

# Study on transportation of emerging persistent organic pollutants from land to ocean

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/45380">http://hdl.handle.net/2297/45380</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



新規有機汚染物質の陸域から水域への  
輸送過程に関する研究

Study on transportation of emerging persistent  
organic pollutants from land to ocean

金沢大学大学院自然科学研究科  
環境科学専攻

氏 名 山崎 絵理子

## Abstract

Perfluoroalkyl substances (PFASs) and bisphenol analogues (BPs) are known as emerging persistent organic pollutants (POPs) in the global environment. PFASs in biota, sediment, river and coastal water have been analyzed for last decade, but those in open ocean waters were rarely analyzed because of high salt content and interferences. In general, Solid Phase Extraction (SPE) coupled with LC-MS/MS is a key technology to analyze trace level PFASs analysis in seawater. In this study, we tested different types of SPE cartridges and evaluated their performance characteristics for trace level seawater analysis. A novel SPE cartridge, "WAXsea" could be developed and their performance characteristics have been validated by using open ocean seawater samples collected from the Japan Sea and the Pacific Ocean. The new analytical method could reveal the temporal trend of PFASs in the Japan Sea. Application of this method to measurement of PFASs in the Pacific Ocean also made it possible to estimate the total amount of PFOS and PFOA discharged by the tsunami due to the Great East Japan Earthquake.

With respect to eight bisphenol analogues (BPs) including BPA, BPS and BPF, the concentrations of surface waters collected in four Asian countries were determined. BPA was found to be at several tens to hundreds of ng/L concentrations and BPF was the major bisphenol in rivers and the levels exceeded those of BPA. To understand atmospheric transportation of PFASs, we are developing a new air sampler which can collect very low volume of PFASs and other organic compounds from air with moisture in the open ocean environment.

## 要旨

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) などのペルフルオロアルキル化合物 (PFASs) は、疎水性のペルフルオロアルキル分子に多様な化学修飾基が置換した分子構造をもつ新規有機汚染物質 (Emerging persistent organic pollutants: Emerging POPs) であり、これらによる健康・生態系への影響を評価することが重要とされている。また、内分泌かく乱作用が指摘されているビスフェノール A を代替する物質 (Bisphenol analogues: BPs) も、暴露量調査や環境モニタリングが急務とされている Emerging POPs の一つである。

本研究は PFASs および BPs について陸域、河川から海域への輸送過程を明らかにすることを目的としている。PFASs については現在まで、河川水・湖水・地下水等の測定データが世界的に報告されているが、海洋環境測定、特に外洋海水の測定に関しては、報告例が少ない。これは、従来の分析測定技術では高濃度の塩など夾雑物質の影響によって、信頼性のある測定値を得ることが難しかったためである。本研究では、2 pg/L 以下の極微量 PFASs の分析を可能とする固相抽出カートリッジを新規に開発した。日本海で 2005 年から 2010 年にかけて採取した試料を固相抽出法-LC-MS-MS 法で分析し、外洋海水中の PFASs 濃度の時系列変化を初めて明らかにした。さらに、2011 年に発生した東日本大震災後に太平洋海域

水中の PFASs 濃度を場所、時間を変えて測定し、それらのデータを海流等のシミュレーションモデルと併せて解析して、津波によって陸域から外洋環境へ放出された PFASs の輸送過程が定量的に説明できることを示した。

一方、BPs については生物・底質試料などの高濃度汚染の研究例はあるが、水試料中の BPs の一斉分析データはほとんど報告されていない。本研究では水試料中に存在する 8 種類の微量 BPs を同時に定量できる分析方法を新規確立し、日本、インド、韓国と中国の河川で採取した試料に適用した。各国試料の測定データから、ビスフェノール A の代替物質であるビスフェノール F が高濃度に検出され、インドと東アジア地域では、BPs の種類と濃度が大きく異なることが明らかとなった。

以上の結果から、大気経由長距離輸送仮説で広域環境挙動が説明されているダイオキシン、ポリ塩化ビフェニル等の Legacy POPs とは異なり、水溶性の Emerging POPs、特に難分解性有機酸については、海流を経由する長距離輸送過程が重要であることが明らかになった。

大気を経由する輸送について検討するためには、極微量の PFASs、揮発性の高い POPs、微小粒子状物質などを測定する必要があり、これらを同時にサンプリングできる大気試料低温捕集装置 (Cryogenic Moisture Sampler: CMS) を開発している。プロトタイプ装置を用いて、一般的な室内、屋外大気や、北極、南極海を含む外洋大気中の極微量の PFASs 分析を行っている。

## 学位論文審査報告書（甲）

## 1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

新規有機汚染物質の陸域から水域への輸送過程に関する研究

2. 論文提出者 (1) 所属 環境科学 専攻

(2) 氏名 山崎絵理子

## 3. 審査結果の要旨（600～650字）

本論文は、新規有機汚染物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 等のペルフルオロアルキル化合物 (PFASs) とビスフェノール A 代替物 (BPs) の陸域から海洋への放出と輸送過程を研究したものである。高い塩濃度の試料中 PFASs を高効率に抽出できる固相抽出カートリッジを開発し、LC-MS/MS を用いて、炭素数の異なる様々な PFASs を 10 pg/L レベルで定量できる分析法が確立された (ISO で規格化中)。この分析法が日本海 8 地点で採取した試料に適用され、表層水中の PFASs 濃度が経年的に増加し、対馬海流による高濃度 PFASs 輸送の寄与が示唆された。2011 年 3 月の東日本大震災の津波で陸域から海洋環境に放出された PFASs について、津波の以前と以後に沿岸、太平洋海域で採取された数多くの試料が分析された。実測データと海流拡散モデルによるシミュレーションの併用によって、津波で流出した PFASs 量が推定され、黒潮などの海流によって長距離移動 (速度は約 500km/月) したことが示された。一方、水試料中の微量 BPs (ng/L レベル) を精度よく測定できる分析法を新規に開発し、日本・韓国・中国・インドの河川水試料の分析から、地域による差異などが明らかにされた。

これらの研究は水溶性の POPs の放出と輸送に河川、海流が大きな役割を果たすことを示したものであり、成果は国内外の学会で発表され、国際誌に 2 報、国内誌に 1 報が掲載されている。以上のことから、本論文は学位を与えるに値するものと評価される。

## 4. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印) ○合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士 (工学)

## 5. 学位論文及び参考論文に不適切な引用や剽窃が無いことの確認

確認済み (確認方法: ソフトウェア「iThenticate」による精査)

未確認 (理由: )