

氏名	谷保 佐知
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第829号
学位授与の日付	平成18年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	残留性有機フッ素化合物の環境動態メカニズム解明
論文審査委員(主査)	指宿 堯嗣(自然科学研究科・客員教授)
論文審査委員(副査)	大谷 吉生(自然科学研究科・教授), 早川 和一(自然科学研究科・教授), 竹内 浩士(自然科学研究科・客員教授), 尾形 敦(自然科学研究科・客員助教授)

### Abstract

Per- and poro- fluorinated compounds (PFCs) have emerged as an important class of global environmental contaminants. To understand the fate of PFCs, methods to determine ultratrace levels of these compounds are needed. The method of solid-phase extraction with weak anion exchange cartridges is robust and applicable for trace analysis of a range of PFCs. The detection limit of analytical method is in the range of several tens to hundreds of parts-per-quadrillion (pg/L) in water. Concentrations and distribution of PFCs were determined for samples of biological tissues, surface and open seawater samples. Based on the concentrations of perfluorooctane sulfonate in water and in fish livers, bioconcentration factors were calculated to range from 274 to 41,600. Perfluorooctanoic acid was a predominant contaminant and was present at concentration levels ranging from several thousands of pg/L in water samples which were collected from coastal areas in Japan to a few tens of pg/L in water samples of the central Pacific Ocean. Presence of PFCs in deep-sea water shows the need for a comprehensive survey of not only surface water but also the vertical profiles of PFCs in the water column, as well as the open ocean air. The deep seas play a major role as a sink for several POPs; accordingly, their role in the global dynamics of PFCs is worthy of investigation.

### 要旨

本研究では、新規残留性有機汚染物質 (POPs: persistent organic pollutants) として認知され始めたパーおよびポリフルオロ化合物 (PFCs: per- and poro fluorinated compounds) の環境動態を明らかとすることを目的とした。

PFCs は、耐熱性・耐薬品性・耐候性・低表面エネルギー性・低屈折性・電気・電子特性・光学特性などの優れた性質を有するため、様々な分野で使用されてきた。しかしながら、極域など発生源から遠く離れた場所の野生動物からも高濃度検出されたことから、生物蓄積性が高く、長距離輸送性を有すると考えられている。

PFCs のなかで特にパーフルオロスルホン酸 (PFOS: perfluorooctane sulfonate,  $F(CF_2)_8SO_3$ ) は、ここ数年地球環境汚染の要監視項目として世界的な注目を浴びている。現在 PFOS 関連物質は OECD の規制対象として勧告され、2005 年にはスウェーデンの提案により POPs 追加物質として議論されることとなった。3M 社が自発的に PFOS 製造からの撤退を表明した

後、PFOSと同様に使用製造されていたパーフルオロカルボン酸（PFCAs: perfluorocarboxylates,  $F(CF_2)_nCOO^-$ ）に注目が集まった。パーフルオロオクタン酸（PFOAs: perfluorooctane acid,  $F(CF_2)_7COO^-$ ）はテフロン®として知られるPTFEなどのフッ素系ポリマーの製造に使われることから、PFCAsの中でもっとも知られている。PFOAはアラスカの北極グマからも検出され、アメリカ環境保護局（USEPA: U.S. Environmental Protection Agency）はPFOAの健康調査を行い、リスクアセスメントが発表された。

PFCsは炭素-フッ素骨格の無極性分子の末端に極性の分子構造をもつため界面活性剂的な性質を持ち、また炭素-フッ素の強い共有結合により、ダイオキシンなど有機塩素化合物と比較して極端に難分解性の特徴を持つ。したがって、ダイオキシン類（水に溶け難く脂溶性の高い）などの従来のPOPsとは生物濃縮メカニズム・環境内挙動が異なると推測され、従来のPOPsのモデルをそのままPFCsに適用することはできない。さらに末端の極性分子が化学修飾され、揮発性や極性の異なる関連化合物が多数存在するため、PFCsの環境動態には輸送・環境内化学構造変化・蓄積現象等の複雑な相互作用が影響していると考えられる。つまりPFCsに関する研究は、既存の研究のように対象化合物をPFOSやPFOAに限定せず、包括的にPFCsを調査し、それらの残留性および環境動態に着目する必要がある。従来のPOPsとは異なり水に可溶性PFCsの環境動態、とくに輸送経路を把握するためには、既報の揮発性前駆体のPFCsの大気モニタリングだけではなく、水経由の長距離輸送についても十分な考察が必要である。

本研究では、トレースレベルの分析技術が必要なためこれまでほとんど研究がなされてこなかった水媒体中のPFCsに注目し、PFCsによる日本及び世界の汚染状況やPFCsの排出源および環境動態を明らかとすることを目的とした。

本研究では、ppqレベルのPFCs分析方法を開発するため、PFCsのコンタミネーションの原因を定性・定量化して、そのレベルを低減した。PFCsのコンタミネーションレベルの低減には、PTFEやバイトンなどのフッ素樹脂製品を排除することが有効で、分析にはポリプロピレンやポリエチレンやナイロン製の器具を選定した。さらに、標準品には、対象化合物以外のPFCsが不純物質として高い割合で含まれていることがわかった。特に、PFPeA（C5）やPFBA（C4）などの短鎖のPFCAsは多くの標準品から不純物質として5%から11%で検出された。また、内部標準物質として用いられる<sup>13</sup>Cラベル体のPFOAからも、各種のPFCsが不純物質として検出されたため、測定に内部標準物質を用いる場合には、試料濃度を十分考慮した上で使用の可否を決定する必要があることを明らかとした。

また、水試料および生物試料中の短鎖及び長鎖のPFCAs、PFASs、FTOHs、FOSAs、FTCAsおよび各種前駆体を含めた幅広いPFCsに適用可能な高感度・高精度な抽出測定方法を確立するため、液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計および新しい固相抽出カラム（Oasis®WAX）を用いた抽出方法を検討した。Oasis®WAX固相抽出カラムを用いた抽出方法は、従来の検出できなかった短鎖のPFCsを含め、ほぼ全てのPFCsについて80%以上の回収率を達成した。また、操作ブランクも数pg/L以下に抑え、ppqレベルの分析方法を確立した。本研究で開発したOasis®WAX固相抽出カラムを用いた抽出方法は、現在審議中であるISOの国際標準分析法の起案として用いられた。

世界有数の工業国であるにもかかわらず、これまでほとんど報告がなかった日本におけるPFCsの環境汚染・人体暴露状況を解明するため、日本全国の沿岸海水および魚類や鳥類、またヒトを包括的に調査した。東京湾における海水、魚類血液および肝臓中のPFOS濃度はそれぞれ8~59 ng/L、30~560 ng/mL、2~450 ng/g-wet wtで、魚類中のPFOS濃度はダイオキシン類(PCDDs/DFs)より1万倍以上高濃度で、PCBsに匹敵する濃度で検出された。さらに日本全国の魚類血液濃度は、琵琶湖(345 ng/mL)>東京湾(172)>大阪湾(100)>瀬戸内海(29)>有明海(28)>沖縄(8)であった。地域により差がみられるものの、日本全国でPFOSによる汚染が広がっていることを初めて明らかとした。

日本と米国とPFCs濃度を比較した結果、PFOS魚類肝臓中濃度は、両国で同程度であった。また表層水、ヒト血液濃度に関しても、日米の濃度は同程度であった。このように日本におけるPFOS暴露はアメリカに匹敵する状況であることが示唆された。

さらに、リスク評価を行う上で重要な因子の一つである実環境における水-魚類間の生物濃縮係数を算出した。PFOSのBCFは魚種ごとに差があるものの、東京湾ではPFOSは水から魚類へ1,500から20,000倍(平均5,500)で濃縮されることを明らかとし、PFOSがダイオキシン類と同程度の高い生物蓄積性を有することを実証した。さらに、本研究で算出した実環境試料でのBCF(東京湾平均5,500)が実験系で推定されているBCF(5,400)とほぼ一致することをはじめて確認した。

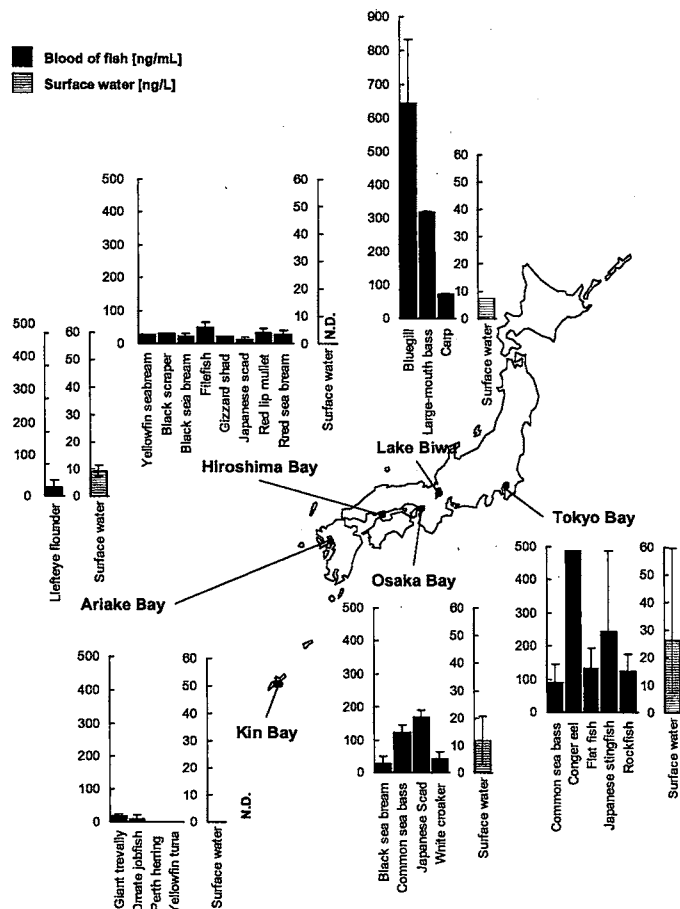


Figure Spatial distribution of PFOS in fish and surface water samples collected in Japan.

世界各国におけるPFCs汚染状況および排出源を調査するため、世界各国の沿岸海水と、給源として優勢なフルオロポリマー工場・半導体工場の排水やフッ素含有製品とPFCs組成比較した。

東アジア(日本、韓国、中国、香港)、東南アジア(シンガポール)、南アメリカ(ブラジル)、アフリカ(アンゴラ)、オセアニア(オーストラリア、ニュージーランド)など10カ国5地域から沿岸海水を120地点採取し調査した結果、東京湾やブラジル・リオデジャネイロのような大都市圏の内湾から高濃度のPFCsが検出された一方、ヒトがほとんど生活していないアマゾン川流域の奥地においてはほぼ検出限界以下であった。東アジア地域(日

本、韓国、香港、中国) やオセアニア地域またシンガポールやブラジル各地域 (もしくは各地点) で特有の PFCs 組成が確認され、各地域 (もしくは各地点) に特有の排出源の存在が示唆された。PFCs 排出源のひとつと考えられる、フルオロポリマー製造工場および PFCs のユーザである半導体工場排水中の PFCs を測定した。両者の排水から、高濃度汚染地帯である東京湾よりも高濃度の PFOA が検出され、またその PFCs 汚染パターンは東アジア地域と同様の傾向を示した。東アジア地域には、近年電子・電気製品工業関係の工場が集中しており、このような背景から東アジア地域から高濃度の PFOA が検出されたと推測された。また、市販の撥水撥油剤やフロアワックスからは、高濃度の PFCs が検出され、その濃度や組成は製品毎に大きく異なった。このように、排出源となる工場排水や火災現場、また各種製品の PFCs 組成はそれぞれ異なり、各国の PFCs 組成は、このような PFCs 使用状況の違いが大きく反映された結果と考えられる。現在、どの排出源がどれだけの寄与があるかは明らかとなっておらず、今後排出源を推定する上で、このような製品や排水・排気・廃棄物など包括的な調査が必要である。

PFCs の長距離輸送経路や環境動態を明らかとするため、未知の研究フィールドである海洋汚染に着目し調査を行った。

北大西洋、中部大西洋、中部-西部太平洋、南太平洋、南シナ海の外洋表層海水 47 サンプルを調査した結果、PFCs は南太平洋を除きほぼすべての地点の外洋表層海水から検出された。一般的に、ニュージーランド以南の南太平洋表層海水中の PFCs 濃度は、中部-西部太平洋の表層海水に比べ低く、また北-中部大西洋の PFCs 濃度は中部-西部太平洋より倍高い傾向がみられた。同様の傾向が、Scott ら (2005) の太平洋および大西洋海水中のトリフルオロ酢酸 (TFA: trifluoroacetic acid:  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) モニタリングにより報告されている。これは、南半球では北半球より海の比率が高いこと、人為的な排出源の寄与が小さいこと、また、大西洋は太平洋に比べ大陸の密集度が高いため汚染物質の流入量や希釈度が異なり、両海洋での濃度差を生み出したと考えられる。

また、北大西洋、中部大西洋、中部-西部太平洋、南太平洋、南シナ海の外洋海水から 11 地点 101 サンプルの深層海水を採取し測定した結果、PFCs の鉛直分布は各海域で異なり、北大西洋においては PFCs の鉛直分布は表層から深層までほぼ一定で、この傾向は Scott ら (2005) の北大西洋における TFA モニタリング結果と一致した。グリーンランドの南側は、深層水が生まれる場所で表層から深層までよく混合した結果と推測される。南太平洋では、表層から深層水全体的に濃度が低く、そのほとんどが定量限界以下であった。南太平洋が他の海域に比べ低濃度である傾向は、Scott ら (2005) の南太平洋における TFA モニタリング結果と一致した。一方、中部大西洋や中部-西部太平洋では、PFCs は表層水と深層水に高濃度で検出され、特に中部-西部太平洋では、深層水で高濃度の PFCs が観測された。太平洋で深度とともに濃度が増大する傾向も、Scott ら (2005) の中部太平洋における TFA モニタリング結果と一致した。生物濃縮されやすい重金属類と同様に、PFCs が海水中で粒子態として存在すると仮定すれば、粒子化した PFCs は、その重力によって海底まで沈降後深層や底層で再溶出した結果、深層水での濃度増大が起こったと推測される。粒子が表層から 4000 m の底層までの水中を沈降するには約 50 年かかり、1950 年代から製造・使用されが PFCs が粒子により底層まで沈降することは可能である。海水中での PFCs の存在形態の

解明には、粒子状物質と溶存態の分離方法の開発が今後の課題である。

以上、本研究では PFCs のコンタミネーションの原因を詳細に調査し、そのレベルを低減することに成功した。水媒体試料において幅広い PFCs に適用可能な ppq レベルの分析方法を開発し、ISO による国際標準の起案となる方法を確立した。また、日本における PFCs 汚染状況を明らかとするとともに、本研究で算出した実環境試料での BCF 値（東京湾平均 5,500）が実験系で推定されている BCF(5,400)とほぼ一致することをはじめて確認し、実環境試料においてその濃縮性の高さを初めて実証した。さらに、世界規模での PFCs の海洋汚染の実態を初めて調査し、またその給源や海水中での存在形態、長距離輸送の手段の一つとして、PFCs の環境動態解明のため海洋の調査の重要性を明らかにした。

## 学位論文審査結果の要旨

半導体、フッ素樹脂、撥水撥油性製品等の製造に重要なパーフルオロ化合物（PFC）が環境に排出され、健康や生体への影響が懸念されている。本論文はこれら PFC の環境中挙動の解明を目的として、①極微量の化合物の高感度で高精度な分析法の開発、②日本の沿岸域海水中の測定データ、③世界の沿岸、外洋海水中の測定データの収集と解析を行った。試料の採取から分析までに用いる容器、部屋、機器等によるコンタミネーションを最小化し、試料水から従来よりも多様な PFOS 等を抽出する方法を開発し、ppt レベルの PFC 等を定量できる分析法を開発した。この分析法を駆使して、工場排水や日本沿岸域で試料を採取し、PFC の濃度データを取得した。海水中濃度と魚中の濃度を比較して生物濃縮係数を求め、その値がダイオキシン類等と同等であること、また、PFC 等の濃度分布は半導体とフッ素樹脂関連からの排出が多いことを示唆した。世界各地から集めた海水試料の分析によって、PFC 等の濃度分布が地域により異なることを示すとともに、PFC 等の移動・拡散に河川・海洋が重要な役割を果たすことを明らかにした。

論文提出者は、これらの研究成果を国内外の学会で発表するとともに、論文として国際誌に掲載し、分析法は ISO 規格に取り入れられている。以上のことから、本論文は学位に値するものと評価される。