a 極域圏 PFOS 表層海水濃度 (pg/L)

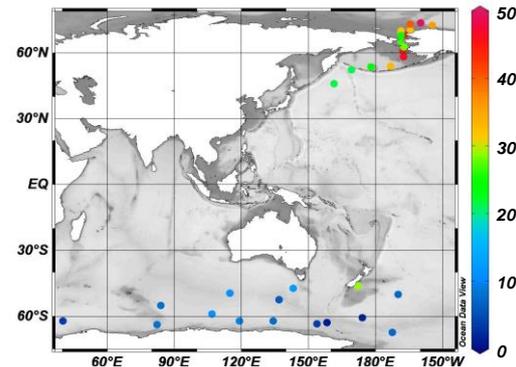


図 7b 極域圏 PFOA 表層海水濃度 (pg/L)

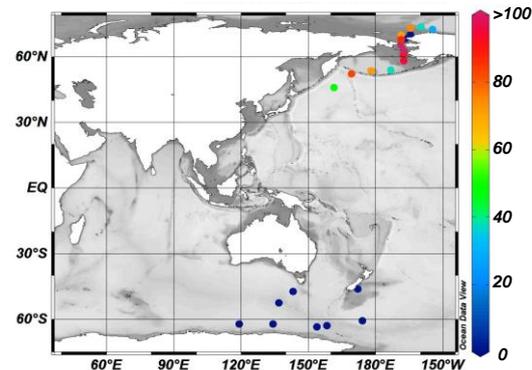


図 7c 極域圏 PFOB 表層海水濃度 (pg/L)

これは発生源が集中する北半球中緯度域 (36° ~ 54° N) で排出されたものが主として北極圏を汚染していると考察でき、Armitage ら (2009) のモデル研究とも同様の傾向を示した。

② 北極海鉛直海水中 PFASs の短期的時系列変化

図 8 に 2013/9/10~2013/9/23 における PFOA の時系列変化を示す。9/11~9/19 にかけて PFOA は表層海水において 60 pg/L 以上と低層より高濃度で検出された。この試料と同時に採水・観測された海水試料から算出された海水融解水濃度も、PFOA と同様に表層付近で高くなる傾向が見られた (Nishino et al., 2015)。このことから、表層における PFOA の高濃度は、海水融解水の影響を受けている可能性が考えられた。一方で、大気経由で輸送された PFOA や関連物質に影響も考えられ、更なる考察が必要である。

また、9/19 を境に、表層では PFOA 濃度の低下し、逆に 5 m 深さでは PFOA 濃度の増加が観測され、鉛直方向への汚染の拡散が見られた。温度、塩分濃度、海水融解水及び淡水割合も 9/19 から 20 m 以浅において変化していた (Nishino et al., 2015)。Nishino らは、この時強風イベントにより海水の鉛直混合が起こったと推測しており、PFOA もこのような海洋イベントと同様な挙動を示すと考えられた。

さらに、低層では 9/21 以降濃度が高くなった。これは、強風の鉛直混合による底質堆積物の巻き上がりが影響していると考えられた。このように、海洋環境において短期的な PFASs の挙動をとらえたのは、本研究が初めてである。

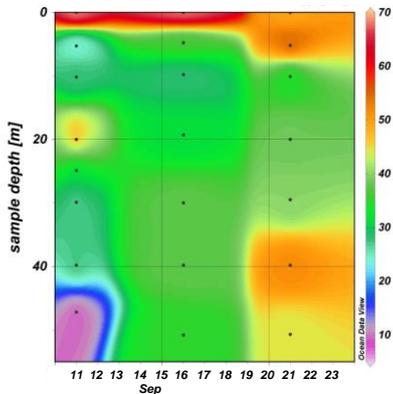


図 8 北極海 (MR13-05 St1) における PFOA 鉛直濃度分布 (pg/L) の時系列変化 (2013/9/10~2013/9/23)

③ 大気中 PFASs 分布

図 9 および図 10 に北極海 (MR13-05 公開) と南大洋 (MR12-05) 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、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。

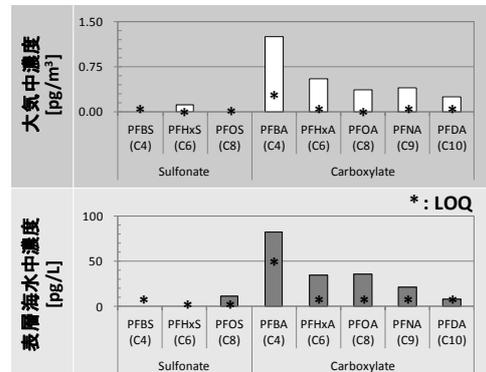


図 9 北極海の大気中濃度 (pg/m³) と表層海水中濃度 (pg/L)

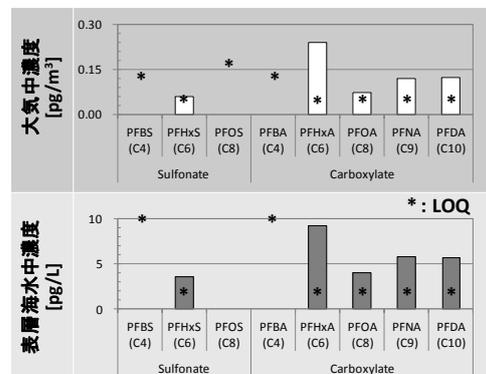


図 10 南大洋の大気中濃度 (pg/m³) と表層海水中濃度 (pg/L)

④ 北極海表層海水中 PFASs の長期的時系列変化

2005年と2013年にチュクチ海とベーリング海峡から採取された表層海水中の PFASs 濃度を比較した (図 11)。

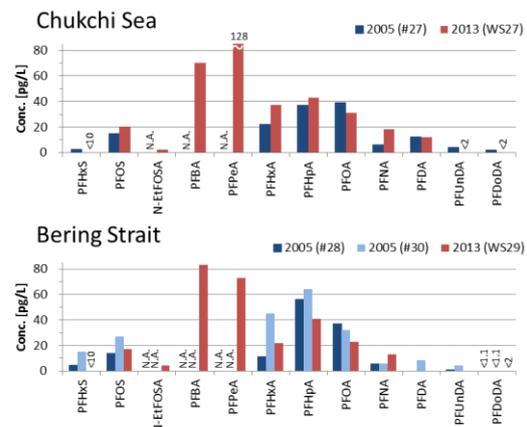


図 11 チュクチ海とベーリング海峡における表層海水中の PFASs 時系列変化 (pg/L) (2005 年データ: Benskin et al., 2012)

2005年と2013年のPFASs濃度は、ほぼ同程度であり、また検出されたPFASs組成にも大きな変化は見られなかった。一方で、モデル研究 (Armitage et al., 2009) では2005年から2013年にかけて極域圏のPFOS濃度は上昇するという予測であった (図1)。しかし、本調査ではサンプル数が少なく、8年と長い期間での比較であるため、今後は北極域を重点海域としてサンプル数の増加と長期間に渡る継続したPFASsモニタリングが必要である。

(3) まとめ

本研究では、試料の採取やトレースレベル分析が困難であった極域環境について、北極海および南大洋から海水・海上大気試料の採取および分析を行い、極域環境でのPFASsの分配状況を、既存研究および本研究において開発した最先端の分析化学的手法を用いて解析した。

その結果、短期的には強風等により生じた海水鉛直混合により、PFASsも同様な挙動をしていることを初めて明らかにした。また、極域に輸送または海水や氷河融解によりこれらの有害化学物質が再汚染している可能性や大気経路による長距離輸送による汚染も明らかになった。一方、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こっている可能性が考えられた。

以上により、極域におけるPFASsの汚染分布の調査により、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、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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計1件)

- ① 山下信義、谷保佐知、山崎絵理子、ペルフルオロオクタン酸関連物質の外洋汚染全球図の開発のための国際共同研究、号外海洋、査読無、Vol.55、2014、94-105

〔学会発表〕 (計6件)

- ① Yamazaki E., Trace analysis of PFOS and related chemicals in atmosphere using cryogenic air sampler (CAS). The 11th International Symposium on Persistent Toxic Substance, 2014/10/28, Hong Kong (China)
- ② 島村紘大、北極海を含む外洋環境におけるPFOS関連物質挙動解析、第55回大気環境学会年会、2014/9/18、愛媛大学 (愛媛県松山市)
- ③ Yamashita N., Cryogenic moisture sampler (CMS) with nanoparticle sampler (NS) to enable a comprehensive understanding of atmospheric chemistry, 3rd Joint Workshop of

Prince of Songkla University and Kanazawa University (PSU-KZU-3), 2014/5/10, Kanazawa (Japan)

- ④ 谷保佐知、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、日本海洋学会2014年度春季大会「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 -」、2014/3/26、東京海洋大学 (東京都港区)
- ⑤ 谷保佐知、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、東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会、2014/3/13、東京大学大気海洋研究所 (千葉県柏市)
- ⑥ 谷保佐知、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、第11回環境研究シンポジウム、2013/11/13、一橋大学 (東京都千代田区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷保 佐知 (TANIYASU, Sachi)

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：00443200