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

博　　　　士　　　　論　　　　文

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

学　籍　番　号	1323142004
氏　　　　　名	山﨑　絵理子
主任指導教員名	指宿　堯嗣
提　出　年　月	2016年　3月

新規有機汚染物質の陸域から水圏への輸送過程に関する研究

目次

第 1 章　緒言

1.1 はじめに

ポリ塩化ビフェニルやダイオキシン等の残留性有機汚染物質（POPs: Persistent Organic Pollutants）は環境残留性、高蓄積性、毒性、長距離移動性の観点から、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）によって、国際的な生産使用量削減、リスク評価が行われている。ストックホルム条約は 2001 年 5 月に採択され、日本は 2002 年 8 月に加入した。当初は先進国で使用されてきた、12 種類の化学物質が対象とされていたが、近年の環境意識の高まり、発展途上国も含めた化学物質放出量の急激な増加が地球環境に与える影響がクローズアップされ、現在では緊急性の高い新規残留性有機汚染物質（Emerging POPs）を含めた 24 物質が条約の対象となっている。

Emerging POPs に対して従来の POPs は Legacy POPs と呼ばれているが、その代表例であるダイオキシンや PCB、有機塩素系農薬や臭素系難燃剤など、塩素または臭素を含む POPs が過去四半世紀の環境化学研究の焦点となってきた。これらの多くは共通した物理化学的特性（半揮発性・脂溶性）をもち、ガスクロマトグラフ質量分析計による研究が進められてきた。近年、環境化学研究の対象となっている新規有機汚染物質として注目されているのが、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）をはじめとするペルフルオロアルキル化合物（PFASs）である。

PFASs は、界面活性能を有していることから撥水剤や表面処理等に幅広く使用されており、環境や健康・生態系への影響の評価が重要とされている。

PFASs については、現在まで野生生物やヒトの血液や臓器から底質、河川水、湖水、地下水等まで様々な媒体中の測定データが報告されている。例えば、環境省による水質汚濁に関する要調査項目等存在状況調査結果 [1]によると、平成 24 年度の全国の公共用水域で検出された PFOS および PFOA は河川中で<0.1～9.8 ng/L および 0.31～110 ng/L、湖沼で 2.1 ng/L および 8.2 ng/L、海域で 0.2 ng/L および 0.62 ng/L（いずれの媒体中も定量下限値は PFOS で 0.1 ng/L、PFOA で 0.08 ng/L）と報告されている。国外では、アメリカのテネシー川で PFOS および PFOA は 17～144 ng/L および<25～598 ng/L[2]（定量下限値は PFOS で 10～25 ng/L、PFOA で 25～50 ng/L）とあり、中国の珠江デルタでは 0.52～11 ng/L および 0.71～8.7 ng/L[3]（定量下限値は PFOS と PFOA いずれも 0.23 ng/L）と報告されている。これら陸水中の PFOS、PFOA の濃度レベルはサブ ppt～数百 ppt の範囲である。

一方で、水溶性化合物の最終到達場所（Final sink）と考えられる海洋、特に外洋海水中の PFASs 測定の最初の報告 [4]によると 2002 年に採集された東部太平洋表層海水で、PFOS および PFOA は 3.0 pg/L および 35 pg/L であり、2003 年に採集された中西部太平洋深層海水中（水深 4400 m）では、3.2 pg/L および 45 pg/L（定量下限値はいずれの試料も PFOS で 2.7 pg/L、PFOA で 17 pg/L）で検出されている。このように外洋海水中の PFOS、PFOA の濃度

レベルは数 ppq～数十 ppq の範囲であり、陸水の濃度レベルと比較して、100 倍以上低いことが分かる。

現在まで、800 報以上の PFASs の環境分析報告が国際学術誌に掲載されているが、そのほとんどは陸域、生物、陸水、沿岸域の調査報告であり、外洋海水調査報告は上記報告を含めて、20 報前後に過ぎない。

PFASs 分析方法には、デファクトスタンダードとして広く引用されている Yamashita ら [4),5)]や Taniyasu ら [6)]の報告や、国際標準規格として 2009 年に正式に発行された水試料中 PFOS/PFOA の分析法（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）、ISO25101 の修正国内法として JIS K 0450-70-10 :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方法」が確立されている。これらの標準規格では、固相抽出法（SPE）と液体クロマトグラフタンデム質量分析計（HPLC-MS/MS）によって測定する。機器分析工程に用いる HPLC-MS/MS は、難揮発性、高極性、熱不安定化合物を分析対象にすることができることや、LC と MS のインターフェース部でのイオン化法の技術革新による検出感度の向上にともない、環境分析の分野で広く用いられるようになっている [7)]。

SPE は、近年、親水性から親油性まで幅広い化学物質に適用可能な固相抽出カートリッジが販売されており、汎用性が高く、医薬品、エストロゲン等のホルモン類、ビルフェノール類等の内分泌かく乱物質、防虫・除草剤成分等、多くの Emerging POPs 分析に適用されている方法である [8)]が、厳密な分画試験を行わずに使用されている例も多い。試料に含まれる塩や夾雑物質の量は環境媒体によって異なることから、測定対象である媒体に適した抽出条件を検討しなければ、信頼性のあるデータを得るのは難しくい。PFASs の外洋海水中測定データが現在まで非常に限られているのは、これが原因の一つと考えられている。同じ海水試料について溶離順位が全く反対である 2 つのカラムを用いて複数のモニターイオンで分析、比較したところ、海水中の夾雑物質が共溶出することで、異なる測定結果をもたらすことが報告されている [9)]。

本研究では、SPE における市販の固相抽出カートリッジの問題点と ISO25101 のもつ課題を明らかにし、外洋海水中 PFASs について、2 pg/L 以下の極微量分析を可能とする固相抽出カートリッジを新規に開発することに挑戦した。また開発した固相抽出カートリッジの検証試験として行った日本海調査において、外洋海水中 PFASs 濃度の時系列変化の解析を行った（**第 2 章**）。

さらに第 3 章では、2011 年に発生した東日本大震災後に太平洋海域で海水中の PFASs 濃度を測定し、震災前との比較を行った。EQ3.11 発生後 4 か月が経過した 2011 年 7 月～8 月に採取された試料では、2010 年に採取された試料よりも PFHxS で 3 倍、PFOS で 2 倍、PFOA で 1.5 倍～4 倍、PFHxA で 5 倍程度と全体的に高濃度に検出され、沿岸から離れた地点でも沿岸と同レベルの濃度が検出された。また、震災から約 1 年経過した 2012 年では、

表層海水中 PFASs 濃度が 2010 年と同程度であった。特に、東日本大震災後に海域へ流入した化学物質に関する研究においては、放射性同位体に関する報告がほとんどであり、PFASs の様な POPs に関する報告は皆無である。これらのデータを海流等のスーパーコンピュータシミュレーションモデルと併せて解析することで、PFOS および PFOA の海洋への放出量の定量的理解を試みた（**第 3 章**）。

PFASs 以外の Emerging POPs に PFASs 以外の Emerging POPs としてポリカーボネートやエポキシ樹脂の原料に使用されている、ビスフェノール A（BPA）や BPA 代替物類（Bisphenols: BPs）についても分析方法の検討や環境中の汚染状況の把握を試みた。

BPA は 2012 年において世界で 460 万トン生産されており、国別では、アメリカ、台湾、韓国、中国、日本の順に生産量が多く、特にアジアにおける生産量は世界の生産量の半分以上の 240 万トンを占めていると報告されている [10)]。2015 年においても世界で 540 万トン以上の生産量が見込まれている [8)]。2007 年に Bonefeld-Jorgensen ら [11)]や Richter ら [12)]等によってヒトにおける内分泌かく乱作用が指摘されてから、ビスフェノール S（BPS）やビスフェノール F（BPF）への代替使用が徐々に増加している [13)]。

しかしながら、2014 年に報告された BPA と BPS の内分泌かく乱作用に関する研究 [14)]では、ゼブラフィッシュ（魚）に BPA と BPS を投与したところ、視床下部の神経細胞の発達が正常な個体と比較して BPA では 170%、BPS では 240%上昇したと報告されている。また、ラットでは、BPA と BPS の両方で不整脈の原因となるエストロゲン受容体の異常がみられ [15)]、BPS や BPF は BPA と同様にエストロゲン作用等や器官の重量、生殖の評価項目、酵素の発現を変化させる [13)]と報告されており、BPA のみならず、BPS や BPF にも内分泌かく乱作用があることが確認されている。実際に、BPs のヒトへの暴露状況も報告されている。2012 年に報告された [16)]尿中の BPS 濃度は、アメリカ人で<0.02～21.0 μg/L、中国人で<0.02～3.16 μg/L、日本人で 0.147～9.57 μg/L 検出されている。このように、BPs の内分泌かく乱作用やヒトへの暴露が懸念される一方で、環境試料中の分析報告はまだ少ない。2012 年に報告された底質（乾燥重量）中 BPs 濃度 [17)]は、米国で BPA：～106 ng/g、BPS：～4.65 ng/g、BPF：～27.5 ng/g、日本で BPA：1.88～23.0 ng/g、BPS：～4.46 ng/g、BPF：～9.11 ng/g となっている。この報告では、BPA、BPS、BPF 以外にも BPAF、BPAP、BPB、BPP、BPZ といった代替物質も分析されているが、検出された BPs はほとんどの試料で BPA、BPS、BPF のみであった。このように、BPs については生体、底質試料などの高濃度汚染は確認されてきたが、環境水試料中の各種 BPs を一斉に分析したデータは、ほとんど報告されていない。

このため、河川水中の 8 種類の BPs を同時に測定できる分析方法を開発し、環境の汚染状況の把握を目的として、特に生産量の多いアジア地域（日本、インド、韓国、中国）の河川について流域を変えて採取した試料に適用を試みた（**第 4 章**）。

大気を経由する輸送については、従来から用いられている技術であるハイボリュームエ

アサンプラーによる捕集が困難な PFASs のうち、ペルフルオロアルキルスルホン酸類（PFSAs）やペルフルオロアルキルカルボン酸類（PFCAs）に着目した。

現在、大気中の PFASs の捕集には、ポリウレタンフォーム（PUF）と XAD とよばれる樹脂の吸着材を組み合わせたシステムが一般的に用いられている。このシステムでの測定対象化合物は、PFSAs や PFCAs の前駆体であり、揮発性および半揮発性のフルオロテロマーアルコール類（FTOHs）およびペルフルオロオクタンスルホンアミド類（FOSAs）等であり[18)-26)]、PFSAs や PFCAs の測定例は皆無である。この理由として考えられるのが、PUF+XAD のシステムでは PFSAs や PFCAs の抽出工程における添加回収率が十分得られないこと[26)]である。また、FTOHs や FOSAs のみを測定対象とした報告でも、抽出工程においてブランク値が高く検出されること[24)]や、試料中の夾雑物質の影響で、HPLC-MS/MS でのイオン化過程で感度が上昇する、イオン化促進（イオンエンハンスメント）が起き、精度管理が困難であることが報告されている[22), 24), 26)]。このため、大気中の成分を全て水溶液として捕集する「大気試料低温捕集装置（Cryogenic Moisture Sampler: CMS）」の開発を試みている。プロトタイプの装置を用いて一般的な室内、屋外大気中の PFASs 測定や、現在までに報告例の無い、北極、南極海を含む外洋大気中の極微量の PFASs を分析した**（第 5 章）**。

以上、Emerging POPs を代表する二つの化学物質グループである、PFASs と BPs の環境動態（主として陸域から海域への輸送過程）を明らかにするために、河川、海洋水中に極微量含まれる PFASs、BPs を定量できる分析方法を確立し、この方法を日本海、太平洋などのさまざまな水域で採取した試料に適用して得られたデータの解析を行った。得られた成果（論文等）を中心に博士論文をまとめた。

なお、本章 1.2 および 1.3 には研究対象である PFASs および BPs に関する基礎情報をまとめて記載した。

1.2 有機フッ素化合物群（Perfluoroalkyl substances: PFASs）

1.2.1 PFASs とは

有機フッ素化合物群（Perfluoroalkyl substances: PFASs）とは基本骨格のアルキル基の水素原子が全てフッ素原子に置換され、末端にカルボキシル基（-COOH）やスルホ基（$-SO_3H$）を有する化学構造を持つ。環境中で検出される PFASs はすべて人為起源であり、PFASs の持つ特異的な物理的・化学的性質から 50 年以上、様々な日用品・工業製品として多用途に使用されている[27]。

PFASs はペルフルオロアルキルスルホン酸類（Perfluoroalkyl sulfonic acids: PFSAs）およびペルフルオロアルキルカルボン酸類（Perfluoroalkyl carboxylic acids: PFCAs）の大きく 2 つのグループに分類することができ、炭素数 8 のペルフルオロオクタンスルホン酸（Perfluorooctane sulfonate: PFOS）およびペルフルオロオクタン酸（Perfluorooctanoic acid: PFOA）がそれぞれのグループの代表的な化合物として挙げられる（Figure 1.1）。この 2 種類を総称して、ペルフルオロアルキル酸類（Perfluoroalkyl acids: PFAs）と呼ぶこともある。

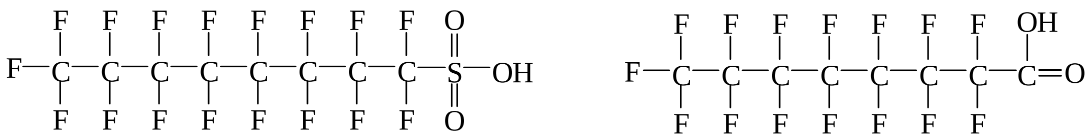


Figure 1.1 Chemical structures of PFOS and PFOA.

PFASs の発生源は製造工程からの直接排出の他に、PFSAs および PFCAs それぞれの前駆体物質からの分解生成物からも発生すると考えられている。例えば、PFASs の一種であるペルフルオロアルキルスルホン酸アミド類（Perfluorooctylsulfonamides: FOSAs）（Figure 1.2）は PFASs の潜在的な前駆体であり、同じく PFASs の一種のフルオロテロマーアルコール類（Fluorotelomer alcohol: FTOHs）の 8:2FTOH（Figure 1.3）は細菌混合物または活性汚泥を用いた生分解性試験で、最終的な変換生成物として PFOA が得られる[28), 29)]。

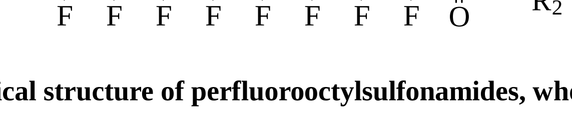


Figure 1.2 Chemical structure of perfluorooctylsulfonamides, where R = CH_2CH_3, CH_2CH_2OH, CH_2OH or H.

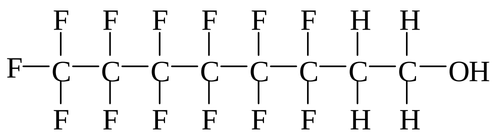
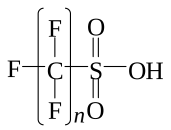
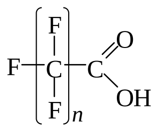


Figure 1.3. An example of FTOH, heptadecafluoro-1-decanol (8:2 FTOH).

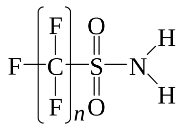
Figure 1.4 に主な PFASs の分類を示す。厳密にいえば、Figure 1.4 に記載されている以外の PFASs も存在するが、ここでは本研究の対象となった類縁化合物のみを紹介する。



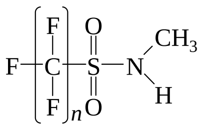
ペルフルオロアルキルスルホン酸類
(PFSAs: Perfluoroalkane sulfonic acids)
n = 1-12 e.g. PFOS (*n* = 8)



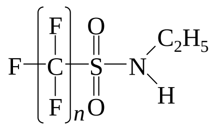
ペルフルオロアルキルカルボン酸類
(PFCAs: Perfluoroalkyl carboxylic acids)
n = 1-17 e.g. PFOA (*n* = 7)



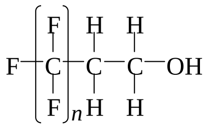
ペルフルオロアルカンスルホンアミド類
(FASAs: Perfluoroalkane sulfonamides)
n = 4-8 e.g. FOSA (*n* = 8)



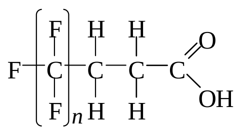
N- メチルペルフルオロアルカンスルホンアミド類
(MeFASAs: *N*-Methyl perfluoroalkane sulfonamides)
n = 4-8 e.g. *N*-MeFOSA (*n* = 8)



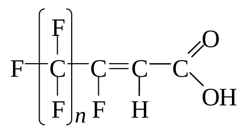
N- エチルペルフルオロアルカンスルホンアミド類
(EtFASAs: *N*-Ethyl perfluoroalkane sulfonamides)
n= 4-8 e.g. *N*-EtFOSA (*n*=8)



(n:2) フルオロテロマーアルコール類
((n:2) FTOHs: Fluorotelomer alcohols)
x=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e.g. 4:2 FTOH (*n*=4)



(n:2) フルオロテロマーカルボン酸類
((n:2) FTCAs: Fluorotelomer carboxylic acids)
n= 6, 8, 10, 12 e.g. 8:2 FTCA (*n*=8)



(n:2) フルオロテロマー不飽和カルボン酸類
((n:2) FTUCAs: Fluorotelomer unsaturated carboxylic acids)
n=6, 8, 10, 12 e.g. 8:2 FTUCA (*n*=8)

Figure 1.4 Chemical structures, nomenclatures and acronyms of perfluorinated alkyl substances (PFASs).

1.2.2 PFASs の物理的・化学的性質

PFASs は特異な物理的・化学的・生物学的性質を有している。それは PFASs の主鎖であるペルフルオロアルキル基のもつフッ素原子固有の性質に基づいている。フッ素原子は、元素の中で最も高い電気陰性度（4.0）を持ち、水素の次に小さいと言われるファンデルワールス半径であり、分極率が小さいことから、表面特性・圧電特性・光学特性・選択透過性等の特性を持つ [30]。また、フッ素原子の最外殻電子は 2s、2p 軌道にあり、同じハロゲンの中でも原子核に近い電子を使って結合している。したがって、その結合力は強く、特に炭素との C-F 結合エネルギーは、およそ 466 kJ mol^{-1} で、極めて高い結合エネルギーを持ち、化学的・熱的安定性が高い。また、C-F 結合の化学的安定性の高さから、他の分子同士との凝集エネルギーが低く、結果、フッ素化合物の表面張力の低さにもつながっている。さらに、化学的安定性の高さから、極性分子との相互作用が低下するために、疎水性が高くなり、特にフッ素原子で炭素鎖をとりまいた構造を持つ、ペルフルオロアルキル化合物では、撥油性も併せ持つ [31]。PFASs はこのペルフルオロアルキル化合物の末端にスルホン酸基やカルボキシル基の様な親水性基が置換されるので、界面活性剤的特性を持つことができる。この他にも、PFASs は、加水分解、光分解、微生物分解に強く、脊椎動物による代謝にも強い特徴を持つことが報告されている [27), 32]。

Table 1.1 に PFASs の物性値（沸点、融点、蒸気圧、水への溶解度、pKa、ヘンリー定数）をまとめた。PFOA の酸解離定数は、米国環境保護庁（USEPA）より 2.5 と報告されている。これは、pH4 の水中で 97%が解離することを意味し、通常の環境水中ではほとんどがイオン（$C_7F_{15}COO^-$）として存在していることがわかる。PFOS カリウム塩（K-PFOS）の蒸気圧は 3.31×10^{-4} Pa であり、p, p´-DDT（2.6×10^{-4} Pa）や PCB-153（2.5×10^{-4} Pa）と同程度の揮発性を持っているのに対し、PFOA の前駆体と考えられている FTOHs のヘンリー定数は K-PFOS や PFOA のそれよりも大きく、揮発しやすいことがわかる。

純水への溶解度は 570 mg/L と p, p´-DDT（0.003 mg/L）や PCB-153（0.038 mg/L）比較して 10^5 倍以上高く [27]、水界生態系は PFASs の主要なシンクであると考えられる。

また、PFASs は環境中で残留性が高く、特に PFOA は環境条件下では加水分解しない。APFO（PFOA のアンモニウム塩）の加水分解試験において PFOA の加水分解半減期は 97 年以上と推定されている [33]。また、直接光を吸収して起こる光反応による分解（直接光分解）は非常に遅く [34]、紫外線エネルギーを吸収して励起状態になった OH ラジカル等の影響によって起こる分解（間接光分解）も遅く、大気中での寿命は 130 日と報告されている [35]。PFOA または APFO の生分解スクリーニング試験では、ほとんど分解しない（分解する場合でも 28 日間で最大 7%程度）という結果であった [36), 37]。

また、水性膜泡消火薬剤を用いた火災訓練区域や有機フッ素化合物の廃棄処理場では、操業停止または中止後であっても、土壌および地下水中に PFOA が高レベルで検出され、PFOA の土壌および水中での高い残留性が知られている [38), 39]。

化学物質の疎水性を表す指標として水/オクタノール分配係数（log K_{ow}）があるが、PFASs の場合、オクタノールと水表面界面間で乳化層を形成するために、log K_{ow} の決定は不可能であり、その係数は求められていない [40]。さらに、脂肪組織に蓄積される従来の残留性有機化合物（POPs）とは異なり、PFOA は肝臓や血液中のタンパク質に結合することが報告されている [41]。

これに関連して、log K_{ow} とよく相関する [42] ことが知られている生物濃縮係数（bioconcentration factor: BCF）は PFOS で 56[1]、PFOA でも 5000 よりもはるかに低いと報告されている。これは PFOA の高い水溶性により、エラ透過を介して簡単に排泄されるからであると推定されている [43), 44)]。

ただし、前述の通り PFASs は脂肪（オクタノール相）への分配ではなくタンパク質結合による生物蓄積メカニズムが報告されているため、PFASs の生物蓄積性を評価するためのエンドポイントとして BCF は適用できないと考えられている [45]。

Table 1.1 Physical properties for PFASs.

Acronym	Name	Formula	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Vapor pressure at 25°C [Pa]	Water solubility [mg/L]	Dissociation Constants pK_a	Henry's law constant [$Pa\ m^3\ mol^{-1}$]
PFOS	Perfluorooctane sulfonic acid	$C_8F_{17}SO_3H$	149 [1]	70–100 [1]	-	-	-	-
K-PFOS	Potassium perfluorooctane sulfonate	$K^+\ C_8F_{17}SO_3^-$	-	> 400 [2]	0.000331 [1]	570 [1]	-	7.2×10^{-9} [1]
PFBA	Perfluorobutilic acid	C_3F_7COOH	121.4 [3]	~17 [4]	586 [3]	-	0.42 [5]	-
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	C_4F_9COOH	127 [7]	-	-	-	0.43 [5]	-
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	$C_5F_{11}COOH$	155-157 [8]	12–14 [8]	-	-	0.74 [6]	-
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	$C_6F_{13}COOH$	177 [9]	35.6 [9]	-	-	-	-
PFOA	Perfluorooctanoic acid	$C_7F_{15}COOH$	192.4 [10]	53–54 [8]	4.2 [11]	4140 [12]	2.5 [11], [13]	2.5 [14]
PFNA	Perfluorononanoic acid	$C_8F_{17}COOH$	203.4 [10]	77 [15]	0.1 [16]	1299 [17]	< 0.8 [18]	-
PFDA	Perfluorodecanoic acid	$C_9F_{19}COOH$	219.4 [10]	87.4–88.2 [20]	0.1 [16]	5140 [8]	2.58 [21]	-
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	$C_{10}F_{21}COOH$	238.4*[10]	112–114 [8]	~0.98 [16]	-	-	-
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	$C_{11}F_{23}COOH$	-	112–114 [8]	-	-	-	-
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	$C_{12}F_{25}COOH$	-	117.5–122 [17]	-	-	-	-
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	$C_{13}F_{27}COOH$	270**[22]	130 [23]	-	-	-	-
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	$C_{15}F_{31}COOH$	-	-	-	-	-	-
N-EtFOSA	*N*-Ethyl perfluorooctane sulfonamide	$C_8F_{17}SO_2NH(C_2H_5)$	407 [24]	-	-	-	-	-
N-EtFOSE	*N*-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$	-	-	-	0.151 [21]	-	-
N-MeFOSE	*N*-Methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol	$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$	-	-	0.0020 [25]	0.82 [26]	-	-

Table 1.1 Physical properties for PFASs (Continued).

Acronym	Name	Formula	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Vapor pressure at 25°C [Pa]	Water solubility [mg/L]	Dissociation Constants pKa	Henry's law constant [Pa m^3 mol^{-1}]
4:2FTOH	4:2 Fluorotelomer alcohol	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	137.7 [27]	-	456 [28]	974 [29]	-	75 [30]
6:2FTOH	6:2 Fluorotelomer alcohol	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	174.2 [27]	-	90 [28]	18.8 [29]	-	682 [30]
8:2FTOH	8:2 Fluorotelomer alcohol	$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$	201.9 [27]	46.2 [31]	31 [32]	0.194 [33]	-	9420 [30]
10:2 FTOH	10:2 Fluorotelomer alcohol	$C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$	228.4 [27]	-	144 [34]	0.011 [31]	-	-
8:2 FTUCA	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	$C_7F_{15}CF{=}CH$ COOH	-	92.7 [31]	-	64 [35]	-	-

at 101.325 kPa, **:　at 740 mmHg., -: no information.

[1] Loganathan Bommanna G et al. eds., CRC Press (2011).
[2] OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) (2002).
[3] Steele WV et al., J. Chem. Eng. Data, 47, 715-724 (2002).
[4] Henne AL et al., JACS, 73, 2323-2325 (1951).
[5] Moroi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 74, 667–672 (2001).
[6] Inoue Y et al., Organohalogen Compd., 69, 2900-2901 (2007).
[7] Bénéfice-Malouet S et al., Synthesis, 8, 647-648 (1991).
[8] Huang B-N et al., J. Fluor. Chem., 36, 49-62 (1987).
[9] Steele WV et al., J. Chem. Eng. Data, 47, 648-666 (2002).
[10] Kaiser MA et al., J. Chem. Eng. Data, 50, 1841–1843 (2005).
[11] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) (2005).
[12] Prokop HW et al., J. Fluor. Chem, 43, 277–290 (1989).
[13] Kissa E , Surfactant Science Series, 97 (2001).
[14] Li H J et al., Chem. Eng. Data, 52, 1580-1584 (2007).
[15] Fontell K et al., J. Phys. Chem., 87, 3289–3297 (1983).
[16] Arp HPH et al., Environ. Sci. Technol., 40, 7298-7304 (2006).
[17] Kunieda H et al., J. Phys. Chem., 80, 2468-2470 (1976).
[18] Goss KU, Environ. Sci. Technol., 42, 456–458 (2008).
[19] Hare E et al., The Journal of physical chemistry, 58, 236-239 (1954).
[20] 3M, US EPA docket AR 226-1030a07 (2001).
[21] Kauck E et al., J. Ind. Eng. Chem., 43, 2332-2334 (1951).
[22] Ellis DA et al., J. Phys. Chem. A, 108, 10099-10106 (2004).
[23] 3M, US EPA docket AR 226-0335 (1998).
[24] Shoeib M et al., Environ. Sci. Technol., 38, 1313-1320 (2004).
[25] 3M, US EPA docket AR 226-0370 (1979).
[26] Krusic PJ et al., J. Phys. Chem. A, 109, 6232-6241 (2005).
[27] Roon A van et al., Scinetific Report PERFORCE project, FP6-NEST, 34–39 (2006).
[28] Liu P et al., Chemosphere, 69, 1213–1220 (2007).
[29] Goss KU et al., Environ. Sci. Technol., 40, 3572-3577 (2006).
[30] Liu J et al., Environ. Sci. Technol., 41, 5357-5362 (2007).
[31] Cobranchi DP et al., J. Chromatography A, 1108, 248–251 (2006).
[32] Liu J et al., Environ. Sci. Technol., 39, 7535-7540 (2005).
[33] Stock N et al., Environ. Sci. Technol, 38, 1693-1699 (2004).
[34] Fischer-Drowos SG et al., J Chem Eng Data, 52, 759-761 (2007).

1.2.3 PFASs の工業的製法および用途

PFASs の合成法は、一般的に電解フッ素化（Electro- chemical fluorination: ECF）法およびテロメリゼーション法の 2 種類がある[27]。

ECF 法は、特定の炭素数のペルフルオロアルキル鎖を無水フッ酸中で電解させることで炭鎖の水素原子が全てフッ素原子に置換したペルフルオロアルカンカルボン酸フルオリド（PACFs）やペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド（PASFs）を生成させる。得られた PACFs や PASFs からペルフルオロオクタンスルホンアミド（FASAs の一種）、*N*-アルキルペルフルオロオクタンスルホンアミド、*N*-アルキルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール等の物質が合成される（Figure 1.4）。

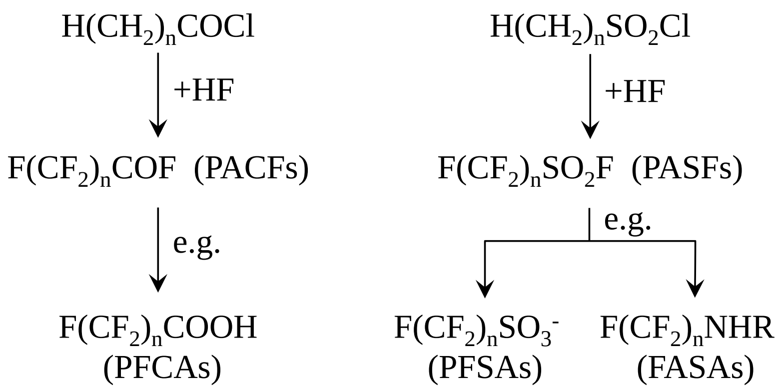


Figure 1.4 Manufacturing process for PFASs (Electro- chemical fluorination: ECF).

ECF 法は安価で 4 から 13 の炭素鎖数の PFASs を合成することができるが、欠点として、プロセスの選択性が低いことと、炭素鎖の断片化が挙げられる。ECF 法による生成物は、異性体や同族体の混合物であり、直鎖の化合物が約 70%、不純物として側鎖の化合物が 30%含有しているとの報告がある[27), 32), 46), 47]。

テロメリゼーション法はアメリカのデュポン社によって開発された製造法である。短鎖のペルフルオロアルキルヨウ化物にテトラフルオロエチレン（TFE）をラジカル反応させることでフルオロテロマーヨウ化物（FTIs）を生成させ、そこから酸化反応やカルボキシル化反応により PFNA や PFOA をはじめとする PFCAs を得ることができる。この FTIs は FTOHs の中間原料でもある（Figure 1.5）。炭素鎖数が偶数で直鎖状の PFASs はテロメリゼーション法のみでしか生成することができない[46), 47]。

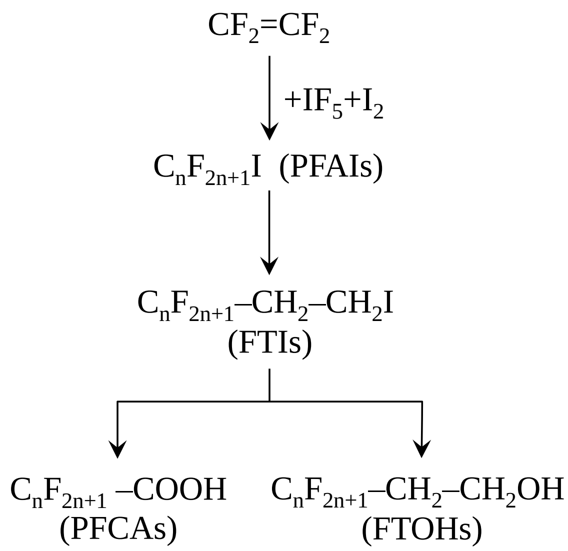


Figure 1.5 Manufacturing process for PFASs (Telomerization).

次に、用途について述べる。PFASs は化学的および熱的不活性や表面活性特性のような特異な物理的・化学的性質を持つことから [48)]、様々な工業製品および消費者製品で使用されている。PFASs の主要な 3 つの用途は（1）表面処理剤、（2）紙保護材、（3）　機能性薬品である [49), 50)]。表面処理剤はカーペット、繊維、皮、ボードの保護剤に、紙保護剤は撥水・撥油紙等に、機能性薬品類は産業向けの界面活性剤やコーティング剤、半導体処理剤等に使用されている [46), 51)]。

また、PFASs は強力な湿潤剤でもあり、炭化水素系界面活性剤よりも強力な水消火薬剤としても使用されている [27), 46)]。特に、PFOS は原油や石油化学製品の火災を消火するための水成膜泡消火薬剤（Aqueous film forming foams: AFFFs）に使用されている [32)]。

PFOS の用途は 2000 年に環境残留性の問題が顕在化して以降、縮小傾向にあるが、2009 年の OECD の調査では PFASs は金属メッキや電子エッチング浴のためのミスト防止剤、アルカリ性洗浄剤、床磨き、写真フィルム、義歯洗浄剤、除草剤や殺虫剤のための酸ミスト防止など様々な用途に使用されている [52), 50)]。

1.2.4 PFASs の生産および使用量

2000 年時点のアメリカおよび世界での 3M 社の PFOS 関連物質の生産量を Figure 1.6（OECD[52)]および USEPA[49)]の報告を元に作成）に示す。用途別にみると、アメリカでの生産量は、表面処理 1,069 トン、紙保護剤 1,211 トン、機能性薬品 664 トン、全世界では、表面処理 2,160 トン、紙保護剤 1,490 トン、機能性薬品 831 トン [52)]で、アメリカおよび全世界での生産量の合計は、2,944 トンおよび 4,481 トンであり [49)]、全世界での生産量の半分以上は、アメリカで生産されていることが分かる。

EU での PFOS および PFOS 関連物質の生産・使用量は、2005 年の OECD による報告 [53)]

によると、以下にまとめられる。

- EU：1996 年から 2003 年までの総生産・輸入量は<10000 トンである（10 物質それぞれ<10000 トン）
- ベルギー：2000 年における写真工業のための総製造・輸入量は 5 トンである。
- ドイツ：2003 年における電気めっきのミスト防止剤および写真処理溶液中の界面活性剤用途での製造量は 10～30 トンである。
- イタリア：2003 年における生産量は<22 トンである。（内訳は<20 トンが反応中間体、<20 トンが酸ミスト防止剤用途である。）
- キプロス、フィンランド、ポーランド、スウェーデン、イギリス：2003 年における PFOS および PFOS 関連物質の生産は無い。
- ブルガリア：2002 年において生産が幾らかあるが、詳細な情報は無い。

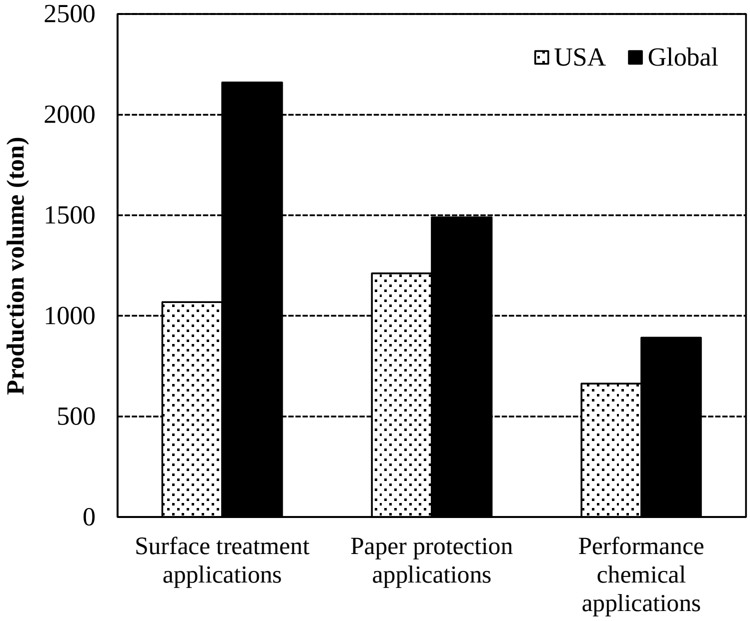


Figure 1.6 Production volume of PFOS related chemicals between USA and global in 2000.

日本国内における PFOS および PFOS 関連物質の生産量は 2003 年において、100 トン未満であると報告されている[53]。また、他の報告[54]では 1981 年～2005 年の間に泡消火剤が 66,000 トン生産され、その半分以上は PFOS および PFOS 関連物質を含んでいないが、残り 32,000 トンには含まれており、PFOS 換算量で 200 トン未満であるとされている。日本では、代替が困難であり、人の健康や動植物の生育等に被害を生ずるおそれがないことから、2010 年から PFOS またはその塩についてエッチング剤（圧電フィルターまたは無線機器が三メガ

ヘルツ以上の周波数の電波を送受信することを可能とする、化合物半導体の製造に使用するものに限る。）の製造、半導体用のレジストの製造、業務用写真フィルムの製造の 3 用途について例外的に使用を認めている [55]。これにより、今後は PFOS の使用量は減少するものと見込まれている。ただし、2008 年度時点では国内出荷量（6.2 トン）の 9 割程度が化審法の不可欠用途に該当していると考えられるため、今後も年間数トン程度の規模で国内出荷が継続する可能性がある [56]。

1.2.5 PFASs 規制検討の歴史的経緯

PFOS 問題の国際的な経緯 [57, 58]を以下にまとめる。

1938 年	テフロンの発見（Plunkett）
1940 年代	電解フッ素化法の開発（3M 社）
	テロメリゼーション法の開発（DuPont 社）
1950 年代	工業製品として多用途に使用され始める
1966-68 年	ヒト血液中から有機フッ素を検出　（Taves）
1980 年代	廃水処理場から有機フッ素を検出　（Schroder）
1999 年	地下水から PFOA（AFFF）を検出　（Moody & Field）
2000 年 2 月	野生動物から PFOS を検出　（Giesy & Kannan）
2000 年 5 月	3M 社 スコッチガード®および PFOS 関連製品からの撤退を発表
2000 年 10 月	EPA が PFOS について SUNR（重要新規利用規則）を発令
2002 年 11 月	PFOS に関する OECD レポートの報告
2005 年 5 月	PFOS/PFOA の国際標準分析方法の開発スタート
2005 年	新規 POPs に PFOS および 96 の関連化合物が提案
2006 年 1 月	EPA が DuPont 社等へ PFOA の自主的撤廃を要請
2008 年 6 月	PFOS 指令（2006/122/EC）：PFOS を含む製品・部品・半製品・物質（材料）・調剤（混合物）の（EU 域内での）販売、輸入、使用禁止
2009 年 3 月	国際標準分析方法 ISO25101 が確立
2009 年 5 月	POPs 条約への PFOS および PFOSF 追加が決定
2010 年 8 月	POPs 条約に PFOS および PFOSF 追加（正式発効）
2015 年 10 月	残留性有機汚染物質検討委員会第 11 回会合（POPRC11）にて PFOA とその塩および PFOA 関連物質の POPs 条約の規制対象物質への追加の検討を進めることが決定

一方、国内における動向 [57, 59]は以下である。

2000 年 8 月	国内初の PFOS 研究「PFOS(perfluorooctanyl sulfonate)関連物質の分析方

	法の確立・危険性評価に関する研究」NEDO 即効型産業技術研究助成事業, no.00X43011x
2002 年 12 月	化審法第二種監視化学物質に指定（PFOS および PFOA）
2010 年 4 月	化審法第一種特定化学物質に PFOS および PFOSF 追加 PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFPeDA, PFHxDA は化審法第一種監視
2010 年 9 月	PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項 （廃棄物ガイドライン）
2010 年 10 月	PFOS またはその塩について他の物質へ代替が困難なエッチング剤・半導体用のレジストの製造・業務用写真フィルムの製造の 3 用途について例外的に使用を認める
2011 年 3 月	JIS K 0450-70-10: 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方法」発行
2012 年 10 月	フッ素化学メーカーのダイキン工業株式会社がフッ素化学製品の製造工程で使用する PFOA を全廃

1.3 ビスフェノール類（Bisphenol analogues: BPs）

1.3.1 BPs とは

ビスフェノール類（Bisphenol analogues: BPs）とは Bis (4-hydroxyphenyl) propane (ビスフェノール A: BPA)をはじめとし、BPA と類似した化学構造をもつ化合物群を指す。BPA は 90 年代に内分泌かく乱物質として大きな注目を集め、最も研究がおこなわれた内分泌かく乱物質の一つであると言える [60)]。近年では BPA の代替物として Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfone (ビスフェノール S: BPS)、2,2'-Methylenebisphenol（ビスフェノール F: BPF）、Hexafluorobisphenol A（ビスフェノール AF: BPAF）、4,4'-Cyclohexylidenebisphenol（ビスフェノール Z: BPZ）4,4'-(1-Phenylethylidene) biphenol（ビスフェノール AP: BPAP）2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butane （ビスフェノール B :BPB）の使用が高まっており、これらについてリスク評価や環境モニタリングが急務とされている [61), 62)]。

1.3.2 BPs の物理的・化学的性質

Table 1.2 に BPs の物性値（沸点、融点、蒸気圧、水への溶解度、pKa、オクタノール/水分配係数、ヘンリー定数）をまとめた。蒸気圧は 10^{-5}〜10^{-8} であり、水相から大気への蒸散はほとんどないことが分かる。既存化学物質安全性点検データでは BPA は難分解性と判定されている [63)]。BPB、BPF、BPS、BPAF の水への溶解度は数 mg/L〜数百 mg/L 程度であると推算されており [61)]、水溶性は PFASs よりも低いことが分かる。

Table 1.2 Physical properties for BPs.

Acronym	Formula	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Vapor pressure at 20 °C [Pa]	Water solubility [mg/L]	pK_a	Log K_{ow}	Henry's law constant [atm m^3/mol]
BPA	$C_{15}H_{16}O_2$	360.5	153	5.3×10^{-6}	120 - 300	9.6	3.32	4.0×10^{-11}
BPB	$C_{16}H_{18}O_2$	-	120.5	3.3×10^{-5}	27*	10.1	4.13	1.2×10^{-11}
BPF	$C_{13}H_{12}O_2$	Sublimes	162.5	4.9×10^{-5}	190*	7.55 (pK_{a1}) 10.80 (pK_{a2})	2.91	5.2×10^{-12}
BPP	$C_{24}H_{26}O_2$	-	-	-	-	-	-	-
BPS	$C_{12}H_{10}O_4S$	-	240.5	6.2×10^{-8}	500*	8.2	1.65	2.7×10^{-15}
BPZ	$C_{18}H_{20}O_2$	-	-	-	-	-	-	-
BPAF	$C_{15}H_{10}F_6O_2$	400	159 - 162	7.1×10^{-5}	3.8*	9.2	4.47	5.7×10^{-10}
BPAP	$C_{20}H_{18}O_2$	-	-	-	-	-	-	-

Source: No symbol, “*”: National Library of Medicine HSDB Database

*: California Environmental Contaminant Biomonitoring Program, 2012, -: no information.

BPA の大気中での OH ラジカルとの反応の半減期は 0.20 日 [63]、水中では光分解・加水分解の報告がなく、これらの寄与は小さいと考えられた [63]が、日本の河川水を用いた生分解試験の報告 [64]によると、滅菌した河川水中では BPA の消失は無く、河川水中では微生物に依存して 10～15 日で分解され、半減期は 2～7 日であった。海水と底質を用いた分解試験 [39]では BPA の半減期は好気的な条件下では 14.4 日で、嫌気的な条件下では 70 日間分解が見られなかったと報告されている。以上のことから大気＜水中＜底質の順で半減期が短いことが分かる。

1.3.3 BPs の工業的製法および用途

ここでは、代表的なビスフェノール類である BPA とその代替物として特に多く使用されている、BPS および BPF の合成法について紹介する。

BPA は Figure 1.6 に示すように 2 分子のフェノールと 1 分子のアセトンの脱水縮合反応によって合成される。この反応ではメルカプト化合物によって促進されるイオン交換樹脂を用い、酸触媒の存在下で合成される [66]。

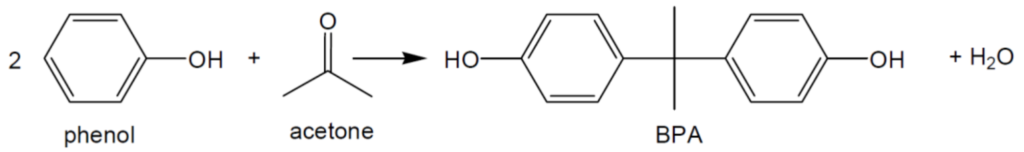


Figure 1.6 Synthetic method of BPA[66].

BPS は Figure 1.7 に示すように 2 分子のフェノールと 1 分子の硫酸もしくは発煙硫酸を反応させることにより合成される。約 160～200℃で反応溶媒を維持することで、この反応によって生成する副生成物 2,4'-ビスフェノールスルホン（BPS の異性体）の生成量を最小限にし、結晶化した 4,4 'ビスフェノールスルホン（BPS）を得ることができる [67]。

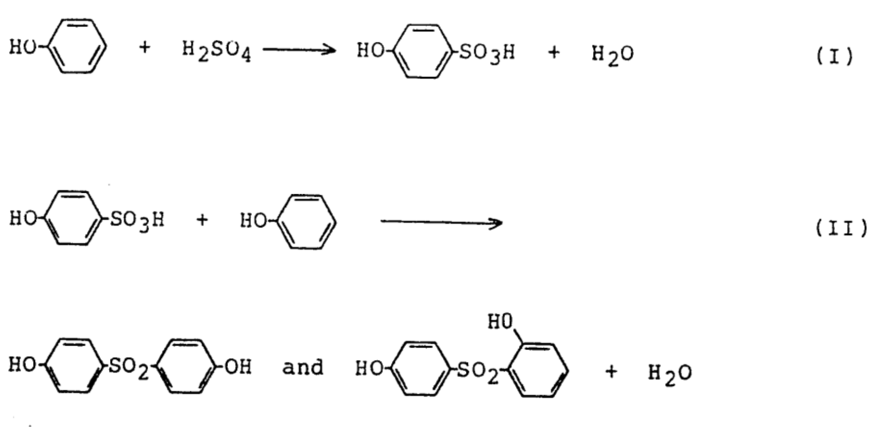


Figure 1.7 Synthetic method of BPS[67].

BPF はホルムアルデヒドとフェノールを酸触媒下で縮合反応させることで合成する（Figure 1.8）。工業的方法では、逐次反応による高分子量化の副反応が起こるために高速攪拌等によって水相を微細な水滴とし、副反応を抑制することがある [68]。この他にも、BPF の収率を上げるために触媒としてシュウ酸 [69]、活性白土、ホスホン型キレート樹脂 [70] 等が用いられている。

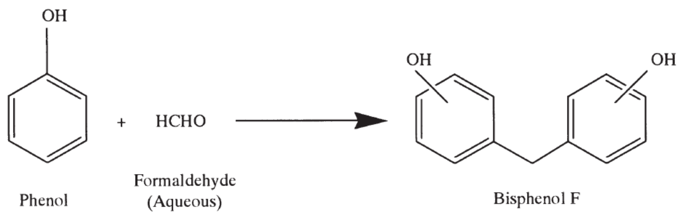


Figure 1.8 Synthetic method of BPF[68].

次に、用途について述べる。BPA は主にポリカーボネートやエポキシ樹脂の合成原料として使用され、ポリエステル樹脂の中間体、難燃剤の合成原料、塩化ビニル樹脂の添加剤等にも使用されている [72]。

BPS は「BPA フリー紙」として販売されている商品を含め、感熱記録紙の顕色剤として使用されている他、ポリスルホンやポリエーテルサルフォン（PES）の様な樹脂を生産するための高分子反応の添加剤として使用される [73]。特にこれらの樹脂は食品缶の内面コーティングやプラスチックコンテナに使用するエポキシ樹脂の合成にも使用される。これらのことから、BPS は紙幣やその他紙製品 [74]、缶詰の野菜や缶自体 [75]、哺乳瓶 [76]等の我々の身近な製品で検出されていることが報告されている。

BPs が原料となるエポキシ樹脂は、大きく汎用エポキシ樹脂と用途ごとに耐熱性や難燃性等を付与させた特殊エポキシ樹脂とに分類できる。この特殊エポキシ樹脂や特殊ポリカーボネート樹脂の原料となるのが BPF である。これら以外にも DVD やパソコン、携帯電話向けの積層板、フレキシブルプリント基板、封止材、粉体塗料として水道鋳鉄管内面コーティングにも使用されている [77]。

特殊ビスフェノール製品として BPZ や BPAP は対摩耗性、電気特性、耐熱性等の特性を活かし、有機光導電体、光ディスク、レンズ等の高機能製品に用いられる特殊ポリカーボネート樹脂の原料として使用されている。また、BPE は対熱性、電気特性、弾性等の特性を活かし、積層板や封止材等の高機能製品に用いられる特殊エポキシ樹脂の原料として使用されている [77]。

1.3.4 BPs の生産および使用量

アメリカの 2004 年半ばにおける BPA の生産量は 1,024,000 トンで 2003 年における消費量は 856,000 トンであった [78]。これを用途別にみると、消費量は 619,000 トンがポリカーボネ

ート樹脂、184,000 トンがエポキシ樹脂、53,000 トンがその他の用途であり、日本における BPA の用途割合と大きな差は見られなかった。

EU での 2005 年および 2006 年における BPA の年間生産量は 1,150,000 トンであり、用途別生産量は Table 1.3 に示すように、全体の内 7 割強がポリカーボネート樹脂用途で 2 割弱がエポキシ樹脂用途であった[79)]。

Table 1.3 Production of BPA used within different applications in 2005 and 2006 in EU[79)].

Applications	Production (ton/year)
Polycarbonate	865,000
Epoxy resin	191,520
- can coatings	191,520
- ethoxylates BPA	2,260
Phenoplast cast resin processing	8,800
Unsaturated polyesters	3,600
Thermal paper	1,890
PVC - polymerisation	0
- stabiliser ackages	450
- phthalate plasticisers	900
- direct stabilisation	45
Others	7,245
Net exports	65,000

日本国内での 2003 年度における BPA 用途別供給量を Table 1.4 にまとめる。最も多かったのが、ポリカーボネート樹脂でエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂中間体の順に多かった。2013 年の BPA の用途別需要の構成比は、ポリカーボネート向けが 63.9%、エポキシ樹脂向けが 34.6%、そのほかが 2.5%（BPA のアルキレンオキサイド付加物、BPA アクリレート、水添 BPA、感熱記録紙の顕色剤等を含む）であった[80)]。

Table 1.4 Supply of BPA used within different applications in FY2003 in Japan.

Applications	Supply (ton)
Polycarbonate	302,955
Other thermoplastic resin	2,850
Epoxy resin	65,315
Polyester resin intermediate	23,171
Other thermosetting resin	5,698
Flame retardants	7,939

PVC resin additive	100
Other resin additive	1,722
Color developer for thermal paper	0
Hydrogenated bisphenol A	2,960
Other use	7,564

Table 1.5 のエポキシ樹脂およびポリカーボネートの生産量 [80]からわかるように、近年、日本国内の BPA 市場は縮小傾向にあると報告されており、2013 年の BPA 生産量は 430,625 トンで、対前年比で 5.6%減となっている。BPA の日本からの輸出は海外生産へのシフトにより年々減少傾向であり、輸入も国内需要の低下から減少傾向であるとされている [77]。

Table 1.5 Production (ton) of epoxy resin and polycarbonate in Japan from 2008 to 2012[54].

Year	2008	2009	2010	2011	2012
Epoxy resin	214,247	149,467	187,565	162,432	149,995
Polycarbonate	347,463	280,334	369,270	300,653	316,797

1.3.5 BPs 規制検討の歴史的経緯

BPs 問題の国際的な経緯 [13), 14), 81)-83)],を以下にまとめる。

1881 年	Diannin によって BPA が初めて合成される
1930 年代後半	BPA の工業的製法が発見される
1938 年	Dodd らがラットを用いた動物実験において BPA のエストロゲン様作用があることを報告
1940 年代	主なプラスチック原料として BPA が多く使用される
1991 年 7 月	ウィングスプレッド会議にて BPA の内分泌かく乱作用が指摘される
1996 年	“Our Stolen Future”が出版され、ポリカーボネート樹脂から溶出した BPA が女性ホルモン作用を示すことが取り上げられる
2002 年	BPA のヒトに対する耐容一日摂取量（TDI）を 0.01 mg/kg 体重/日に設定
2007 年	米国国家毒性評価プログラム（NTP）の BPＡ報告書ドラフトが公表
2008 年	カナダで BPA を含有するほ乳瓶の広告、販売および輸入を禁止
2009 年	アメリカのシカゴ市、ミネソタ州、コネチカット州で BPA を含有するほ乳瓶の製造を禁止
2010 年 1 月	米国食品医療品局がほ乳瓶や金属缶における BPA 低減化の動きを支持すると発表
2011 年 3 月	EU および中国で BPA を含む乳児用ほ乳瓶の製造輸入販売の禁止
2015 年 1 月	フランス政府が食品に直接接触する BPA を含む食品の包装、容器、調理

	器具の製造、輸入、輸出、有償・無償による全ての市場投入を停止
2015 年 3 月	Rochester らが BPS、BPF が BPA と同程度の内分泌かく乱作用を有することを報告

一方、国内における動向[81), 82)]は以下である。

1993 年	BPA のヒトに対する耐容一日摂取量（TDI）が 0.05 mg/kg 体重/日に設定
1997 年	“Our Stolen Future”の邦訳版「奪われし未来」刊行
2001 年	特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律で BPA が、第一種指定化学物質化学物質に指定、化学物質安全データシート（MSDS）の提供が義務付けられる
2004 年	ポリカーボネート樹脂からの BPA の溶出限度としての規格基準が 2.5 ppm に規定
2008 年	食品安全委員会において BPA の健康影響評価が始まる
2008 年 7 月	日本製缶協会が「食品缶詰用金属缶に関するビスフェノール A 低減缶ガイドライン」を定め、BPA の自主基準を設ける

引用文献

1) 環境省, 2013. 平成 24 年度 水環境中の要調査項目等存在状況調査業務報告書. https://www.env.go.jp/water/chosa/h24_r1.pdf
2) Hansen K. J., Johnson H. O., Eldridge J. S., Butenhoff J. L., Dick L. A., 2002. Quantitative Characterization of Trace Levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1681-1685.
3) Zhang Y., Lai S., Zhao Z., Liu F., Chen H., Zou S., Xie Z., Ebinghaus R., 2013. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of Southern China. *Chemosphere*, **93**, 1519-1525.
4) Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Okazawa T., Petrick G., Gamo T., 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5522-5528.
5) Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., Gamo T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Poll. Bull.*, **51**, 658-668.
6) Taniyasu S., Kannan K., Yeung L. W. Y., Kwok K. Y., Lam P. K. S., Yamashita N., 2008. Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in recipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *Anal. Chim. Acta.*, **619**, 221-230.
7) 環境省, 2010. LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル 第 1 章 LC/MS の歴史と概要. https://www.env.go.jp/chemi/anzen/lcms/ma01.pdf
8) Richardson S. D., 2007. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.*, **79**, 4295-4324.
9) Taniyasu S., Kannan K., Wu Q., Kwok Y. K., Yeung L. W. Y., Lam P. K. S., Chittim B., Kida T., Takasuga T., Tsuchiya Y., Yamashita N., 2013. Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations. *Anal. Chim. Acta.*, **770**, 111-120.
10) PRWEB, 2014. Global BPA Production to Exceed 5.4 Mln Tonnes by 2015, According to In-demand Report by Merchant Research & Consulting. http://www.prweb.com/releases/2014/04/prweb11761146.htm
11) Bonefeld-Jorgensen E. C., Long M., Hofmeister M. V., Vinggaard A. M., 2007. Endocrine-disrupting potential of bisphenol A, bisphenol A dimethacrylate, 4-n-nonylphenol, and 4-n-octylphenol in vitro: new data and a brief review. *Environ. Health Perspect.*, **115**, 69-76.
12) Richter C. A., Taylor J. A., Ruhlen R. L., Welshons W. V., Vom Saal F. S., 2007. Estradiol and Bisphenol A stimulate androgen receptor and estrogen receptor gene expression in fetal mouse prostate mesenchyme cells. *Environ. Health Perspect.*, **115**, 902-908.

13) Rochester J. R., Bolden A. L., 2015. Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environ. Health Perspect.*, **123**, 643-650.

14) SCIENTIFIC AMERICAN™, 2014. BPA-Free Plastic Containers May Be Just as Hazardous. http://www.scientificamerican.com/article/bpa-free-plastic-containers-may-be-just-as-hazardous/

15) Endocrine Society, 2014. Science News: Common BPA substitute, BPS, disrupts heart rhythms in females. http://www.sciencedaily.com/releases/2014/06/140623103935.htm

16) Liao C., Liu F., Almirah H., Loi V. D., Mohd M. A., Moon H.-B., Nakata H., Kannan K., 2012. Bisphenol S in Urine from the United States and Seven Asian Countries: Occurrence and Human Exposures. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6860-6866.

17) Liao C., Liu F., Moon H.-B., Yamashita N., Yun S., Kannan K., 2013. Bisphenol Analogues in Sediments from Industrialized Areas in the United States, Japan, and Korea: Spatial and Temporal Distributions. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11558-11565.

18) Stock N. L., Furdui V. I., Muir D. C. G., Mabury S. A., 2007. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3529-3536.

19) Jahnke A., Berger U., Ebinghaus R., Temme C., 2007. Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa (53 N-33 S) *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3055-3061.

20) Oono S., Matsubara E., Harada K. Takagi S., Hamada S., Asakawa A., Inoue K., Watanabe I., Koizumi A., 2008. Survey of airborne polyfluorinated telomers in Keihan area, Japan. Bull. *Environ. Contam. Toxicol.*, **80**, 102-106.

21) Dreyer A., Weiberg I., Temme C., Ebinghaus R., 2009. Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: evidence for a global distribution. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6507-6514.

22) Jahnke A., Barber j., Jones K. C., Temme C., 2009. Quantitative trace analysis of polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in ambient air samples from Mace Head (Ireland): A method intercomparison. *Atmos. Environ.*, **43**, 844-850.

23) Dreyer A., Matthias V., Temme C., Ebinghaus R., 2009. Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4029-4036.

24) Shoeib M., Vlahos P., Harner T., Peters A., Graustein M., Naarayan J., 2010. Survey of polyfluorinated chemicals (PFCs) in the atmosphere over the northeast Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.*, **44**, 2887-2893.

25) Ahrens L., Shoeib M., Vento S. D., Codling G., Halsall C., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the Canadian Arctic atmosphere. *Environ. Chem.*, **8**, 399-406.

26) Ahrens L., Shoeib M., Harner T., Lane D. A., Guo R., Reiner E. J., 2011. Comparison of annular

diffusion denuder and high volume air samplers for measuring per-and polyfluoroalkyl substances in the atmosphere. *Anal. Chem.*, **83**, 9622-9628.

27) Giesy J. P., Kannan K., 2002. Perfluorochemical Surfactants in the Environment. *Environ. Sci. Technol*., **36**, 147A-152A.

28) Wang N., Szostek B., Buck R. C., Folsom P. W., Sulecki L. M., Capka V., Berti W. R., Gonnon J. T., 2005, Fluorotelomer Alcohol BiodegradationDirect Evidence that Perfluorinated Carbon Chains Breakdown. *Environ. Sci. Technol*., **39**, 7516- 7528.

29) Wang N., Szostek B., Buck R. C., Folsom P. W., Sulecki L. M., Gannon, J. T, 2009. 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere*, **75**, 1089-1096.

30) Yamabe M., Matsuo M., 1987. Fluorine Containing Functional Materials. *J. Synth. Org. Chem Jpn.*, **45**, 526-535 (in Japanese).

31) Ishikawa N., 1984. Progress of the Chemical Technology About Fluorine Compounds. *J. Synth. Org. Chem Jpn.*, **9**, 770-774 (in Japanese).

32) Lewandowski G., Meissner E. and Milchert E., 2006. Special Applications of Fluorinated Organic Compounds. *J. Hazard. Mater*., **A136**, 385-391.

33) UNEP/POPS/POPRC.11/5, 2015. Proposal to list pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

34) Environment Canada and Health Canada, 2012. Screening Assessment Report, Perfluorooctanoic Acid, its Salts, and its Precursors.

35) European Chemicals Agency (ECHA), 2013. Support document for identification of pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) as a substance of very high concern because of its CMR and PBT properties. http://echa.europa.eu/documents/10162/1b26b219-6783-4981-9acf-154d620937b4

36) Stasinakis A. S., Petalas A. V., Mamais D., Thomaidis N. S., 2008. Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals. *Bioresour. Technol*., **99**, 3458-3467.

37) Organization for Economic Co-operation and Department (OECD), 2006. SIDS Initial Assessment Report after SIAM 22 - Ammonium Perfluorooctanoate & Perfluorooctanic Acid, 1-210.

38) Moody C. A. and Field J. A., 1999. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity. *Environ. Sci. Technol*., **33**, 2800-2806.

39) Moody C. A., Hebert G. N., Strauss S. H., Field J. A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J. Environ. Monit.*, **5**, 341-345.

40) US Environmental Protection Agency (USEPA), 2014. Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA). http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-04/documents/factsheet_contaminant_pfos_pfoa_march2014.pdf

41) Ahrens, L., Siebert, U., Ebinghaus, R., 2009. Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds in harbor seals (Phoca vitulina) from the German Bight, 1999–2008. *Chemosphere*, **76**, 151-158.

42) Veith G.D., 1978. Austin N.M., Morris R.T., A rapid method for estimating log P for organic chemicals. *Water Research*, **13**, 43-47.

43) Martin J. W., Mabury S. A., Solomon K. R. and Muir D. C. G., 2003a. Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss). *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 196-204.

44) Martin J. W., Mabury S. A., Solomon K. R. and Muir D. C. G., 2003b. Dietary Accumulation of Perfluorinated Acids in Juvenile Rainbow Trout (Oncorhynchus mykiss). *Environ. Toxicol. Chem.*, **22**, 189-195.

45) UNEP/POPS/POPRC.3/8, 2007. Support for effective participation in the work of the Persistent Organic Pollutants Review Committee.

46) Kissa E. 2001. Fluorinated surfactants and repellents. 2nd ed. Dekker, M., New York.

47) Schultz M. M., Barofsky D. F. and Field J. A., 2003. Fluorinated Alkyl Surfactants. Environ. Eng. Sci., 20, 487-501.

48) Hekster F. M., Laane R.W. P. M. and De Voogt P., 2003. Environmental and Toxicity Effects of Perfluoroalkylated Substances. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **179**, 99-121.

49) USEPA, Perfluorooctyl Sulfonates; Proposed Significant New Use Rule, 2000. *Federal Register,* **65**, 62319-62333.

50) Kannan K., Hansen K. J., Wade T. L. and Giesy J. P., 2002. Perfluorooctane Sulphonate in Oysters, Crassostrea virginica, from the Gulf of Mexico and the Chesapeake Bay, USA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 313-318.

51) Renner R., 2001. Concern Over Perfluorinated Chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154A-160A.

52) OECD, 2002. Co-operation on existing chemicals: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts. ENV/JM/RD (2002) 17/FINAL.

53) OECD, 2005. Results of survey on production and use of PFOS, PFAS and PFOA, related substances and products/ mixtures containing these substances. ENV/JM/MONO(2005)1.

54) Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC), PFOS Annex F information year 2007. http://chm.pops.int/Portals/0/docs/from_old_website/documents/meetings/poprc/submissions/A

nnexf_2007/PFOS%20Japan.doc
55) 経済産業省，エッセンシャルユースと取扱上の技術基準について，2011. http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_kijun.html
56) 環境省，水環境部会環境基準健康項目専門委員会 資料 5 PFOS について（追加情報），2010. http://www.env.go.jp/council/09water/y095-14/mat05.pdf
57) 谷保 佐知，羽成 修康，山下 信義, 2011. PFOS 関連物質問題の経緯と環境測定技術の信頼性確保について．*産業と環境*, **40**, 1-9.
58) 環境省，平成 27 年 10 月 27 日 報道発表資料 残留性有機汚染物質検討委員会第 11 回会合(POPRC11)の結果について(お知らせ), 2015. http://www.env.go.jp/press/101598-print.html
59) ダイキン工業株式会社, フッ素化学製品における PFOA 全廃に向けての進捗状況, 2012. http://www.daikin.co.jp/press/2012/121221/press_20121221.pdf
60) Eladak S., Grisin T., Moison D., Guerquin M. J., N'Tumba-Byn T., Pozzi-Gaudin S., Benachi A., Livera G., Rouiller-Fabre V., Habert R., 2015. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and sterility*, **103**, 11-21.
61) California Environmental Contaminant Biomonitoring Program, 2012. p,p’-Bisphenols and Diglycidyl Ethers of p,p’-Bisphenols.
62) Liao C., Kannan K., 2013. Concentrations and profiles of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure. *J Agric Food Chem*., **61**, 4655-4662.
63) 経済産業省, 2014. 資料 3-2 優先評価化学物質のリスク評価(一次)生態影響に係る評価Ⅱ Ver.1.0. 4，4'－(プロパン－2，2－ジイル)ジフェノール. (別名 4，4'－イソプロピリデンジフェノール又は. ビスフェノール A) 優先評価化学物質通し番号 75. http://www.meti.go.jp/committee/summary/0003776/pdf/h26_01_03_02.pdf
64) Kang J. H., Kondo F., 2002. Effects of bacterial counts and temperature on the biodegradation of bisphenol A in river water. *Chemosphere*, **49**, 493-498.
65) Ying G. G., Kookana R. S., 2003. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environ. Sci. Technol*., **37**, 1256-1260.
66) Shimizu K., Kontani S., Yamada S., Takahashi G., Nihisyama T., Satsum, A., 2008. Synthesis of bisphenol-A from phenol and acetone using organic–inorganic modified heteropoly acid catalyst. In *18th Saudi Arabia–Japan Joint Symposium, Dhahran, Saudi Arabia*.
67) Amoco Corporation, Cooker B., Zemlanicky F. Process for synthesizing 4,4' dihydroxydiphenyl sulfone. U. S. Patent 5,041,677. Aug. 20, 1991.
68) 新日鐵化学株式会社. リン含有エポキシ樹脂、樹脂組成物、およびその難燃性硬化物. 特開 2011-99019. 2011.5.19.
69) 三井東圧化学株式会社. ビスフェノール F 及びノボラック型フェノール樹脂の併産方

法. 特開昭 55-124730. 1994.5.10.

70) 住友ベークライト株式会社. ビスフェノールFの製造方法. 特開2003-212806. 2003.7.30.

71) Jana S. K., Kugita T., Namba S., 2003. Bisphenol F synthesis over mesoporous aluminosilicate MCM-41 molecular sieves. *Catalysis letters*, **90**, 143-147.

72) 有薗 幸司, 2010. ビスフェノール A を取り巻く最近の情報. *環境と安全*, **1**, 21-25.

73) California Environmental Contaminant Biomonitoring Program, 2012. Preliminary Screen for Possible Future Consideration as Potential Designated Chemicals for Biomonitoring California Some Bisphenol A Substitutes and Structurally Related Compounds.

74) Liao C., Liu F., Kannan K, 2012. Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with bisphenol A residues. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6515-6522.

75) Viñas P., Campillo N., Martínez-Castillo N., Hernández-Córdoba M, 2010. Comparison of two derivatization-based methods for solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometric determination of bisphenol A, bisphenol S and biphenol migrated from food cans. *Anal Bioanal Chem*., **397**, 115–125.

76) Simoneau C., Valzacchi S., Morkunas V., Van den Eede L., 2011. Comparison of migration from polyethersulphone and polycarbonate baby bottles. *Food Addit Contam Part A*, **28**, 1763-1768.

77) CMC リサーチ (2015). *2015 エポキシ樹脂・応用製品市場の実態と展望*.

78) Shelby M. D., 2008. NTP-CERHR monograph on the potential human reproductive and developmental effects of bisphenol A. *NTP CERHR MON.*, **22**, 1-64.

79) European Communities, 2010. European Union Risk Assessment Report CAS: 80-05-7 EINECS No: 201-245-8 4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL (Bisphenol-A) Part 1 Environment.

80) 経済産業省, 経済産業省生産動態統計年報 化学工業統計編 （平成 16 年、平成 20 年～平成 25 年のデータを引用）.
http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/08_seidou.html

81) Loganathan B. G., Lam, P. K. S. Eds. (2011). *Global contamination trends of persistent organic chemicals*. CRC Press.

82) Kawamura Y, 2010. The Endocrine Disruptors in Food Contact Articles and Baby Toys with Their Transition. *Bull. Natl. Inst. Health Sci.*, **128**, 17-26.

83) 日本貿易振興機構(JETRO), 2014. 通商弘報 5497c48d86c40 ビスフェノール A を含む食品容器が 2015 年 1 月から禁止に−内分泌かく乱物質の規制強化− (フランス).
https://www.jetro.go.jp/biznews/2014/12/5497c48d86c40.html

第 2 章　海水中超微量 PFASs の分析のための固相抽出カートリッジの開発

2.1 はじめに

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）の水試料分析方法の標準規格には ISO 国際標準（ISO25101[1)]）と日本工業規格（JIS K 0450-70-10[2)]）があり、告示法（環境省[3)]、厚生労働省[4)]）や廃棄物ガイドライン[5)]においても共通して固相抽出法（SPE）と液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）の組み合わせで測定されている。直接導入法[6)]も報告されているが、用途は限られる。また土壌・底質や生物試料分析においても有機溶媒抽出液を SPE 処理後に測定することで分析値の信頼性を向上させることが多く、現在では SPE-LC-MS/MS 法がペルフルオロアルキル化合物（PFASs）の標準分析技術と考えることができる[7), 8)]。

測定機器の高感度化にともない、SPE-LC-MS/MS 法は、多様な水溶性化合物の測定技術として普及してきた。その一方で、SPE を簡易精製法として使用してきたスタイルから脱却できず、厳密な分画試験無しで使用する例も多く、本技術から得られる測定データの信頼性は玉石混交である。その典型が、PFASs の水試料分析に使用される SPE-LC-MS/MS 法である。炭素鎖数 8 の PFOS と PFOA の高濃度分析に限定すれば、一般的な C18 系の SPE で処理可能であるが、炭素数の異なる関連物質、特に短鎖のペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS）やペルフルオロブタンカルボン酸（PFBA）等の微量分析は、厳密な精度管理のもとで SPE 操作を行わなければ現在でも信頼性のあるデータを得ることは難しい[9)]。高濃度沿岸水・河川水中の測定報告は多数存在するが、外洋海水中測定データが非常に限られるのはこれが原因の一つでもある[10)]。

大西洋表層海水中の PFOS が 2002 年に初めて検出され[11)]、2003 年には太平洋深層海水（水深 4000 m）中にも発見されている[12)]が、2005 年[13)]、2008 年[12)]、2012 年[14)]の外洋調査報告以外に国際精度管理のもとで客観的な信頼性が確保された PFASs 外洋汚染調査研究はほとんど存在しなかった。ごく最近、外洋海水中 PFASs の全球分布が明らかにされた[15)]が、一般的な太平洋外洋域表層海水中の濃度は PFOS が 10 pg/L、PFOA が 30 pg/L 前後であり、S/N= 10 として定量下限値（LOQ）が PFOS について 1 pg/L、PFOA について 3 pg/L なければ正確な測定はできない。南極海[16)]や外洋深層海水のような超微量分析ではさらにその 10 倍以上の検出感度が要求される。一方、平成 24 年度国内河川水濃度[17)]では PFOS について最大値 14000 pg/L、最小値 39 pg/L、LOQ が 31 pg/L、PFOA では最大値 26000 pg/L、最小値 240 pg/L、LOQ が 170 pg/L であった。国内一般環境水の分析技術はこれを満たすレベルで必要十分とされているため、一般の分析機関では外洋海水よりも 30 倍から 60 倍以上低い感度で測定されている。この検出限界の差は量的なものだけではなく、質的な精度管理の違いにもつながることは谷保らによって報告されている[18)]。

本節では現在流通している SPE の問題点を検証し、外洋海水中 PFASs 微量分析に最適化した「WAXsea」を開発、本固相による抽出方法・脱塩条件の最適化を行った。

2.2 試薬および実験方法

＜試薬＞

本試験で使用した残留農薬・PCB 試験用メタノール、25% アンモニア水、酢酸アンモニウム、酢酸は和光純薬工業製を用いた。超純水はミリポア製超純水装置 Milli-Q® Gradient で精製した。イオンペア抽出法で使用した試薬に関しては既報[18,19]を参照されたい。

PFASs の Native 標準品には、Wellington Laboratories 製の PFAC-MXB 混合標準溶液（PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA）、6:2 FTUCA、10:2 FTUCA、FOSAM 標準液（FOSA）および旭硝子株式会社製の 8:2FTUCA を用い、*N*-Et FOSA, *N*-Et FOSAA 標準液は Kannan 博士から提供を受けた。

PFASs のラベル化標準品には、Wellington Laboratories 製の MPFAC-MXA 混合標準溶液（$^{18}O_2$-PFHxS, $^{13}C_4$-PFOS, $^{13}C_8$-PFOS, $^{13}C_2$-PFBA, $^{13}C_2$-PFHxA, $^{13}C_4$-PFOA, $^{13}C_8$-PFOA, $^{13}C_5$-PFNA, $^{13}C_9$-PFNA, $^{13}C_2$-PFDA, $^{13}C_2$-PFUnDA, $^{13}C_2$-PFDoDA）および M3PFPeA 標準液（$^{13}C_3$-PFPeA）を用いた。

検討に使用した SPE カートリッジは Waters 社製 Sep-Pak®tC18 カートリッジ（35 cm^3, 10 g, 37-55 μm）、Oasis®HLB カートリッジ（6 cm^3, 200 mg, 30 μm）、Oasis®MCX カートリッジ（6 cm^3, 150 mg, 30 μm）、Oasis®WAX（6 cm^3, 150 mg, 30 μm）、Oasis®WAX（12 cm^3, 300 mg, 30 μm）、Oasis®WAX（6 cm^3, 500 mg, 60 μm）、Oasis®WAX（12 cm^3, 500 mg, 30 μm）である。

Sample preparation

Analytical sample
↓
Spike internal standard

Solid phase extraction

Conditioning: A
↓
Sample load
↓
Wash: B
↓
Centrifugation
↓
Elute: C
↓
Concentration
↓
LC-MS/MS

Figure 2.1. General procedure of SPE-LC-MS/MS for PFASs analysis.

＜実験方法＞

SPE の操作手順概要は Figure 2.1 に従い、Table 2.1 の溶媒条件（A: コンディショニング、B: 洗浄、C: 溶出）を用いた。なお正確な溶離液量は SPE の種類毎に分画試験を行い決定した。各試験で用いた PFASs 混合標準品の濃度・添加量はイオンペア抽出と同様に 1 ng である。

SPE より溶出した 2 種類の溶媒の抽出液を窒素気流下で 1 mL に定容した後、それぞれ LC-MS/MS で分析し、その合算値より回収率を算出した。

固相抽出後、HPLC-MS/MS を用いて測定を行った。

HPLC 部には Agilent 製 HP1100 シリーズの高速液体クロマトグラフを、MS 部には Micromass 社製の Quattro Ultima Pt Mass Spectrometer を用いた。また分析値の信頼性確保のために、複数の質量数(m/z)での分析および定量と、分離原理の異なった 2 種類の分離カラムとして Betasil C18 カラム（2.1 mm i.d.×50 mm length, 5 µm: Thermo Scientific）および JJ-50 2D カラム（2.0 mm i.d. × 150 mm, 5 µm: Shodex）を、ガードカラムにはそれぞれ Zorbax XDB-C8 カラム（2.1 mm i.d.×12.5 mm, 5 µm: Agilent Technologies）および OPTI-GUARD Anion Exchange（1 mm i.d.,: Optimize Technologies）を用いた。

移動相は前者のカラムに関しては、2 mM 酢酸アンモニウム水溶液／メタノール（9:1 v/v）（Table 2.3, Solvent A）とメタノール（Table 2.3, Solvent B）を用い、初期状態はメタノール 10%、流量は 0.3 mL/min とした。グラジエント条件は測定開始 10 分後にメタノール 100%まで上げた後、14 分まで保持し、20 分までに初期状態に戻した。後者は 50mM 酢酸アンモニウム水溶液に 25%アンモニア水を 1.5 mL を加えて pH9 に調整した移動相を一定組成で 35 分間測定した。

PFASs の分析対象化合物はカルボキシル基を持つ PFCAs、スルホン酸基を持つ PFSAs、前駆体（FTCAs、FOSAs）等、全 23 種類である。分析対象とした化合物を Table 2.2 に、LC-MS/MS の測定パラメータの詳細を Table 2.3 に示す。

Table 2.1 Summary of solid phase extraction parameters.

Experiment No.	1	2	2	2, 3	3	4	4	5	5
Cartridge Type	Sep-Pak® tC18	Oasis® HLB	Oasis® MCX	Oasis® WAX	Oasis® WAX	Oasis® WAX	Oasis® WAX	Oasis® WAX	Oasis® WAX
Cartridge size (cm^3)	35	6	6	6	6	6	12	12	12
Volume of adsorbent	10 g	200 mg	150 mg	150 mg	150 mg	150 mg ×2	300 mg	500 mg	500 mg
Particle size (μm)	37-55	30	30	30	30	30	30	60	30
Sample Type	Milli-Q® water	Milli-Q® water	Milli-Q® water	Milli-Q® water	Seawater	Seawater	Seawater	Seawater	Seawater
pH adjustment	none	none	none	pH3	pH3	pH3	pH3	pH4	pH3
Order and volume of solvent used (A in Figure 2.1)	(S1) 100 mL, (S2) 50 mL	(S1) 5 mL, (S2) 5 mL	(S3) 4 mL, (S1) 4 mL, (S2) 4 mL	(S3) 4 mL, (S1) 4 mL, (S2) 4 mL	(S3) 4 mL, (S1) 4 mL, (S2) 4 mL	(S3) 4 mL, (S1) 4 mL, (S2) 4 mL	(S3) 6 mL, (S1) 6 mL, (S2) 6 mL	(S3) 8 mL, (S1) 8 mL, (S2) 8 mL	(S3) 8 mL, (S1) 8 mL, (S2) 8 mL
Order and volume of solvent used (B in Figure 2.1)	(S4) 20 mL	(S4) 5 mL	(S1) 4 mL	(S2) 10 mL, (S5) 4 mL	(S2) 10 mL, (S5) 4 mL	(S2) 10 mL, (S5) 4 mL	(S2) 10 mL, (S5) 6 mL	(S2) 10 mL, (S5) 8 mL	(S2) 10 mL, (S5) 8 mL
Order and volume of solvent used (C in Figure 2.1)	(S1) 30 mL	(S1) 10 mL	(S3) 4 mL	(S1) 4 mL, (S3) 4 mL	(S1) 4 mL, (S3) 4 mL	(S1) 4 mL, (S3) 4 mL	(S1) 6 mL, (S3) 6 mL	(S1) 8 mL, (S3) 8 mL	(S1) 8 mL, (S3) 8 mL

Types of solvents used for each experiment were shown below.

(S1): methanol (MtOH), (S2): H_2O, (S3): 0.1% NH_4OH/MtOH, (S4): 40% MtOH/H_2O, (S5): acetic acid buffer (pH9).

Table 2.2 List of target compounds.

PFSAs: Perfluoroalkyl sulfonic acids		
Acronym	Name	Structure
PFEtS	Perfluoroethyl sulfonate	$F(CF_2)_2SO_3H$
PFPrS	Perfluoropropyl sulfonate	$F(CF_2)_3SO_3H$
PFBS	Perfluorobutane sulfonate	$F(CF_2)_4SO_3H$
PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	$F(CF_2)_6SO_3H$
PFOS	Perfluorooctane sulfonate	$F(CF_2)_8SO_3H$
PFDS	Perfluorodecane sulfonate	$F(CF_2)_{10}SO_3H$
FASAs: Perfluoroalkyl sulfonamides		
Acronym	Name	Structure
FOSA	Perfluorooctane sulfonamide	$F(CF_2)_8SO_2NH_2$
N-EtFOSA	*N*-ethyl perfluorooctane sulfonamide	$F(CF_2)_8SO_2N(C_2H_5)H$
N-EtFOSAA	*N*-ethyl perfluorooctane sulfonamide acetate	$F(CF_2)_8SO_2N(C_2H_5)CH_2COOH$
FTUCAs: Fluorotelomer unsaturated carboxylic acids		
Acronym	Name	Structure
8:2FTUCA	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	$F(CF_2)_7CF{=}CHCOOH$
FTCAs: Fluorotelomer carboxylic acids		
Acronym	Name	Structure
8:2FTCA	8:2 Fluorotelomer carboxylic acid	$F(CF_2)_8CH_2COOH$
PFCAs: Perfluoroalkyl carboxylic acid		
Acronym	Name	Structure
PFBA	Perfluorobutilic acid	$F(CF_2)_3COOH$
PFPeA	Perfluoropentanoic acid	$F(CF_2)_4COOH$
PFHxA	Perfluorohexanoic acid	$F(CF_2)_5COOH$
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	$F(CF_2)_6COOH$
PFOA	Perfluorooctanoic acid	$F(CF_2)_7COOH$
PFNA	Perfluorononanoic acid	$F(CF_2)_8COOH$
PFDA	Perfluorodecanoic acid	$F(CF_2)_9COOH$
PFUnDA	Perfluoroundecanoic acid	$F(CF_2)_{10}COOH$
PFDoDA	Perfluorododecanoic acid	$F(CF_2)_{11}COOH$
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	$F(CF_2)_{13}COOH$
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	$F(CF_2)_{15}COOH$
PFOcDA	Perfluorooctadecanoic acid	$F(CF_2)_{17}COOH$

Table 2.3 LC-MS/MS instrument parameters.

Mass spectrometer instrument parameters

Instrument	Quattro Ultima Pt, Micromass
Polarity	ES-
Capillary voltage	1.00 [kV]
Source temperature	120 [^{o}C]
Desolvation temperature	400 [^{o}C]
Cone gas flow	65 [L/h]
Desolvation gas flow	650 [L/h]

Liquid chromatography instrument parameters (1st LC-MS/MS)

Instrument	HP1100 series liquid chromatography, Agilent technologies
Main column	Betasil C18 column (2.1 mm i.d.×50 mm length, 5μm), Thermo Scientific
Guard column	Zorbax XDB-C8, (2.1 mm i.d. x 12.5 mm, 5μm), Agilent Technologies
Solvent A	2 mM ammonium acetate aqueous solution
Solvent B	Methanol
Injection volume	10μL
Flow rate	0.300 [mL/min]
Oven temperature	30 [^{o}C]
Run time	20 [min]
LC pump gradient timetable	

Time [min]	Solvent A%	Solvent B%
0	90	10
10	0	100
14	0	100
14.01	90	10
20	90	10

Table 2.3 LC-MS/MS instrument parameters (Continued).

Liquid chromatography instrument parameters (2nd LC-MS/MS)

Instrument	HP1100 series liquid chromatography, Agilent technologies
Main column	RSpak JJ-50 2D (2.0 mm i.d. x 150 mm, 5 μm), Shodex
Guard column	OPTI-GUARD Anion Exchange (1 mm i.d) Optimize Technologies
Solvent	50 mM ammonium acetate
Injection volume	10μL
Flow rate	0.300 [mL/min]
Oven temperature	40 [^{o}C]
Run time	35 [min]

Summary of ESI negative-MS/MS transition

Analyte	MRM transition [m/z]	Cone voltage [V]	Collision energy [eV]
PFASs (perfluoroalkyl sulfonates)			
PFEtS	198.8 → 79.8	35	15
PFPrS	248.9 → 79.6	35	20
PFBS	298.8 → 79.8	35	25
	298.8 → 98.8	35	25
PFHxS	398.9 → 79.8	35	30
	398.9 → 98.8	35	30
PFOS	498.6 → 79.7	35	35
	498.6 → 79.7	35	35

Analyte	MRM transition [m/z]	Cone voltage [V]	Collision energy [eV]
FOSAs (fluorooctane sulfonamides and alcohols)			
FOSA	497.8 → 77.8	55	25
N-EtFOSA	525.8 → 168.9	35	25
N-EtFOSAA	583.80 → 418.8	60	18
FTCAs (fluorinated telomer carboxylic acids)			
8:2 FTCA	476.9 → 392.9	35	20
8:2 FTUCA	456.9 → 392.9	35	10

PFASs (perfluoroalkyl carboxylic acids)			
PFBA	212.8 → 168.8	35	7
PFPeA	262.8 → 218.9	35	7
PFHxA	312.9 → 268.9	35	8
PFHpA	362.9 → 318.8	35	8
PFOA	412.9 → 368.9	35	8
	412.9 → 168.8	35	8
PFNA	462.7 → 418.9	35	10
	462.7 → 218.9	35	10
PFDA	512.8 → 468.80	35	10
PFUnDA	562.8 → 518.9	35	10
PFDoDA	612.8 → 568.8	35	10
PFTrDA	662.8 → 618.8	35	10
PFTeDA	712.8 → 668.8	35	10
PFHxDA	812.8 → 768.8	35	10
PFOcDA	912.8 → 868.9	35	15

Surrogates			
$^{18}O_2$-PFHxS	402.7 → 83.7	35	29
$^{13}C_4$-PFOS	502.8 → 79.7	35	35
$^{13}C_2$-PFBA	216.8 → 171.7	35	7
$^{13}C_3$-PFPeA	265.8 → 221.9	35	7
$^{13}C_2$-PFHxA	314.9 → 269.7	35	7
$^{13}C_4$-PFOA	416.9 →371.9	35	9
$^{13}C_8$-PFOA	420.9 → 375.9	35	8
$^{13}C_5$-PFNA	467.8 → 422.9	35	10
$^{13}C_2$-PFDA	514.9 → 469.9	35	10
$^{13}C_2$-PFUnDA	564.8 → 519.7	35	11
$^{13}C_2$-PFDoDA	614.8 → 569.8	35	10

実験は市販 SPE カートリッジを用いた添加回収試験を 6 つの条件（実験 1 ～6）で行い、最終的に実際の外洋海水試料を用いて検証した。Figure. 2.2 に各実験（Experiment 1~5）の構成を示す。実験 1 ではイオンペア抽出法および SPE、実験 2～6 および実試料での検証では

各 SPE を検討し、最後に脱塩操作の検討（実験 6）と実試料での評価を行った。実験 1 のイオンペア抽出には 1 ng の PFASs 混合標準品を添加した 0.5 mL の超純水にイオンペア試薬として 0.5 M テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 1 mL および 0.25 M 炭酸ナトリウム緩衝液 2 mL を加えて混合し、メチル tert-ブチルエーテル 5 mL を加え、20 分間振とう（2 回）抽出した。抽出液は窒素気流下で乾固後、メタノールで 1 mL に定容、0.2 µm ナイロンフィルターでろ過後、LC-MS/MS で分析した。

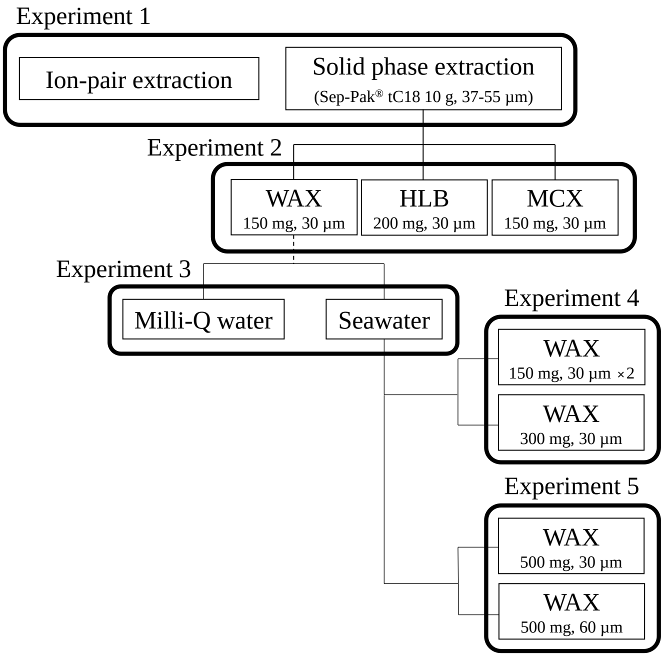


Figure 2.2 Schematic diagram of experiments to optimize SPE for PFASs analysis.

2.3 結果と考察

全ての試験結果を本章の最後の Table 2.3 にまとめた。これ以降、各試験の結果を中心に説明する。

2.3.1 水試料中 PFOS および PFOA の固相抽出法の開発

実験 1：イオンペア抽出法と SPE の比較（谷保らの報告[25]を元に再解析）

PFOS が一般に周知された契機は 2000 年に発表された野生動物の血液分析報告[26]であり、ここで使用されたのはイオンペア抽出法である[27]。血液成分からの PFOS 抽出を簡便かつ迅速に行う事ができるイオンペア抽出法は原理的には液液抽出法であるが、適用試料量が 1~20 mL 程度であり、多量の水試料分析は困難と考えられた。谷保らは一般的に使用されている SPE カートリッジである C18 系の Sep-Pak®tC18 とイオンペア抽出法を用いて添加回収率の比較を行った[25]。Figure 2.3 に添加回収試験の結果を示す。結果、イオンペア抽出法の代わりに SPE を用いても炭素鎖数 8 の化合物については分析可能であるが、どちら

の方法も FOSAs および炭素鎖数 4 および 5 の化合物で 50%程度と回収率が悪く、全ての PFASs を安定して定量するためには異なる SPE カートリッジが必要であると考えられた。

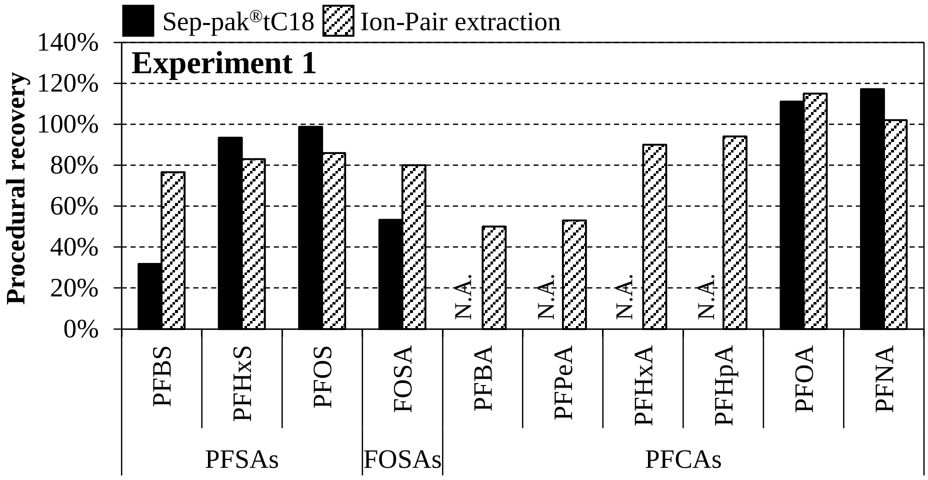


Figure 2.3 Procedural recovery (%) of PFASs from Experiment 1: comparison between Sep-Pak®tC18 and ion pair extraction (Re-processing result based on Taniyasu 2005). N.A., Not Analyzed.

実験 2： イオン交換固相と逆相固相の比較の比較試験

親油基および親水基を併せ持つポリマーベースの逆相である Hydrophilic-Lipophilic Balanced reversed-phase sorbent（HLB）カートリッジは溶離液の組成を変えることで多様な化合物に適用できる [28)]。HLB や C18 も非解離性の一般有機物分析に使用されるが、PFOS および PFOA は有機酸であるため、陰イオン交換樹脂（Weak Anion Exchange sorbent : WAX）を用いることで選択的な抽出が可能と予想された。

実験 2 では HLB、WAX および陽イオン交換樹脂を固定相に持つ MCX カートリッジについても比較検討を行った。Figure 2.4 に添加回収試験の結果を示す。

HLB では FOSAs や炭素鎖数 4 および 5 で低回収率となり、MCX カートリッジではすべての化合物で回収率が 0%～34%であった。一方、WAX ではほとんどの成分で 80%～120%程度の回収率であり、PFASs の抽出に最も適していることが判明した。特に炭素鎖数の短い PFASs は有機酸としての性質が強く、弱イオン交換カートリッジを用いることで効果的に濃縮できることが判明した。

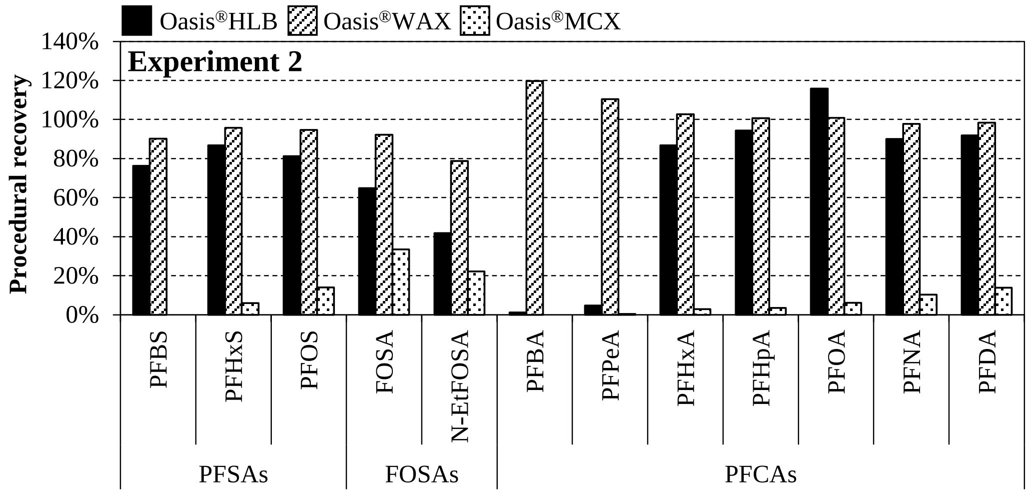


Figure 2.4 Procedural recovery (%) of PFASs from Experiment 2: Comparison among HLB (6 cm^3, 200 mg, 30 μm), WAX (6 cm^3, 150 mg, 30 μm) and MCX (6 cm^3, 150 mg, 30 μm) using Milli-Q water.

2.3.2 外洋海水試料抽出のための WAX カートリッジの検討

実験 2 より陰イオン交換作用を持つ WAX が PFASs 分析に適している事が判明したが、市販の WAX カートリッジは 100~50 pg/L 前後の高濃度沿岸海水の分析においては比較的容易に使用できるのに対し、濃度が 5 pg/L 以下になると、分析値が大きくばらつくことが ISO 国際標準 [1)]および JIS 分析方法 [2)]の技能試験で報告されている [18)]。また、溶離液としてアンモニア緩衝液とギ酸を比較した場合、後者でばらつきが大きい事から、溶離液の緩衝能が固相抽出条件の安定化に重要であると考えられる。

そのため pH3、4、5、8、9 に調整した水試料の PFASs 添加回収率試験を行ったところ、pH8 と pH9 では PFEtS、PFPrS、PFBA 等短鎖化合物の回収が 12%~59%と低かった。また、長鎖化合物(PFDoDA、PFTeDA、PFHxDA、PFOcDA)の pH3、pH4、pH5 での回収率はそれぞれ、73~92%、57~66%、50~74%であった。本試験の結果、全化合物について回収が 63%~125% である pH3 が WAX に適していることが明らかになったため、以降の実験では、海水試料 1 L につき約 3 mL の酢酸を加える事で pH3 に調整する事とした。（Figure 2.5）

また、固定相樹脂の充填量・粒径サイズの影響は未検討なため、実際の外洋海水試料を用いて次に検討した。

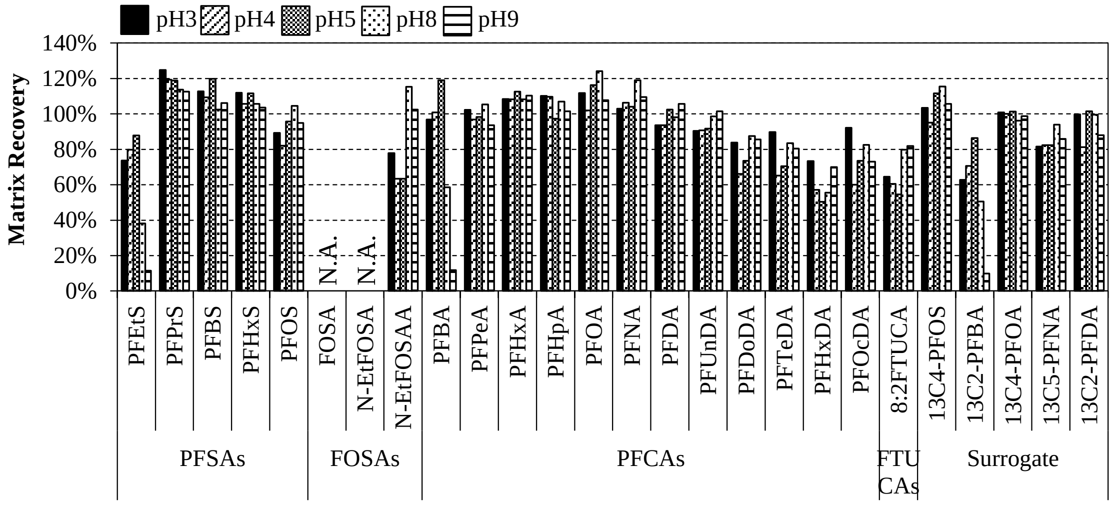


Figure 2.5 Matrix recovery (%) using seawater adjusted to pH3, pH4, pH5, pH8 and pH9.

実験 3：　陰イオン交換カートリッジを用いた外洋海水添加回収試験

Figure. 2.6 に超純水と外洋海水の添加回収率試験の結果を示す。標準品を添加した超純水では N-EtFOSA を除きすべての化合物で 80%以上の回収があったが、外洋海水試料では PFEtS（炭素鎖数 2）や PFBA（炭素鎖数 4）で回収率が 10%~24%と低く、8:2FTCA、8:2FTUCA についても低回収率であった。

化合物別分画試験の結果、溶出過程の後半（Table 2.1, Solvent C, S3）に溶出するべき化合物の一部が前半（Table2.1, Solvent C, S1）に溶出していることから、海水中の塩分等多量に含まれるマトリクスが固相吸着剤の保持能力を低下させているのではないかと考え、固相吸着剤の充填量を次に検討した。

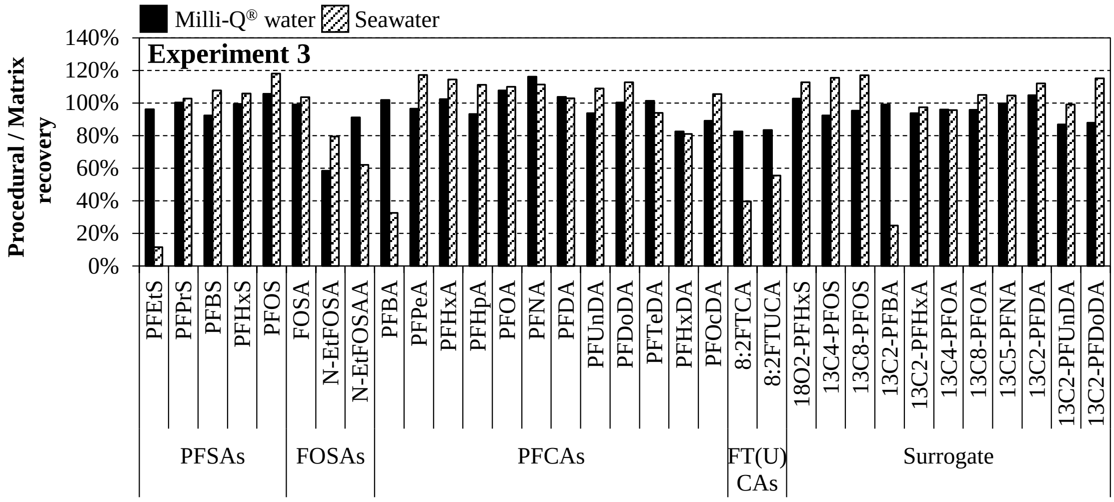


Figure 2.6 Procedural recovery (%) of PFASs from Experiment 3: Comparison between Milli-Q® water and seawater extracted by WAX (6 cm^3, 150 mg, 30 µm).

実験 4： 陰イオン交換カートリッジの固相充塡量比較試験

実験 4 を行う前に、充塡量 300 mg（粒径 30 µm）のカートリッジを用いて抽出を行う際に対象 PFASs の溶出に必要な溶媒量の確認をするため、分画試験を行った。方法は溶出に用いるメタノールおよび 0.1%アンモニア/メタノール溶液を 8 mL までそれぞれ 2 mL ずつ分画し、最適な溶出量を決定した。

Figure 2.7 に分画試験の結果を示す。0～2 mL の画分では PFSAs や FOSAs は、50%～70%程度の回収にとどまり、2～4 mL の画分で 20～40%の回収が得られ、メタノール（図中 S1）と 0.1%アンモニア/メタノール溶液（図中 S3）の溶出用溶媒の合計で、全ての化合物について 80%以上の回収率が得られた。

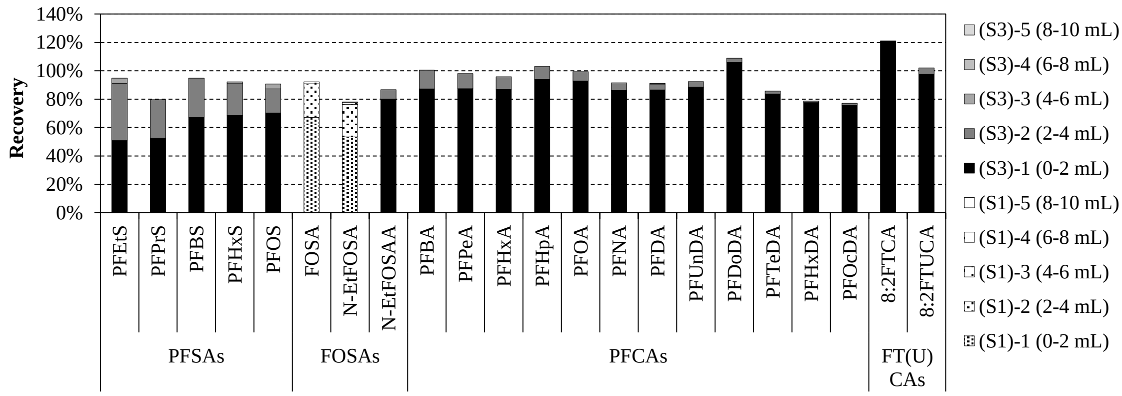


Figure 2.7 Recovery of PFASs from fractionation test of MtOH (S1) and 0.1% NH_4OH/MtOH (S3) using WAX (300mg, 30 µm).

このことから、充塡量 300 mg の WAX カートリッジを用いた抽出において、メタノールおよび 0.1%アンモニア/メタノール溶液の溶出量は、4 mL で溶出できることがわかる。念のため、それぞれ溶液量は 6 mL（4 mL + 2 mL）とした。

最適な溶出量を決定した後、実験 4 として充塡量 300 mg（粒径 30 µm）のカートリッジと充塡量 150 mg（粒径 30 µm）の WAX カートリッジを 2 つ併用した場合の比較を行った。その結果（Figure 2.8）、充塡量を増やすことでほとんどの成分で満足できる回収率が得られたが、PFEtS のみ回収率が 30%前後であった。$^{13}C_2$-PFBA も含め、短鎖成分の安定した分析のためには 300 mg では最低限の保持能力しかないと考えられたため、充塡量を 500 mg として同様な試験（実験 5）を行った。

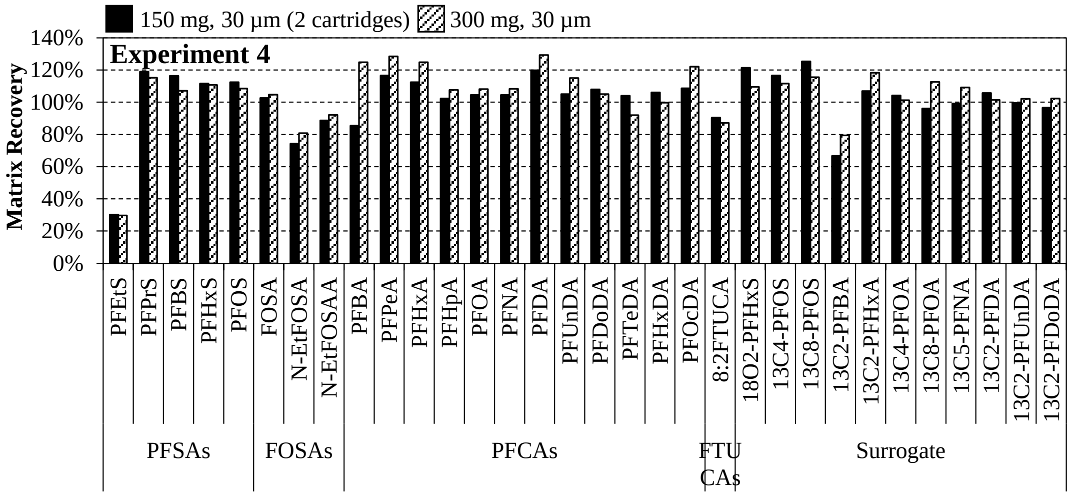


Figure 2.8 Procedural recovery (%) of PFASs from Experiment 4: Comparison between single cartridge extraction by WAX (300mg, 30 µm) and double cartridges extraction by WAX (150 mg, 30 µm) using open ocean seawater.

実験 5：　500mg WAX カートリッジの充填剤粒径の検討試験

実験 4 と同様、実験 5 を行う前に、充填量 500 mg（粒径 30 µm）のカートリッジを用いて抽出を行う際に対象PFASsの溶出に必要な溶媒量の確認をするため､分画試験を行った。方法は溶出に用いるメタノールおよび 0.1%アンモニア/メタノール溶液を 12 mL までそれぞれ 2 mL ずつ分画し、最適な溶出量を決定した。

Figure 2.9 に分画試験の結果を示す。FOSA および N-EtFOSAA では(S1)-1（0～2 mL） + (S1)-2（2～4 mL） + (S1)-3（4～6 mL）で回収が得られ、その他の化合物では(S3)-1（0～2 mL） + (S3)-2（2～4 mL） + (S3)-3（4～6 mL）で 80 %以上の回収が得られた。

一方、(S3)-1 の画分では、PFSAs の回収は 22 %以下で、PFEtS については溶出してこなかった。全体的に長鎖から短鎖、PFCAs から PFSAs の順番で溶出してくる傾向が見られた。Figure 2.7 と Figure 2.9 の比較から充填量 500 mg のカートリッジは充填量 300 mg のカートリッジに比べ、溶出順位が遅くなる傾向が確認できた。

以上より、充填量 500 mg の WAX カートリッジを用いた抽出において、メタノールおよび 0.1 %アンモニア/メタノール溶液の溶出量は、6 mL で溶出できることがわかる。念のため、それぞれ溶液量は 8 mL（6 mL + 2 mL）とした。

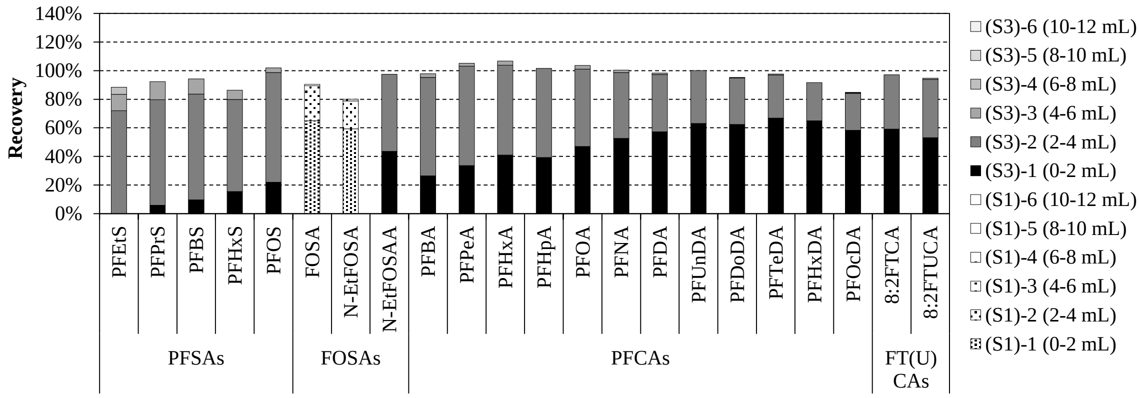


Figure 2.9 Recovery of PFASs from fractionation test of MtOH (S1) and 0.1% NH_4OH/MtOH (S3) using WAX (500mg, 30 µm).

最適な溶出量を決定した後、実験 5 として 500mg WAX カートリッジの充填剤粒径の検討を行った。市販の SPE の形状からシリンジタイプの充填量は 500 mg が最大量に近く、これ以上増やすとカートリッジブランクが増大し、超微量分析に不適当となる可能性が高い。また Waters 社より販売されている 500 mg のカートリッジでは、通液圧損を低減するために 60 µm の粒子が使用されているが、これに伴い樹脂の有効表面積が減少するため、同じ充填量で 30 µm の粒子サイズのカートリッジを特注し、実際の外洋海水を用いて粒径 60 µm の WAX カートリッジとの比較を行った（Figure 2.10）。

その結果、充填量 500 mg、粒径 60 µm では粒径 30 µm、充填量 300 mg（実験 4）よりも回収率が悪く、充填剤粒径による有効表面積の違いが吸着性能に大きな影響を与えている事が判明した。一方、粒径 30 µm のカートリッジでは 300 mg から 500 mg にする事で PFEtS の回収率が改善し、全ての検討化合物で十分な回収率が得られた。

また、Figure 2.1 の固相抽出過程から試料ロード工程を無くした方法で充填量 500 mg、粒径 60 µm カートリッジ由来のブランク確認を行ったところ、全ての分析対象化合物で不検出であった。したがって、外洋海水試料の抽出に適用できることが確認できた。

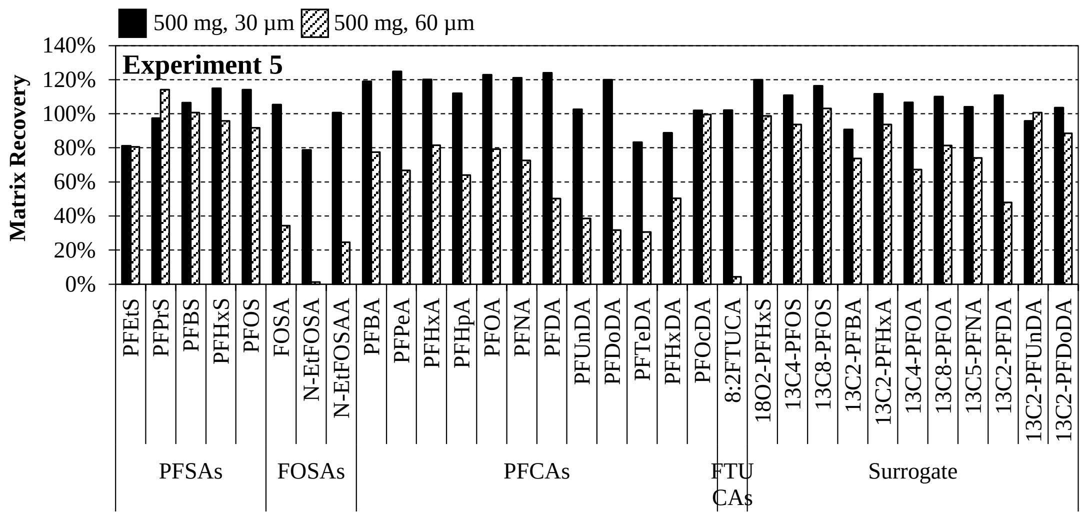


Figure 2.10 Procedural recovery (%) of PFASs from Experiment 5: Comparison between 60 µm and 30 µm of WAX (500 mg) using open ocean seawater.

2.3.3 超純水洗浄による脱塩操作の検討

以上の実験により、充填量 500 mg、粒径 30 µm の WAX を特注する事で、外洋海水中 PFASs 分析に必要な性能を得られることが判明した。特注品は「WAXsea」として 2011 年以降の外洋海水分析に使用し、後述するように十分な性能が確認されているが、市販の WAX よりも通液圧損の高い WAXsea を使用するうえで、脱塩操作の最適化が必要となったので、以下に説明する。

実験 6 : WAXsea における脱塩操作の評価

2000 年代初期の沿岸海水分析ではチオ硫酸ナトリウムによる脱塩操作も試みられたが [29]、外洋海水に必要な超微量分析ではこの操作による二次汚染の可能性も無視できず、脱塩効果との利点・欠点を勘案し、現在は試薬による脱塩操作は一般的ではない。しかし、海水に含まれる高濃度の塩分やマトリクスが原因でイオンサプレッションが生じる事はよく知られており [1, 18]、SPE 処理後の溶出液を濃縮する事で針状結晶が生じる場合がある。

本試験では、試料ロード後の WAXsea に 10 mL、20 mL、50 mL の超純水を通液し、イオンサプレッションの原因となる海塩と夾雑物質の除去効果を検討した。Figure. 2.11 に示すように、洗浄量 50 mL で溶出液第 2 画分である 0.1 %アンモニア/メタノール溶液（4ml）にほぼ全ての化合物が溶出した。また第 1、第 2 画分合計の回収率も洗浄量 10 mL、20 mL と比較して短鎖から長鎖まで回収率の改善が認められた。最終的に 1 L の外洋海水通液後の溶出液の脱塩操作として 50 mL の超純水での洗浄操作を WAXsea の標準作業手順として確認した。

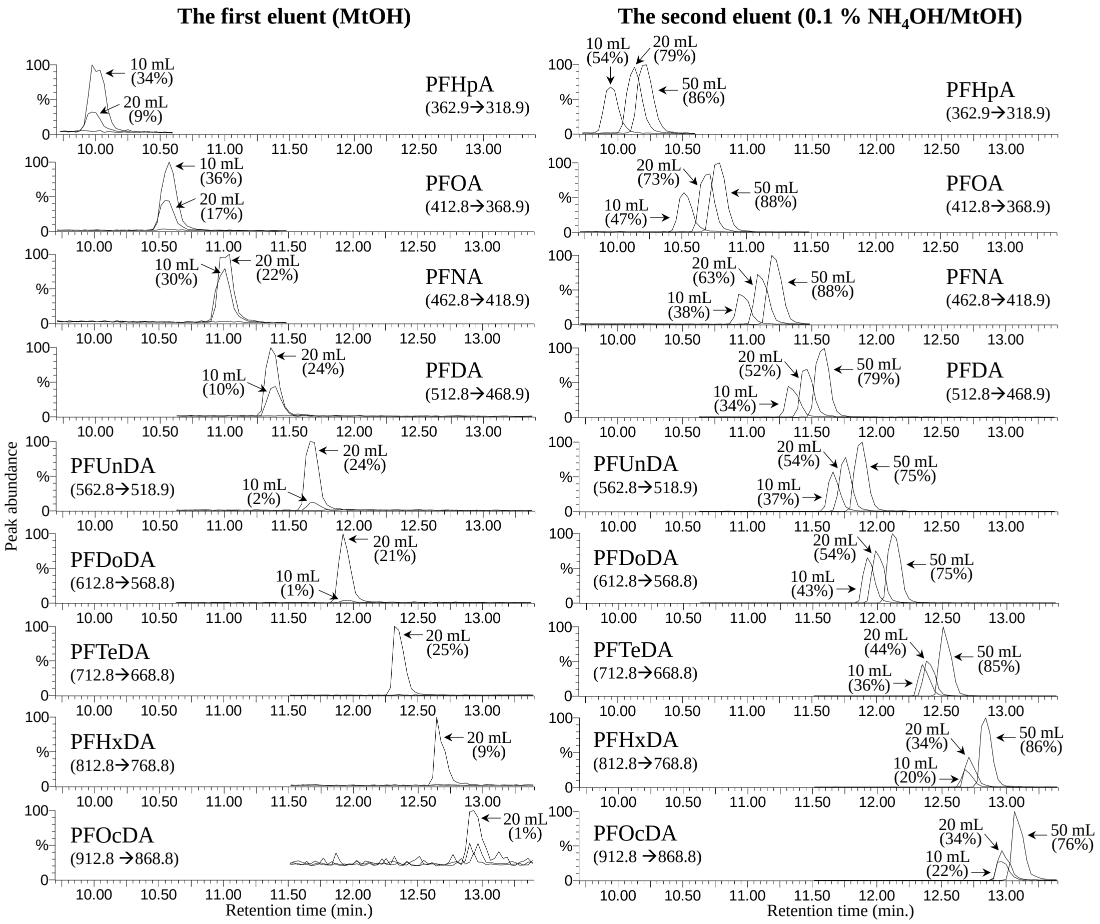


Figure 2.11 PFASs Chromatograms in two fractions of eluents from WAXsea treated to open ocean seawater after washing by different amount of Milli-Q® water. Chemicals (precursor ion → product ion) in chromatograms.

2.3.4 実試料での検証実験

以上で開発した WAXsea を用いて外洋海水中 PFASs を実際に分析し、その性能を検証した。外洋海水を市販の WAX と WAXsea のそれぞれで抽出、分析したクロマトグラムを Figure 2.12 に示す。西部北太平洋のほぼ同一地点であるが、採集年度が異なるため濃度は参考値である。この図よりピークの形状、S/N とも WAXsea の方が大きく改善している事がわかる。特に PFOS、PFOA、PFNA と PFDA ではバックグラウンド低減と S/N の改善により検出感度が向上している。また PFPeA と PFHxA では WAX では分離の難しい夾雑物質の影響をほぼゼロにする事に成功しており、WAXsea 使用により外洋海水中 PFASs 分析の信頼性が大きく向上する事が明らかとなった。

次に、開発した WAXsea を用いて日本海における表層海水中 PFASs を分析し、2005 年から 2010 年の時系列変化の解析を行った。

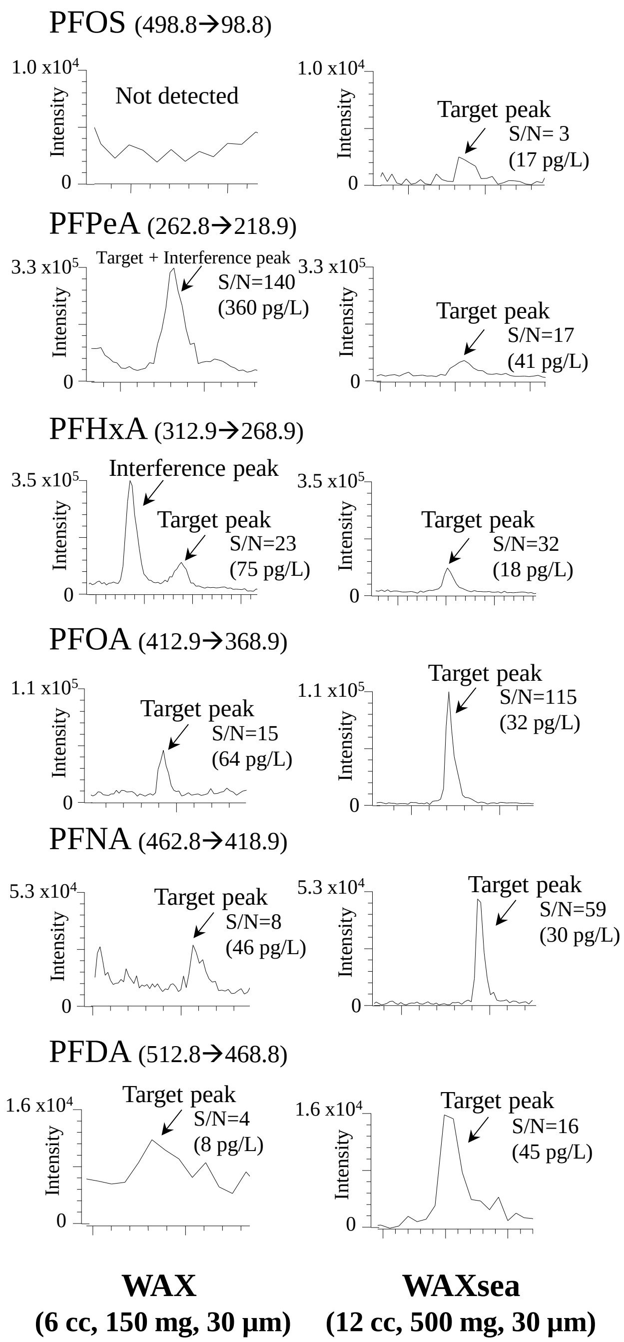


Figure 2.12 PFASs chromatograms of seawaters collected from the Pacific Ocean those were extracted by WAX (150 mg, 30μm) and WAXsea (500 mg, 30μm).
Open ocean seawater was collected from N47.01, E159.60 in 2010 (WAX) and N47.00, E160.05 in 2012 (WAXsea).

＜2005 年から 2010 年での日本海表層海水中 PFASs 濃度の変化＞

日本海は最大水深が 3700 m の縁辺海で、外洋とつながる 4 つの海峡(対馬・津軽・宗谷・間宮海峡)は水深が最も深いところで 135 m と浅いため、外洋の中・深層海水は流入ができない[30]。日本海の表層、約 200 m までの水深では東シナ海から対馬海峡を通って流入した対馬海流が日本列島沿いを北上し、津軽、宗谷海峡から流出する。水深およそ 200 m から海底直上までに存在する海水は「日本海固有水」と呼ばれ、海水特性がほぼ均一な水塊として存在している[31]。本節では、海洋研究のフィールドとしても注目されている日本海において、現在までに報告例の無い PFASs 分布の経年変化について明らかにした。

分析に用いた試料は 2005 年に行われた淡青丸 KT-05-11 次航海にて日本海で採取された地点 St.5、2010 年に行われた白鳳丸 KH-10-02 次航海にて日本海で採取された地点 CR1 および CR4、2013 年に行われた長崎丸 NN376 次航海にて東シナ海で採取された地点 CLON5 の鉛直海水である。Figure 2.13 に採取地点を示す。

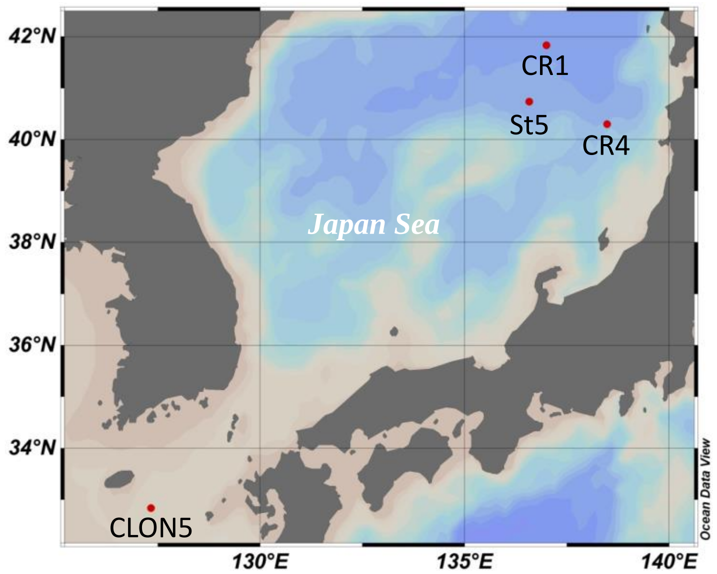


Figure 2.13 Sampling location of seawater collected from the Japan Sea and the East China Sea.

Figure 2.14 に 2005 年（地点 St5）および 2010 年（CR1）の日本海における PFHxS、PFOS、PFBA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA の鉛直濃度変化を示す。2005 年では PFOS、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA は表層付近で検出されたのに対し、PFHxS や PFBA は不検出であった。2010 年の表層では PFOA が最も高濃度であり、PFOA>PFNA＞PFBA>PFHxA＞PFHpA＞PFOS>の順に濃度が高かった。2005 年と 2010 年を比較すると PFHxS で 2～4 倍程度、PFOS で 2～3 倍程度、PFBA で 50 倍程度、PFHxA で 4～50 倍程度、PFHpA で 5 倍程度、PFOA で 3～4 倍程度、PFNA で 2～9 倍程度、PFDA で 9 倍程度、表層から深層までの各層で濃度上昇が認められた。特に、PFOS の代替物質である PFHxS、PFOA

の代替物質である PFBA や PFHxA の 2005 年から 2010 年にかけての濃度上昇が大きく、代替物質の使用量増加が示唆された。また、濃度上昇は表層海水で顕著であったことから、日本海固有水の変化ではなく、対馬海峡より北上する表層海水が汚染されていることが伺われ、POPs 条約により世界的に生産使用が禁止された 2010 年以降も使用が継続されている東シナ海周辺諸国から PFOS が供給されている事が原因の一つと考えられる。

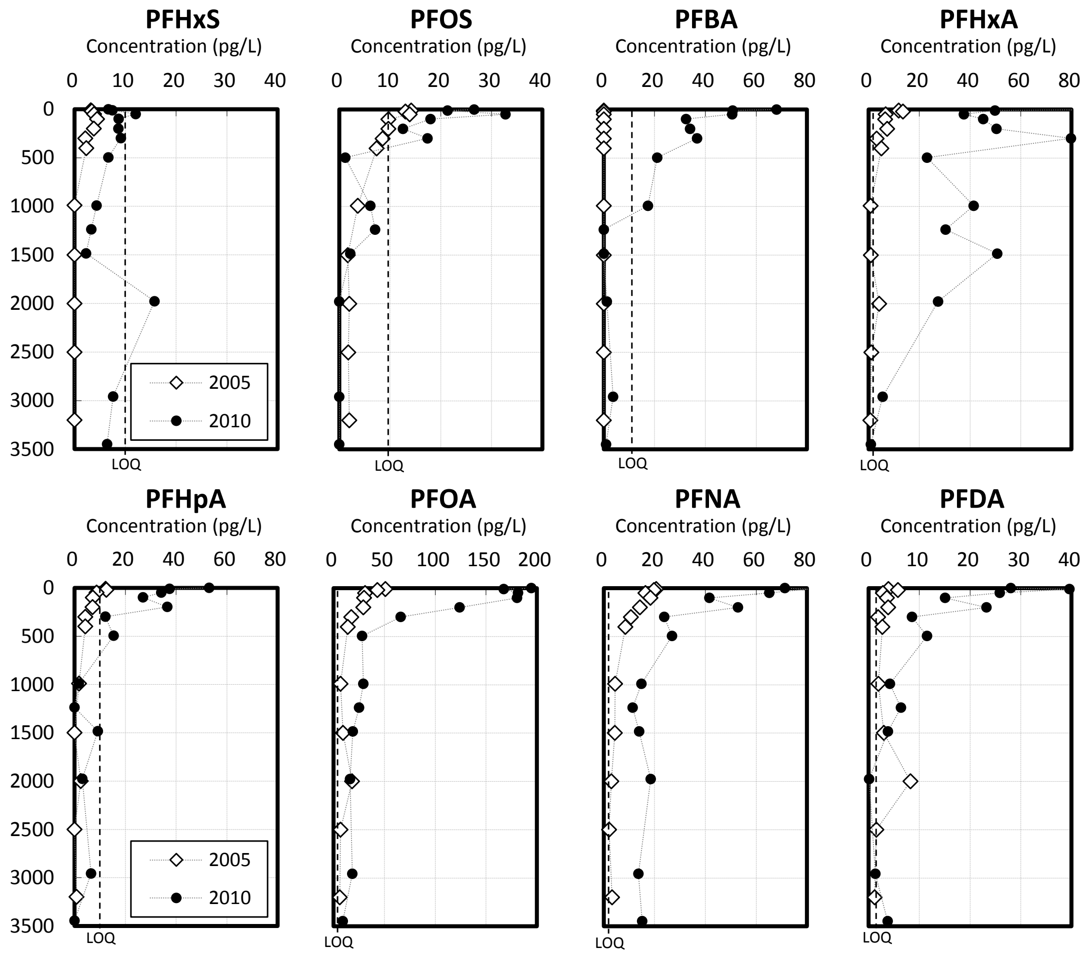
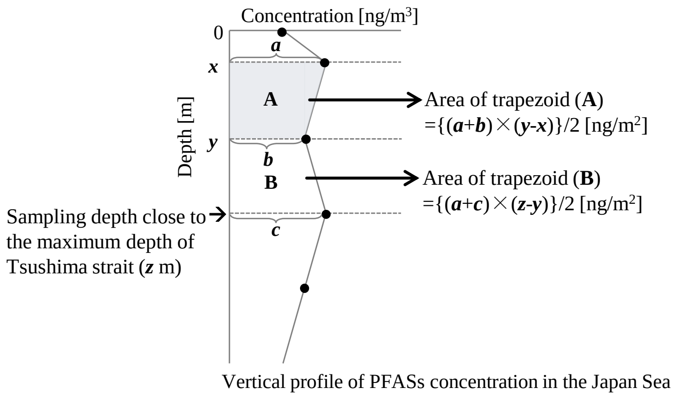


Figure 2.14 Vertical profile of PFASs concentration (pg/L) in seawater collected from the Japan Sea and East China Sea.

＜日本海における PFASs のインベントリおよび滞留割合の算出＞

東シナ海や南シナ海付近で排出された PFASs が日本海へ流入し、濃度増加をもたらす可能性が示唆されたことから、前述の結果を用いて日本海における 2005 年から 2010 年の 5 年間に流入した PFASs のインベントリおよび滞留割合の算出を試みた。計算方法は Pu に関しても同様の推算を行っている山田らの報告[32)]を参考にした。Figure 2.15 に算出方法をまとめた。



1. Calculation of increasing rate during 2005 to 2010

i. Average concentrations in each depth interval

Average concentration (0-z m) [ng/m^3] (**X'**)
= (**A**+**B**) /z
Calculate for 2005 and 2010

Estimated volume of the Japan sea (0-z m) [m^3]
= 1.06×10^{12} [m^2] $^{*2}\times$ z [m]
= 1.06×10^{12} z [m^3]

*2: Surface area of the Japan Sea[32)]

Convert to
Absolute amount [kg] (**X''**)
= {**X'** [ng/m^3] / (1.06×10^{12} z [m^3])} $\times10^{-12}$ [kg]

ii. Increasing rate during 2005 to 2010

Increasing rate [kg/yr]
={(**X''** of 2010)-(**X''** of 2015)}/5 years

Convert to
Increasing rate [μg/m^2/yr] (**A'**)
={ (Increasing rate [kg/yr]) /(1.06×10^{12} [m^2]^{*1}) }$\times10^9$

*1: Surface area of the Japan Sea[32)]

2. Annual total inflow through the Tsushima Strait

Annual total inflow through the Tsushima Strait [kg/yr] (**A''**)
= **X'** $\times2.65\times10^6$ [m^3/s] $^{*2}\times$ (60sec×60min×24hr.×365day) $\times10^{-12}$ [kg]

*2: The total volume transport through the Tsushima Strait[33)]

3. Retention rate in the Japan Sea

Retention rate [%] = **A'** / **A''** ×100

Figure 2.15 Method of calculation of PFASs inventory and retention rate in the Japan Sea.

水深約 121 m 以深は日本海固有水と考え、採取した深度の都合上、以浅（0-100 m）の範囲の数値を算出に用いた。つまり、Figure 2.15 の x の値を 100 として計算を行った。因みに、本計算においては大気経由によるインプットは考慮せず、日本海へ流入する PFASs は全て対馬海流経由によるものとして計算を行った。Figure 2.14 に示した PFASs を 1 年間にインプットされた量であると仮定すると、2005 年および 2010 年の 0～100 m における各地点の PFASs の絶対量は Table 2.4 と算出される。

Table 2.4 Absolute amount (kg) of PFASs in vertical seawater (0-100 m) collected in the Japan Sea between 2005 and 2010.

(kg)	St5 (2005)	CR1 (2010)	CR4 (2010)
PFHxS	0	96	29
PFOS	0	0	135
PFBA	0	143	11998
PFHxA	614	4622	8780
PFHpA	64	2554	4203
PFOA	3094	18684	23317
PFNA	1518	6496	7492
PFDA	167	2616	2035

これより、2005 年から 2010 年かけての年間増加量は Table 2.4 のように算出できる。

Table 2.4 Annual variation of absolute amount (kg/year) of PFASs in vertical seawater (0-100 m) collected in the Japan Sea from 2005 to 2010.

(kg/year)	St5 → CR1 (2005→2010)	St5 → CR4 (2005→2010)
PFHxS	19	6
PFOS	0	27
PFBA	29	2400
PFHxA	802	1633
PFHpA	498	828
PFOA	3118	4045
PFNA	996	1195
PFDA	490	374

一方、対馬海峡を通って運ばれる年間海水量 2.65×10^6 m^3/s [33]を用いて対馬海峡から日本海への年間輸送量を計算したものを Table 2.5 に示す。東シナ海における PFASs の鉛直海水

濃度は外洋調査航海により得られた 2013 年の東シナ海鉛直海水（水深 0～100 m）濃度を用いた。なお、PFOS に関しては不検出であったため、算出することができなかった。

Table 2.5 Absolute amount (kg) of PFASs
in vertical seawater (0-100 m) collected in the East China Sea in 2013.

	Absolute amount (kg)
PFHxS	330
PFOS	-
PFBA	36556
PFHxA	5584
PFHpA	2133
PFOA	25926
PFNA	2458
PFDA	516

Table 2.5 に示す東シナ海での絶対量を 1 年間に対馬海峡を通り、日本海へ流入する量であると仮定し、Table 2.4 に示す日本海における年間増加量を用いて滞留割合を算出すると、Figure 2.14 に示す結果となった。PFCAs でもっとも滞留割合が大きかったのは PFDA の 72 %～94 %であり、最も低かった滞留割合は PFBA の 0.08 %～7 %であった。炭素鎖数で見ると、C9~C10 > C6~C7 > C8 > C4 の順で滞留割合が大きく、炭素鎖数が大きいほど日本海での滞留割合が大きいことが分かった。

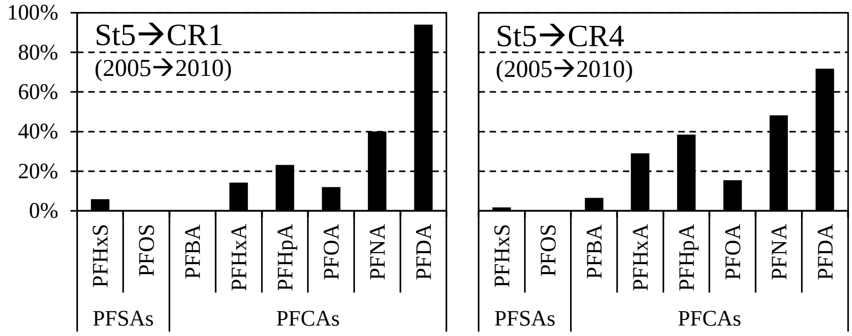


Figure 2.14 Estimated PFASs retention rate in the Japan Sea.

山田らの報告 [32]によると、Pu の日本海における滞留割合は 0.02%であり、炭素鎖数 4 の PFBA（0.08～7%）と近いことが分かった。

また、山田らの報告では、対馬海流によって運ばれた Pu は海塩粒子等に吸着し、沈降・滞留していると述べられているが、PFASs の場合、長鎖化合物になるほど粒子吸着性が大き

いことことから、長鎖化合物になるほど Pu と同様の挙動が起こっている可能性が考えられた。

2.4 まとめ

SPE は四半世紀前には簡易精製法として認識されていたが、近年の分析試薬・材料製造技術の高度化により、マニュアルで充填するカラムクロマトグラフィーと同程度の分離性能を有する製品も販売されている。ここで開発した WAXsea によって、外洋海水中に 1 pg/L 以下の超低濃度で存在する、短鎖から長鎖の PFASs の安定した測定が可能になった。また WAXsea は、対象化合物に最適化した QAQC/試料処理条件を開発する事で SPE の応用範囲・信頼性が拡大した最適例の一つとも考えられる。

本技術は水試料中 PFOS および PFOA の国際標準分析方法 ISO25101 の次期規格の基本技術として検討予定であり、ストックホルム条約で予定される UNEP 全球調査計画「PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention」においても貢献が期待されている。

Table 2.2 Procedural recovery (%) of targets from each experiment.

Experiment No.	1	1	2	2	2, 3	3	4	4	5	5
Cartridge Type	Ion-pair	Sep-Pak®tC18	Oasis® HLB	Oasis® MCX	Oasis®WAX	Oasis®WAX	Oasis®WAX	Oasis®WAX	Oasis®WAX	Oasis®WAX
Cartridge size (cm^3)	-	6	6	6	6	6	6	12	12	12
Volume of adsorbent	-	10 g	200 mg	150 mg	150 mg	150 mg	150 mg ×2	300 mg	500 mg	500 mg
Particle size (μm)	-	37-55	30	30	30	30	30	30	60	30
PFEtS	-	-	-	-	96	12	30	30	81	81
PFPrS	-	-	-	0	100	103	119	115	114	97
PFBS	77	32	76	0	92	108	116	107	101	106
PFHxS	83	93	87	6	99	106	112	111	96	115
PFOS	86	99	81	14	106	118	112	109	92	114
FOSA	80	53	65	34	99	103	103	105	34	105
N-EtFOSA	-	-	42	22	58	79	74	81	1	79
N-EtFOSAA	-	-	-	-	91	62	89	92	25	101
PFBA	50	-	1	0	102	32	85	125	43	119
PFPeA	53	-	5	0	96	117	117	128	67	125
PFHxA	90	-	87	3	102	114	112	125	82	120
PFHpA	94	-	94	4	93	111	102	108	64	112
PFOA	115	111	116	6	108	110	105	108	79	123
PFNA	102	117	90	10	116	111	104	108	73	121
PFDA	-	-	92	14	104	103	120	129	50	124
PFUnDA	-	-	-	-	94	109	105	115	39	103

PFDoDA	-	-	-	-	100	113	108	105	32	120
PFTeDA	-	-	-	-	101	94	104	92	31	83
PFHxDA	-	-	-	-	82	81	106	100	50	89
PFOcDA	-	-	-	-	89	106	109	122	100	102
8:2FTUCA	-	-	-	-	83	55	90	87	4	102
$^{18}O_2$-PFHxS	-	-	-	-	103	113	121	110	99	120
$^{13}C_4$-PFOS	-	-	-	-	92	116	117	112	94	111
$^{13}C_8$-PFOS	-	-	-	-	95	117	125	116	103	116
$^{13}C_2$-PFBA	-	-	-	-	99	25	67	79	74	91
$^{13}C_2$-PFHxA	-	-	-	-	94	97	107	118	94	112
$^{13}C_4$-PFOA	-	-	89	6	96	96	104	101	67	107
$^{13}C_8$-PFOA	-	-	-	-	96	105	96	113	81	110
$^{13}C_5$-PFNA	-	-	-	-	100	105	99	109	74	104
$^{13}C_2$-PFDA	-	-	-	-	105	112	106	101	48	111
$^{13}C_2$-PFUnDA	-	-	-	-	87	99	100	102	101	96
$^{13}C_2$-PFDoDA	-	-	-	-	88	115	97	102	88	104

-: not analyzed.

引用文献

第 2 章「海水中超微量 PFASs の分析のための固相抽出カートリッジの開発」は

山﨑 絵理子, 谷保 佐知, 島村 紘大, 佐々木俊哉, 山下 信義, 2015. 外洋海水中ペルフルオロ化合物微量分析のための固相抽出法の開発. *分析化学*, **64**, 759-768.

を元に構成した。

1) 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.
2) 日本工業規格, 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.
3) 環境省水・大気環境局水環境課 大気環境局水環境課, 2008. 要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物).
4) 厚生労働省, 2009. 平成 21 年度未規制物質等の水道における存在実態調査について.
5) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部, 2011. PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項.
6) Schultz M. M., Barofsky D. F., J. Field A., 2006. Quantitative Determination of Fluorinated Alkyl Substances by Large-Volume-Injection Liquid Chromatography Tandem Mass SpectrometryCharacterization of Municipal Wastewaters. *Environ. Sci. Technol*., **40**, 289-295.
7) 谷保 佐知, 羽成 修康, 堀井 勇一, 山下 信義, 2011. 国内 PFOS 関連物質分析の現状と廃水及び廃棄物分析事例. *ぶんせき*(*Bunseki*), **442**, 605-609.
8) 谷保 佐知, 羽成 修康, 堀井 勇一, 山下 信義, 2012. 有害化学物質の環境分析法の標準化. *シンセシオロジー*, **5**, 261-276.
9) Leeuwen S. P. J., Karrman A., Bavel B., Boer J., Lindström G., 2006. Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples. *Environ. Sci. Technol*., **40**, 7854-7860.
10) 山下 信義, 谷保 佐知, 2010. ペルフルオロスルフォン酸(PFOS)関連物質の地球規模海洋循環メカニズム. *月刊海洋*, **42**, 63-69.
11) Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Okazawa T., Petrick G., Gamo T., 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol*., **38**, 5522-5528.
12) Yamashita N., Taniyasu S., Petrick G., Wei S., Gamo T., Lam P. K. S., K Kannan., 2008. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. *Chemosphere*, **70**, 1247-1255.
13) Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., Gamo T., 2005. A global survey of

perfluorinated acids in oceans. *Mar. Pollut. Bull.*, **51**, 658-668.

14) Benskin J. P., Muir D. C. G., Scott B. F., Spencer C., Silva A. O., D., Kylin H., Martin J. W., Morris A., Lohmann R., Tomy G., Rosenberg B., Taniyasu S, Yamashita N., 2012. Perfluoroalkyl Acids in the Atlantic and Canadian Arctic Oceans. *Environ. Sci. Technol*., **46**, 5815-5823.

15) 蒲生　俊敬, 谷保　佐知, 山田　正俊, 山下　信義, 2014. 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, 平成 25 年度　環境研究総合推進費　終了成果報告書.

16) Yamazaki E., Taniyasu S., Yamashita N., Enomoto T., Kannan K., 2013. Application of cryocenic moisture sampler and recent technologies in the analysis of perfluoro alkyl substances. *Organohalogen Compd.*, **75**, 1299-1302..

17) 環境省環境保健部　環境安全課, 2014. 平成 25 年度版　化学物質と環境

18) Taniyasu S., Kannan K., Wu Q., Kwok K. Y., Yeung L. W. Y., Lam P. K. S., Chittim B., Kida T., Takasuga T., Y Tsuchiya., Yamashita N., 2013. Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations. *Anal. Chim. Acta.* **770**, 111-120.

19) Taniyasu S., Kannan K., Yeung L. W. Y., Kwok K. Y., Lam P. K. S., Yamashita N., 2008. Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2–C4) in precipitation by liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5–C18). *Anal. Chim. Acta.*, **619**, 221-230.

20) Dinglasan M. J. A., Ye Y., Edwards E. A., Mabury S. A., 2011. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly-and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol*., **38**, 2857-2864.

21) D'eon J. C., Mabury S. A., 2011. Is indirect exposure a significant contributor to the burden of perfluorinated acids observed in humans? *Environ. Sci. Technol*., 45, 7974-7984.

22) Ye F., Tokumura M., Islam M. S., Zushi Y., Oh J., Masunaga S., 2014. Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent–Case study of Tama River, Japan. *Water Res.*, **67**, 77-85.

23) Zushi Y., Ye F., Motegi M., Nojiri K., Hosono S., Suzuki T., Kosugi Y., Yaguchi K., Masunaga S., 2011. Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo Bay basin of Japan. *Environ. Sci. Technol*., **45**, 2887- 2893.

24) Taniyasu S., Kannan K., Horii Y., Yamashita N., 2003. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2634-2639.

25) Taniyasu S., Kannan K., So M. K., Gulkowska A., Sinclair E., Okazawa T., Yamashita N., 2005. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short-and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatogr. A* **1093**, 89-97.

26) Giesy J. P., Kannan K, 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339-1342.
27) Hansen K. J., Clemen L. A., Ellefson M. E., Johnson H. O., 2001. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 766-770.
28) Bouvier E., Martin D., Iraneta P., Capparella M., Phillips D., Cheng Y.-F., Bean L., 1996. A New Water-Wattable solid Phase Extraction Sorbent for the Analysis of Drugs in Biological Fluids. *Waters Column*, **6**, 1-18.
29) So M., Taniyasu S., Yamashita N., Giesy J., Zheng J., Fang Z., Im S.H., Lam P. K. S., 2004. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4056-4063.
30) 藤永 太一郎, 宗林 由樹, 一色 健司, 2005. 海と湖の化学.
31) 熊本 雄一郎, 千手 智晴, 荒巻 能史, 磯田 豊., 2014. 日本海深層の無酸素化に関するメカニズム解明と将来予測 平成 25 年度 環境研究総合推進費 終了成果報告書.
32) Yamada M., Zheng J. T., 2010. Temporal variation ^{240}Pu/^{239}Pu atom ratio and $^{239+240}$Pu inventory in water columns of the Japan Sea. *Sci. Total Environ.* **408**, 5951-5957.
33) Fukudome K., Yoon J.H., Ostrovskii, A., Takikawa, T., Han I.S., 2010. Seasonal Volume Transport Variation in the Tsushima Warm Current through the Tsushima Straits from 10 Years of ADCP Observations. *J. Oceanogr.*, **66**, 539-551.

第 3 章　東日本大震災による陸域から海洋への PFASs インプットの解析

3.1 はじめに

外洋海水中 PFOS および PFOA は 2002 年に東太平洋で採取された海水から初めて検出され[1]、その際採取された西部太平洋深層水（4400 m）からも有意に検出されたことが報告されている[1]。この報告によって PFASs の海流経由輸送過程による地球規模の化学トレーサーとしての有用性が示唆された。

PFASs の地球規模長距離輸送に関する報告はいくつかあるが[2)-4)]、実環境中でのモニタリングデータが少ないことから、2001 年に極域の野生動物の血液中から PFOS が検出された[5]以降も、この 15 年間は PFASs インベントリの試算はコンピュータシミュレーションに基づいたものであった。PFASs の地球規模での環境動態を明らかにするために、2002 年から東京大学大気海洋研究所やドイツ・ライプニッツ研究所と共同で PFASs の外洋海水モニタリングを続けており、過去 14 年間の調査で PFASs は海洋大循環解明のための新規海洋化学トレーサーやアメリカ同時多発テロ事件におけるワールドトレードセンタービル災害での人間への化学物質暴露量の化学的指標として用いられている[6)-7)]。

本節では PFASs を化学トレーサーとして用いることで、どのような海洋化学的研究が可能かを示すケーススタディとして、2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災（以降 EQ3.11 と表記）を報告する。この EQ3.11 により日本の東北および関東地方において深刻な環境被害をもたらし、地震単独の被害よりも、直後に発生した歴史的巨大津波によって甚大な被害が生じたといわれている[8)-10)]。

EQ3.11 後、福島第一原子力発電所からの放射性物質を含む環境被害についての報告が様々あるが、産業技術総合研究所では EQ3.11 の約 1 か月後の 2011 年 4 月 6 日、福島県の内陸域および沿岸地域にて陸水試料を採取し、PFASs 濃度の観測を行った[11]。また、観測データをもとに独立行政法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）と共同でスーパーコンピュータシミュレーションによる拡散シミュレーションを行い、EQ3.11 による PFASs の環境中への放出量の推算や PFASs の陸域からの輸送過程に関して特異的な現象があったことが判明した。

3.2 試料採取

Table 3.1 に採取した陸水試料を示す。陸水試料は 2011 年 4 月 6 日および 7 日に福島県陸前高田市、岩手県大船渡市、宮城県気仙沼市、塩釜市、茨城県鹿島市において津波によってできた水たまりや港にできた水たまり、オイルタンク火災付近の池、沿岸水を PP ボトルに採取した。

章末に採取した沿岸および外洋海水試料のサンプルリスト（Table 3.7）を示す。沿岸および外洋海水試料は独立行政法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）が保有する学術研究船「白鳳丸」を用いて 2010 年 6 月～7 月に実施された KH-10-02 次航海、2011 年 7 月～8 月に実施された KH-11-07 次航海、2012 年 7 月に実施された KH-12-03 次航海、2012 年 8 月～9 月に実施された KH-12-04 次航海に採取した。表層海水試料は水 Milli-Q®水およびメタノールで洗浄したステンレスバケツを用いて採取し、鉛直海水はニスキン採水器を取り付けた CTD 採水システムにより採水を行った。採取した海水は 1 L のポリプロピレン製広口瓶に入れ、分析を行うまで-30℃の冷凍庫で保存した。

Table 3.1 List of water samples collected from the disaster area in April 2011.

Sample ID	City	Date	Description
RT1	Rikuzentakada	April 6	Tsunami water pool, 3 km from coast
RT2	Rikuzentakada	April 6	Tsunami water pool, 1 km from coast
RT3	Rikuzentakada	April 6	Harbor water
OF1	Ohfunato	April 6	Harbor water
KN1	Kesennuma	April 6	Tsunami water pool, serious fire damage
KN2	Kesennuma	April 6	Tsunami water pool, serious fire damage
SG1	Shiogama	April 6	Pond water, oil refinery fire
KS1	Kashima	April 7	Tsunami water pool
KS2	Kashima	April 7	Tsunami water pool
KS3	Kashima	April 7	Harbor water
KS4	Kashima	April 7	Coastal seawater
KS5	Kashima	April 7	Coastal seawater
KS6	Kashima	April 7	Coastal seawater

* Exact location of city was reported elsewhere (*8*).

3.3 分析方法

分析は ISO 国際標準（ISO25101:2009）および日本標準規格(JIS K0450-70-10:2011)に基づき、SPE+LC-MS/MS 法で行った。なお固相抽出カートリッジには、陸水、沿岸海水試料については Waters 社製 Oasis®WAX（6 cm^3, 150 mg, 30 µm）、外洋海水については Oasis®WAX（WAXsea, 12 cm^3, 500 mg, 30 µm）を用いた。詳細は第 2 章に示した。

3.4 結果と考察

3.4.1 EQ3.11 津波による沿岸環境中 PFASs の攪乱

Table 3.3 に 2011 年 4 月に沿岸地域で採取された陸水中の PFASs 濃度を示した。

津波被害の大きかった岩手県、宮城県、福島県の人口密度は、他の都道府県と比較して低いにもかかわらず、東京湾に匹敵する(PFOS: 0.34-57 ng/L, PFHxS: 0.017-5.6 ng/L, PFNA: 0.16-71 ng/L, PFOA: 1.8-192 ng/L)[16)]、非常に高濃度の PFASs が検出された。被災地で検出された PFOS、PFDA、PFUnDA、PFDoDA の濃度は各地点で有意な変化は見られなかったが、鹿島市で採取された津波水たまり（KN1、KN2）では PFPrA、PFBA、PFOA の順で高濃度に検出され、津波水たまりでは PFNA が港水よりも高濃度に検出された。

Figure 3.1 に津波による沿岸環境の攪乱によって、陸域および沿岸の化学物質がどのように攪乱されたかを時系列順に図示したものを示す。EQ3.11 による津波が発生する前の定常状態（Figure 3.1, Ⅰ）の陸上、水中、底質に分かれて存在していた化学物質を A、B、C と仮定する。それらは津波によって一時的に攪乱され、（Figure 3.1, Ⅱ）陸域に再分配される。つまり都市部に保管されていた PFASs は建造物の倒壊により周辺環境へ放出される。津波は振幅を減衰しながら（洗い流す範囲を狭めながら）何度も沿岸域を洗い流すため、内陸部の方が洗浄作用は小さい。したがって、海に近い地域では水溶性の PFASs の大部分が海へ洗い流されるが、内陸部は高濃度汚染が残ることになる（Figure 3.1, Ⅲ）と考えられた。海から約 3 km 離れた地点 RT1 が沿岸地点 RT2 よりも PFASs 濃度が全体的に高濃度なのはこの様に洗い流されたためによるものだと考えられ（Table 3.3）、化学物質の残留レベルは水溶解度、海抜高度や海からの距離が影響していることが示唆された。類似の現象は金属類でも見られる。宮崎ら [17)]の報告では、震災直後（2011 年 8 月）に採取した被災地沿岸海水中のインジウム（In）チタン（Ti）、ビスマス（Bi）の溶存態および懸濁態濃度を 2008 年の同地点試料と比較したところ、鉛と比較して水溶性の高いこれらの金属類は、震災直後で濃度が減少していたとある。これは、沿岸地域に高濃度に汚染された堆積物が津波によって巻き上げられ、沿岸地域から除去されたことに起因すると考えられている。

一方、火災が発生した地域ではこうした化学物質の再分配だけではなく、燃焼により震災以前は存在しなかった化学物質 D も生じている（Figure 3.1, Ⅳ）可能性が考えられた。火災のあった地点 KN1、KN2 の PFPrA、PFOA、PFNA が火災の無かった津波水たまりの地点 RT2 よりも高濃度であり、一部の PFASs が火災によって二次生成したことが伺われた。

EQ3.11 以前の汚染レベルは不明であるが、短鎖のフッ素化合物は消火活動を含む火災現

場において形成されることが知られている。例として、アメリカ同時多発テロでのワールドトレードセンタービル火災時にレスキューに参加した人（火災時の煙を暴露）の血液中で PFHxS や PFOA の濃度が他のレスキュー（ダストのみを暴露）に比べて有意に上昇していた [7]。このほか、2003 年 9 月 26 日に苫小牧で発生した製油所火災では消火に使用された水成膜泡消火薬剤（Aqueous Film-Forming Foam: AFFF）が PFOS の重要な発生源であることが報告されており [18]、PFOS を含有する AFFF の EQ3.11 による放出の定量的評価が必要であると考えられた。

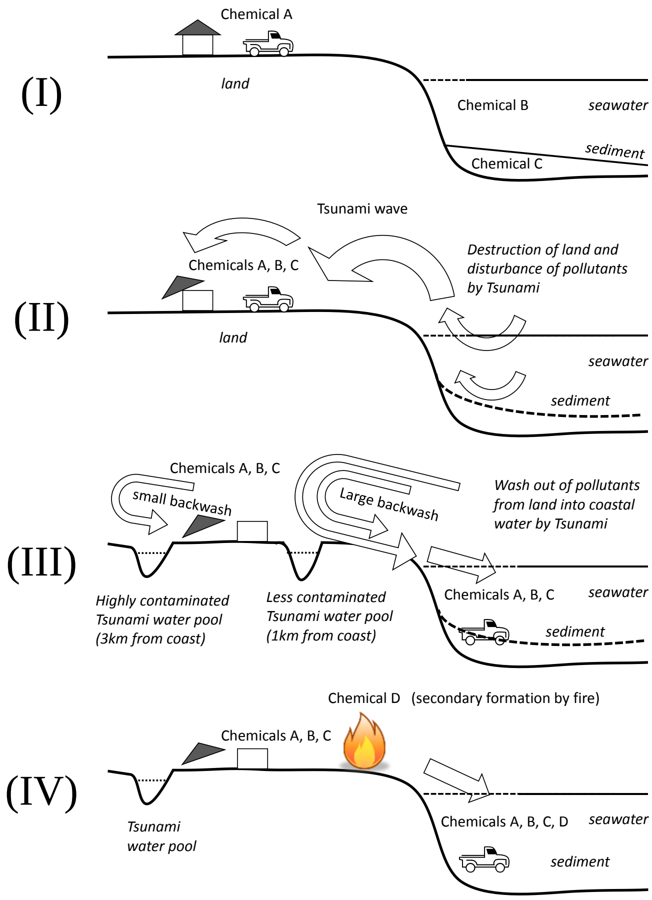


Figure 3.1 Schematic illustration of disturbance of environmental chemicals in coastal areas of Japan by EQ 3.11.

Table 3.3 Concentrations (ng/L) of PFASs in water samples collected from the disaster hit area in Japan in April 2011.

Sample	PFSAs		PFCAs										Sample type
ID	PFHxS	PFOS	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	
RT1	-	7.7	69.2	19.1	-	5.3	9.8	21.7	9.1	1.4	1.5	1.1	Tsunami water pool, 3 km from coast
RT2	-	5.1	17.2	-	-	-	-	2.4	1.0	-	-	-	Tsunami water pool, 1 km from coast
RT3	-	4.8	-	-	-	-	-	2.6	-	-	-	1.1	Harbor water
OF1	8.2	9.4	11.9	-	-	-	-	11.6	3.3	1.5	1.6	1.3	Harbor water
KN1	-	7.9	46.7	7.3	-	-	-	8.7	3.2	1.5	1.4	1.0	Tsunami water pool, serious fire damage
KN2	-	6.1	35.4	8.5	-	-	-	10.1	4.4	1.9	1.0	1.1	Tsunami water pool, serious fire damage
SG1	-	7.8	5.7	-	-	-	-	4.5	4.7	1.2	1.9	-	Pond water, oil refinery fire
KS1	-	6.1	25.9	10.3	-	-	-	8.1	2.3	1.0	1.5	-	Tsunami water pool
KS2	-	5.6	25.6	19.2	-	-	6.0	6.5	2.8	1.4	1.2	-	Tsunami water pool
KS3	-	5.2	16.8	8.6	-	-	-	20.8	10.7	1.7	1.5	-	Harbor water
KS4	-	6.8	14.6	7.7	-	-	6.7	26.2	14.2	1.8	2.0	-	Coastal seawater
KS5	-	6.7	11.5	3.7	-	-	-	4.4	2.9	1.1	1.0	1.2	Coastal seawater
KS6	-	4.7	7.9	1.9	-	-	-	2.2	1.0	-	1.2	-	Coastal seawater

“-” indicates a concentration below the LOQ.

3.4.2 陸域から海洋へ流入した PFASs の海洋汚染現象

Figure 3.2 に 2010 年 7 月（津波発生前）、2011 年 7 月～8 月（津波発生から約 4 か月後）、2012 年 7 月～8 月（津波発生から約 1 年 4 か月後）に日本沿岸および太平洋で採取された表層海水中 PFASs 濃度の経年変化を地図上で示した。

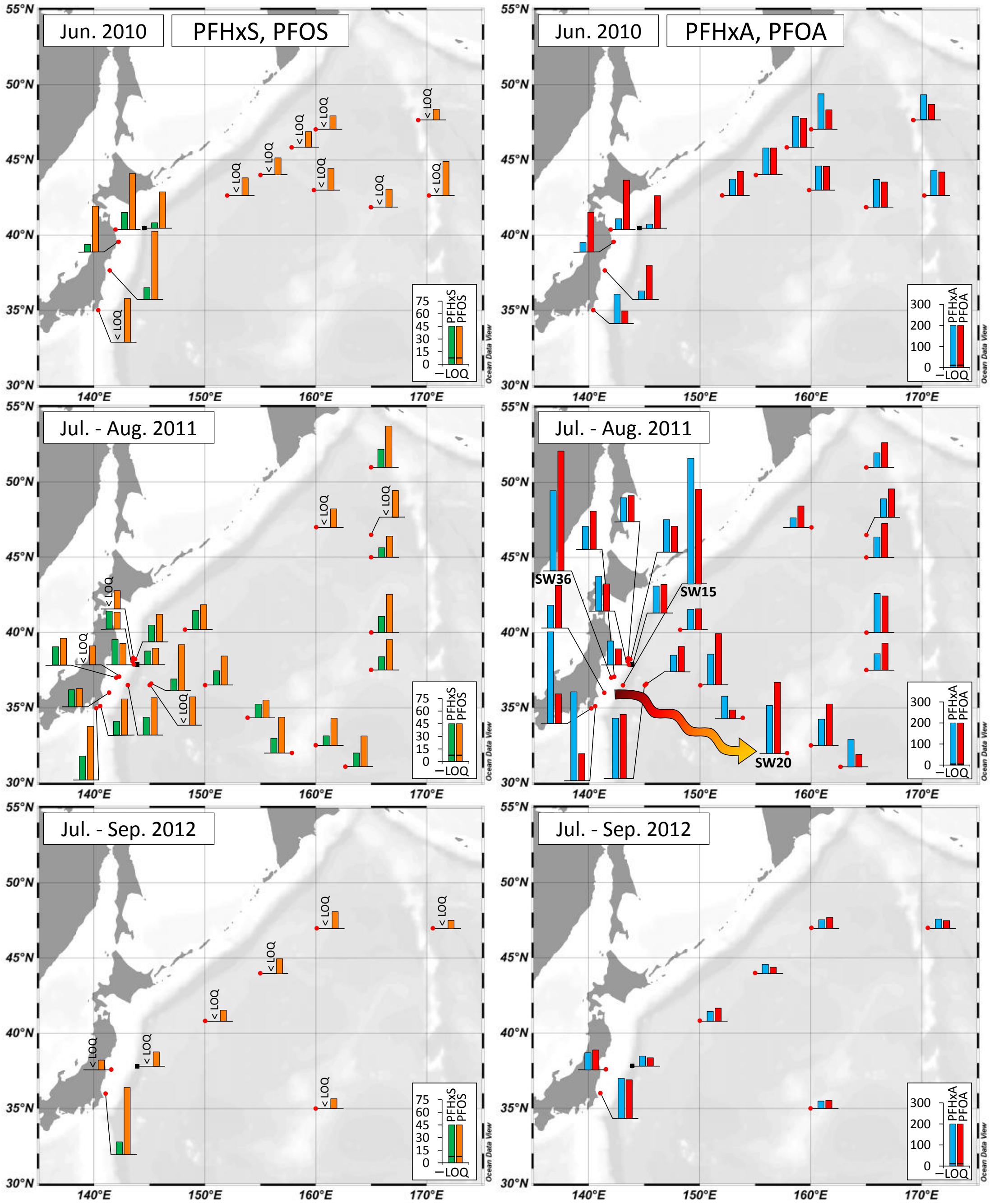


Figure 3.2 Temporal trend of PFHxS, PFOS, PFHxA and PFOA in surface water from 2010 to 2012. ● indicates general sampling points and ■ indicates for vertical water collections in the Japan Trench.

また、章末にすべての分析対象化合物の表層海水中濃度の数値結果（Table 3.8）をまとめた。

Figure 3.2 の結果から、震災前の 2010 年に採取された試料では沿岸海水が外洋海水よりもスルホン酸類の PFOS、PFHxS が 2〜3 倍高濃度に検出された。カルボン酸では PFHxA は見られなかったが、PFOA では同様の傾向が見られた。一般的に、海水中 PFCAs 濃度は PFSAs よりも 4 倍程度高濃度に検出されることがわかっており、2010 年の外洋海水試料に関しては一般的な濃度レベルであり、その他の報告とも比較可能であると考えられた [18)-19)]。

しかしながら、EQ3.11 発生後 4 か月が経過した 2011 年 7 月〜8 月に採取された試料では、2010 年に採取された試料よりも PFHxS で 3 倍、PFOS で 2 倍、PFOA で 1.5 倍〜4 倍、PFHxA で 5 倍程度と全体的に高濃度に検出され、沿岸から 1780 km 離れた地点（Figure 3.2, 2011 年, SW20）でも沿岸と同レベルの濃度が検出された。また、震災から 1 年 4 か月経過した 2012 年のサンプルでは表層海水中 PFASs 濃度が 2010 年の試料よりも低いもしくは同程度であり、2011 年における濃度上昇はある特定の現象つまり震災による津波が原因だと示唆された。

2011 年の沿岸海水において PFOA が地点 SW36 にて最も高濃度（506 pg/L）に検出され、次いで地点 SW15 にて 401 ng/L 検出されたが、3 番目に高い濃度が沿岸より 1780 km 離れた地点 SW20 で検出された。沿岸から外洋へ行くほど濃度が低くなるのが一般的であるが、地点 SW20 においては津波によって陸域から洗い流され、黒潮海流によって輸送された PFASs の偶発的な汚染ではないかと仮定した。Figure 3.3 に 2011 年 7 月 21〜31 日に観測された黒潮海流の流れを示す。

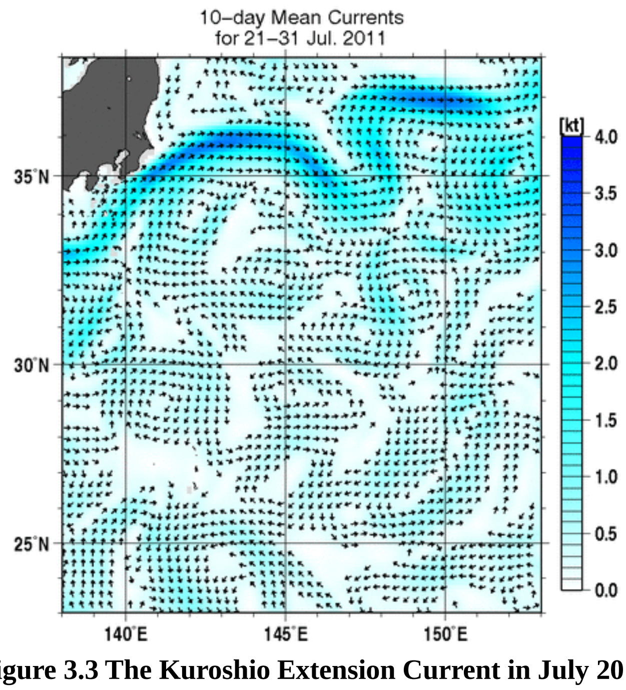


Figure 3.3 The Kuroshio Extension Current in July 2011.

(*reported by the Japan Meteorological Agency*) [5)].

地点 SW20 以外の外洋海水濃度をみると、特に北緯 37 度、東経 150 度付近の黒潮海流の流れと同付近の Figure 3.2 上の濃度が他の地点よりも上昇していることからも黒潮海流が原因であることが考えられる。

この仮説に基づき、PFASs は津波によって沿岸海水にインプットされ、黒潮海流によって輸送されたとすると、その輸送速度は 445 km/month と推算することができ、環境省から発表された洋上漂流物の漂流予測結果および漂流物目視データ [20]から算出された漂流物輸送速度 507 km/month とほぼ一致していることが分かった。ただし、PFOA や PFHxA ではこのような偶発的な汚染が見られたが、PFOS や PFHxS では黒潮海流の通る海域で高濃度になる現象は見られず、PFSAs と PFCAs では海水中の輸送や分配メカニズムが異なることが考えられた。

Figure 3.4 に 2011 年に採取された表層海水中 PFOS、PFHxS、PFBA、PFHxA、PFNA、PFOA、PFDA 間の相関関係を表すグラフ（$p<0.001$ の場合のみ）を示す。赤色のラインが黒潮海流上の地点、青色のラインがそれ以外の地点にグループ分けをした試料の濃度を表す。また、章末の Table 3.9 に $p<0.001$ を含むすべての結果を示す。図中の p は、有意確率（p 値と言う）を意味する。相関係数の結果が偶然とは考えにくい確率つまり有意である確率を示す。例えば $p< 0.001$ の場合、0.1%の確率で偶然に起こりうることを意味し、一般的に $p< 0.001$ の場合、有意であると言える。

黒潮海流上地点の試料では、相関係数が PFOA と PFDA 間で $r=0.802$、PFHxA と PFDA 間で $r = 0.823$、 PFOA と PFDA 間で $r = 0.914$ と高い相関関係が見られた一方、PFBA と PFNA 間では黒潮海流上の地点とそれ以外の地点のグループで高い相関関係（$r=0.689$ および 0.851）が見られた。

このことからも、前述の PFCAs の黒潮海流による輸送の可能性が考えられた。また興味深いことに、黒潮海流上以外の地点の試料で PFBA と PFDA 間で強い負の相関（$r=-0.788$）が見られた。このことから、黒潮海流上以外の地点の試料は沿岸海水試料を強く反映しており、沿岸海域への短鎖および長鎖 PFCAs のインプットに異なるメカニズムが関連していることが考えられた。

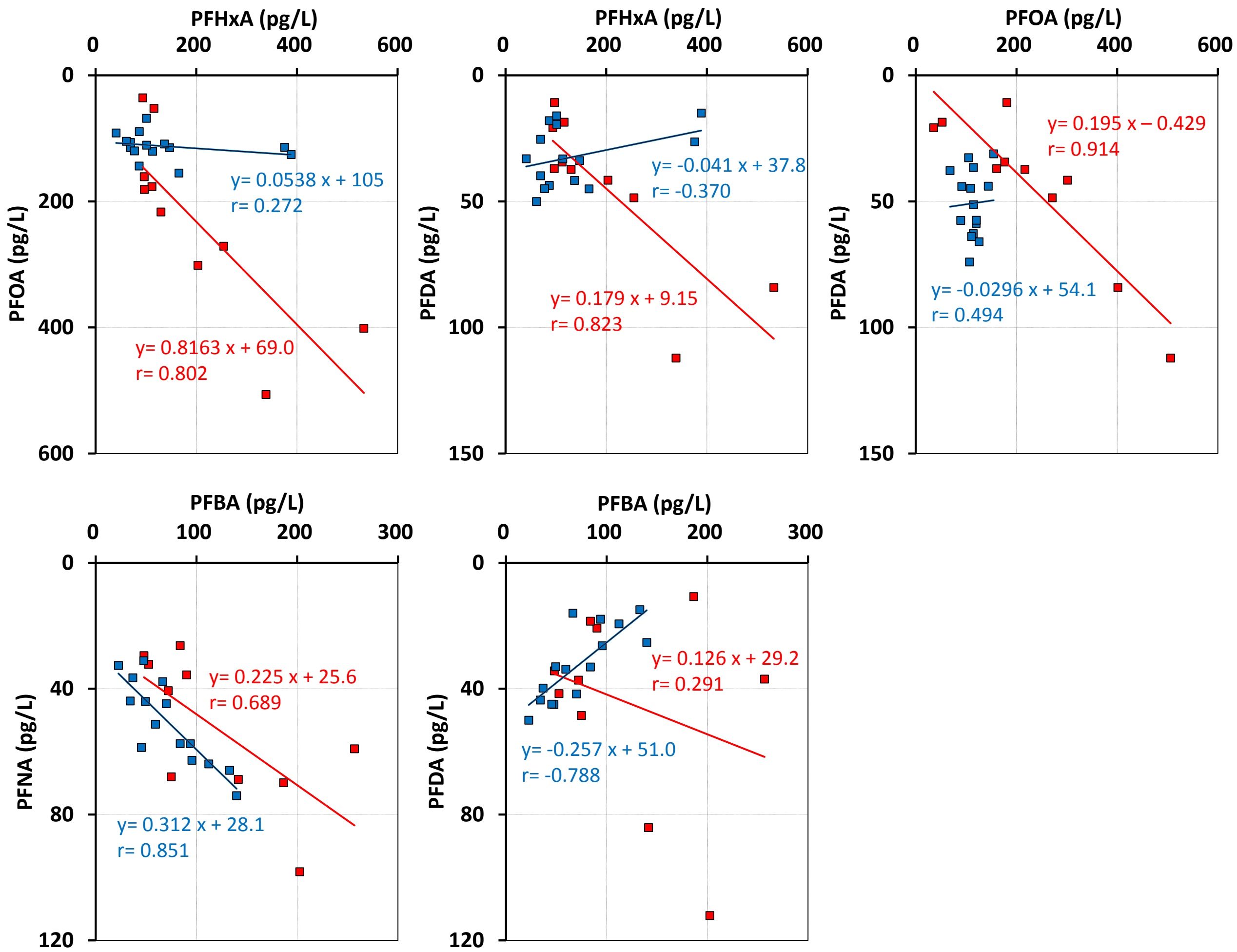


Figure 3.4 Correlation among concentrations (pg/L) of PFOS, PFBA, PFNA, PFOA and PFDA in surface seawater collected in 2011.

A difference between the Kuroshio Extension Current line and the other locations. Only chemicals with p<0.01 were shown.

Note: ■ The Kuroshio Extension Current line samples ■ The other location samples

同様の現象は日本海溝で採取された鉛直海水においても見られた。Figure 3.5 に 2010 年 8 月、2011 年 7 月、2012 年 8 月に採取された海水中の PFOA、PFHxA、PFBA、PFOS、PFHxS、PFBS 濃度の表層から 7500 m までの鉛直分布を示す。(地点はそれぞれ SW5、SW30、SW42 であり、Figure 3.2 の地図上で該当箇所を“■”で示した。緯度経度情報等の詳細は章末の Table 3.7 に示す。)

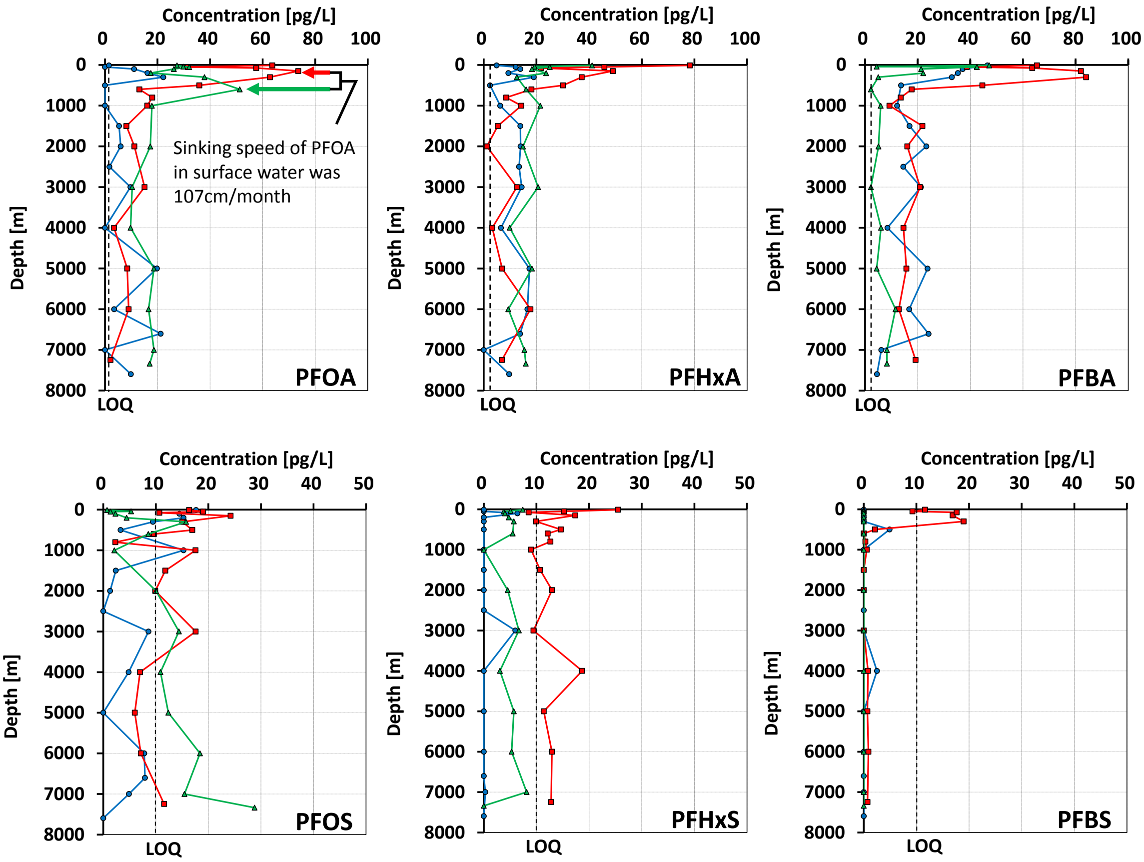


Figure 3.5 Vertical profiles of PFBA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS and PFOS in water columns collected from the Japan Trench before and after the EQ3.11 (2010, 2011 and 2012).

June 2010　July 2011　August 2012

結果から、2011 年に採取された水面直下の表層海水において PFOA、PFHxA、PFBA が 2010 年の試料と比較して 4 倍程度高濃度であった。採取地点は完全に同一地点ではないものの、同様の深さと鉛直分布の様子が日本海溝に沿って見て取れた。2011 年の水面直下の表層海水での有意な濃度上昇の後、2012 年では 2010 年と同等もしくはそれよりも低い濃度レベルで検出された。特に、2011 年の PFOA では水面直下の表層海水で極大を示していたが、2012 年ではそれよりも深い深度で濃度極大を示している。もし、その地点において横方向の流れがほとんど無い状態で安定していたと仮定すると、その地点での PFOA の沈

降速度は 107 cm/month と推算することができる。ただし、PFHxA、PFBA については有意な濃度極大の変化は見られなかった。

一方、PFSAs では 2011 年に表層で濃度極大を示し、それ以外の年では 2012 年の PFOS を除き、ほぼ LOQ 以下の層が目立った。2012 年の試料の PFOS 濃度が最下層の 7500 m で 2011 年の表層付近の PFOS と同程度の濃度レベルが検出され、2011 年の同深度の試料と比較して 3 倍程度高濃度であった。単一調査のみでは断言しにくいが、EQ3.11 によって誘発された日本海溝斜面の地滑りによって粒子の再懸濁現象が起きたことに起因する可能性が考えられた。それに対し、PFCAs に関してはこうした現象は見られず、PFSAs と PFCAs との間の海水中での除去(スキャベンジング)過程、輸送メカニズム、分配現象の違いが示唆された。

Figure 3.6 に日本海溝鉛直海水試料中 PFASs 濃度について各年の間の相関関係を表すグラフ（$p<0.001$ の場合のみ）を示した。また、章末の Table 3.10 に $p<0.001$ を含むすべての相関係数を示す。

Figure 3.6 より 2010 年では PFOS/PFBA (r = 0.713)、PFHxA/PFOA (r = 0.623)、2011 年では PFBS/PFHxA (r = 0.685)、PFBS/PFOA (r = 0.927)、PFHxS/PFBA (r = 0.766)、PFHxS/PFHxA (r = 0.641)、PFBA/PFHxA (r = 0.802)、PFHxA/PFOA (r = 0.814)、2012 年では PFBA/PFOA (r = 0.761)であり、特に 2011 年では高い相関関係が多く見られた。

このことから、大部分の PFASs の鉛直方向への汚染は同じ汚染源由来であることが考えられる。言い換えると、EQ3.11 直後に発生した津波の振幅によって、沿岸から洗い流された PFASs が流入した可能性がある。また、興味深いことに 2010 年および 2012 年では PFBS と PFHxS は他の PFCAs と正の相関がみられたが、PFOS のみいずれの PFCAs とも相関が見られなかった。この結果から、PFOS（炭素鎖数 8）と低炭素鎖 PFSAs（炭素鎖数 4 および 6）と PFCAs（炭素鎖数 4 から 8）間での違いは化合物ごとの持つ水溶性の違いに起因していると思われる。PFBS と PFCAs（炭素鎖数 4 から 8)の水溶性は大きく変わらないが、PFOS と PFBS 間の相関の違いは PFOS の水溶性は PFBS と比較して約 100 倍小さいことに起因していると言える[21)-22)]。

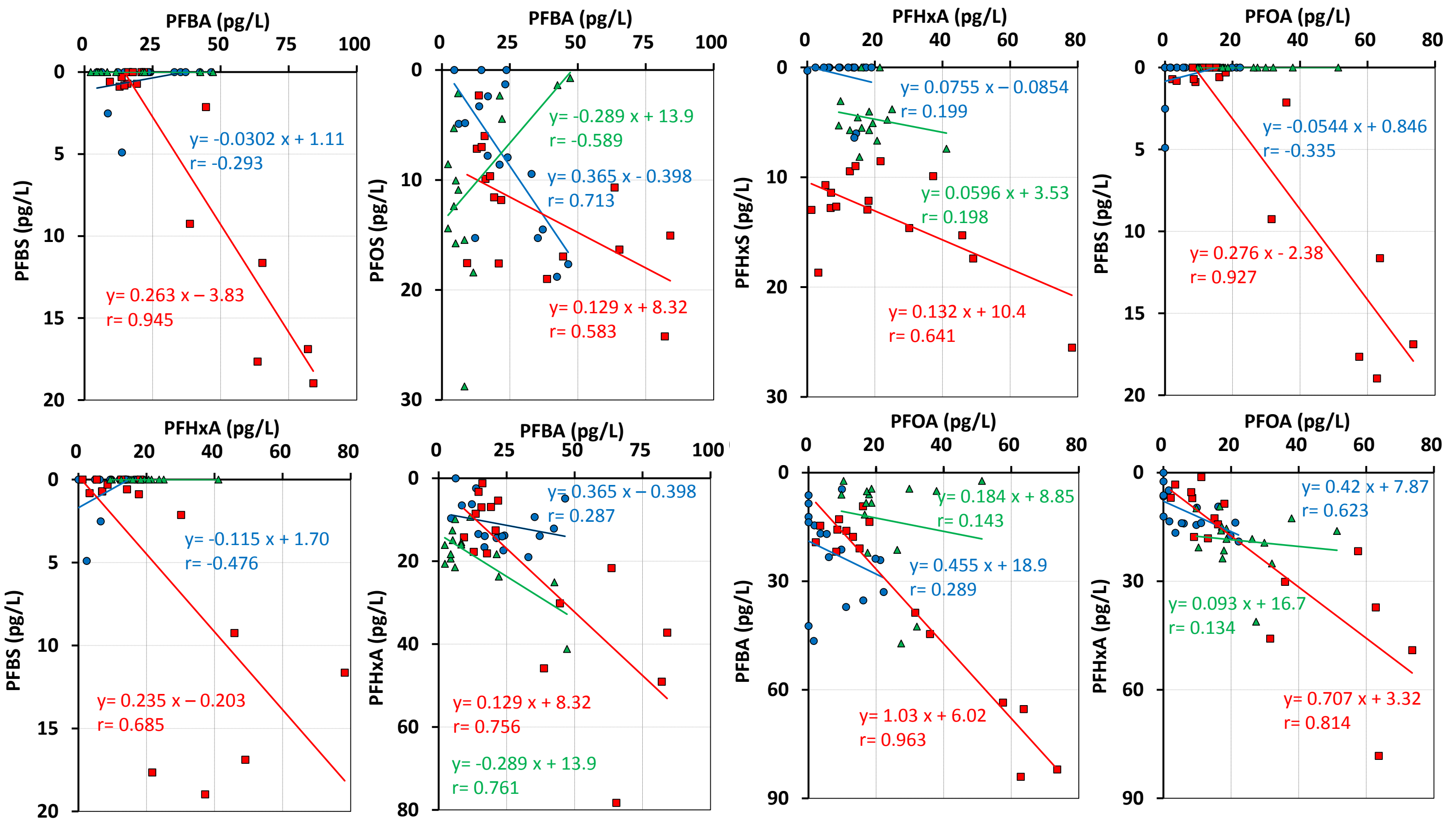


Figure 3.6 Correlation among concentrations (pg/L) of PFOS, PFOA, PFHxA, and PFBS in water columns from the Japan Trench collected in June 2010, July 2011 and August 2012. ***Only chemicals with p<0.01 were shown. PFBS were below LOQ in 2012.***

Note: ● June 2010 ■ July 2011 ▲ August 2012.

3.4.3 PFASs 輸送のスーパーコンピュータシミュレーション

観測値から得られた知見を検証するために、海洋研究開発機構(JAMSTEC)と共同でスーパーコンピュータシミュレーション(JCOPE2)を用いた EQ3.11 巨大津波による陸起源の PFOS・PFOA 拡散予測を行った。シミュレーションに用いたモデルや計算に使用した予測式等の詳細は文献[23]に示す。ここでは、シミュレーションと観測値間の相関分析とともに数値モデルからの結果を簡単に示す。JCOPE2 シミュレーションには合計 164 地点の観測データを使用した。Figure 3.7 に 2011 年 8 月～7 月および 8 月～9 月の表層(0 m)海水中 PFOA 拡散シミュレーション結果を示す。“□”で印した地点は実際の観測データを表す。

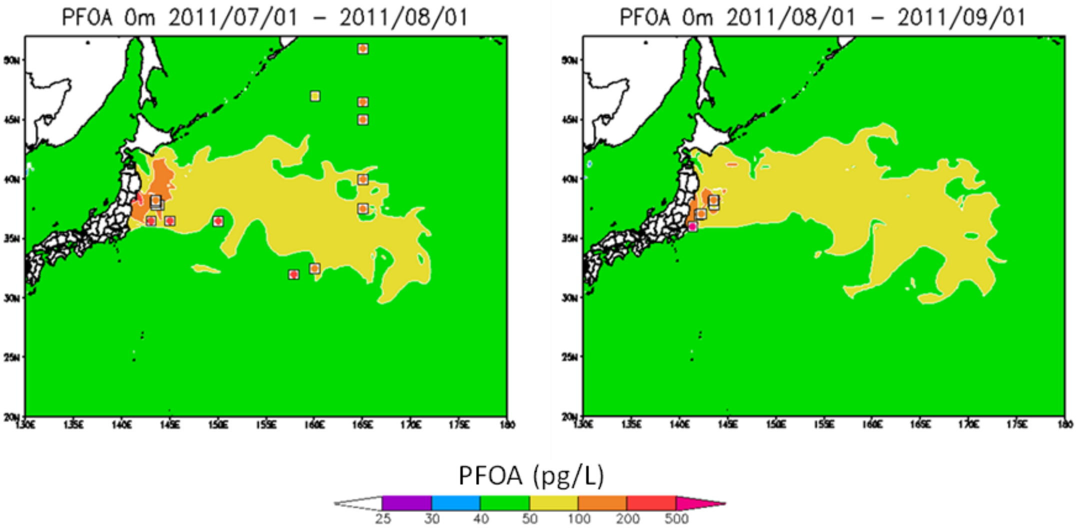


Figure 3.7 Simulation result of PFOA distribution in surface water between July 1st to August 1st and August 1st to September 1st in 2011 (each square was representative to monitoring data used for simulation) [23]

PFOS、PFOA の拡散予測を行う際の難しい点として、発生源や初期分布情報が非常に限られているということである。震災以前に陸域に存在していた PFASs の量が不明なため、本シミュレーションにおいては 2 つの仮定を立ててシミュレーションを行った。1 つが PFOS、PFOA どちらも水溶性の分散過程によって外洋海水に拡散したとし、2 つ目がある濃度の PFOS、PFOA が津波浸水地域前面の海域から震災直後（2011 年 3 月 12）からある 5 日間にわたって流出したと仮定した。

シミュレーションの結果、PFOA の観測値の大部分はシミュレーション結果との相関係数が 0.5-0.6 を示し、有意に一致していることがわかった。この結果から、PFOA が 2011 年 3 月 11 日に発生した津波によって沿岸海域へ流入した後、黒潮海流経由で輸送され、2011 年 9 月時点で東経 175 度、北緯 35 度付近まで到達したと考えられる。また、汚染された表層は 2011 年 10 月中旬まで広がり、震災後 1 年経過した 2012 年 3 月には表層海水は

外洋海水によってバックグラウンドレベルまで希釈された事がシミュレーションにより分かった。この他、PFOA のシミュレーション挙動は黒潮海流や中規模渦による移流や拡散メカニズムによってよく説明されることがわかっている [23)-24)]。

しかしながら一方で、一部の地点において PFOA のシミュレーションが観測結果をよく説明することができないことや、表層海水中 PFOS のシミュレーションでは相関係数が 0.1-0.2 を示した [23)] ことから、PFOA に用いたシミュレーションでは観測結果を十分説明することができないことがわかった。特に Figure 3.7 上の東経 165 度、北緯 38 度から北緯 45 度付近ではシミュレーションと観測値が一致しないことがあり、いずれも黒潮海流上にない地点であった。このことから考えられるのは、汚染が黒潮海流経由で直接輸送されたものではなく、本シミュレーションでは考慮されていない洋上漂流物からの逐次流入の可能性である。

Figure 3.8 に環境省から発表された 2011 年 7 月・8 月における洋上漂流物の漂流予測結果および漂流物目視データ [7)] を示す。地図上の⊕は洋上漂流物が実際に目視で確認された地点である。シミュレーションでは説明できなかった東経 165 度、北緯 38 度から北緯 45 度付近の地点で、漂流物が観測されていることが分かる。このように、EQ3.11 後の海水中 PFCAs の輸送や希釈過程の大部分は表層の海流によって支配されているのに対し、洋上漂流物の場合、海面上の風による影響を強く受けながら輸送されており、黒潮海流経由の直接的な汚染以外の二次的な汚染源になりうると考えられる。

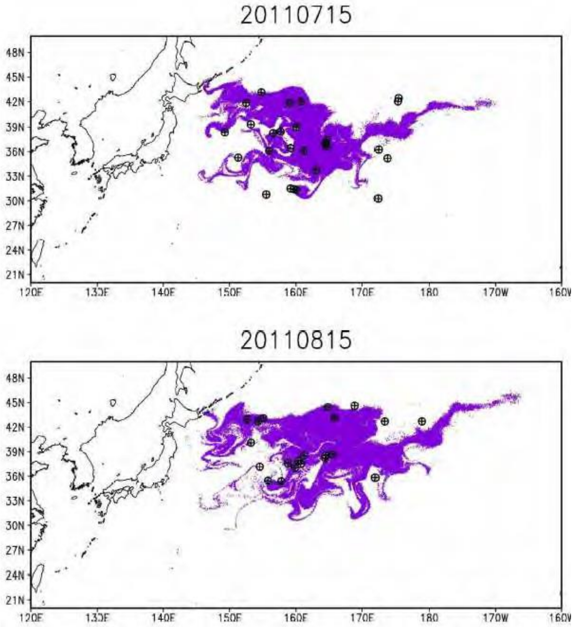


Figure 3.8 Observation report of drifting debris by Japan coastal guard (right two figures; each circle indicate observed debris and purple colored area means computer simulation of particle transportation. ***MOVE-NP and JCDAS, reported by the Ministry of the Environment, April 6, 2012)*** [7)]

本シミュレーション結果から、津波浸水地域から海洋への PFOS および PFOA の総放出量の推算も行った。初期条件を 1) PFASs の濃度極大は 0 m で起こるとする場合、2) 水面直下水で濃度極大が起ことする場合の 2 種類設定し、推算を行った。1)の推定値では、PFOA で 4.8 ～5.1 トン、PFOS で 0.8～1.0 トンとなり、2)の推定値では PFOA で 6.7 トン、PFOS で 1.8 トンとなった。

3.4.4 生産使用量から推定した津波浸水地域からの PFOS/PFOA 放出量

次に、シミュレーション結果から得られた津波浸水地域からの PFOS/PFOA 放出量を検証するために生産使用量データを用いて放出量の推定を行った。

PFASs は過去約 50 年にわたって多くの市販品に使用されてきたが、その発生源（供給源）情報に関しては正確な情報はない。したがって、まず PFOS・PFOA を含む工業製品および市販品に関する出荷金額情報から津波浸水地域における PFOS/PFOA 関連産業の全国に占める割合を算出した。Table 3.4 に津波浸水地域における品目別出荷金額構成比 [25)]を示す。

Table 3.4 Configuration ratio of manufactured products shipment amount in the tsunami flooded area (Unit: Million JPY) [25)]

Manufactured products	Tsunami flooded area	Except tsunami flooded area	Total	Ratio (Tsunami flooded area/Total)
Food	361,432	22,232,516	22,593,948	1.60%
Beverages, tobacco and feed	166,311	9,318,210	9,484,521	1.80%
Textile industrial products	7,413	3,691,673	3,699,086	0.20%
Wood and wood fixtures	45,700	1,863,085	1,908,786	2.40%
Furniture and fixtures	10,152	1,483,160	1,493,312	0.70%
Pulp, paper and paper products	121,112	6,601,653	6,722,764	1.80%
Printing and allied industries	3,250	5,832,797	5,836,047	0.10%
Chemical and allied products	87,303	25,512,290	25,599,593	0.30%
Petroleum and coal products	454,556	13,623,074	14,077,630	3.20%
Plastic products	7,753	10,206,469	10,214,221	0.10%
Rubber products	4,411	2,857,404	2,861,814	0.20%
Leather tanning, leather products and fur skins	0	352,277	352,277	0.00%
Ceramic, stone and clay products	28,276	6,828,071	6,856,348	0.40%
Iron and steel	238,403	16,746,094	16,984,497	1.40%
Non-ferrous metals and products	12,500	8,472,841	8,485,341	0.10%

Fabricated metal products	33,131	11,915,672	11,948,802	0.30%
General-purpose machinery	6,533	9,200,687	9,207,220	0.10%
Production machinery	7,009	13,210,070	13,217,079	0.10%
Business oriented machinery	981	6,584,858	6,585,839	0.00%
Electronic parts, devices and electronic circuits	31,739	15,536,259	15,567,997	0.20%
Electrical machinery, equipment and supplies	6,238	14,139,245	14,145,482	0.00%
Information and communication electronics equipment	1,199	10,954,772	10,955,972	0.00%
Transportation equipment	61,098	46,361,106	46,422,204	0.10%
Miscellaneous manufactur	8,552	3,342,125	3,350,677	0.30%
Total	1,705,050	266,866,407	268,571,457	0.60%

津波浸水地域で出荷された 24 品目のうち、PFOS・PFOA が使用されうる品目として繊維工業、パルプ・紙・紙加工品、化学工業製品、プラスチック製品、ゴム製品、鉄鋼、金属製品、電子部品・デバイス・電子回路の 8 品目を選定し、津波浸水地域の全国に占める割合を算出したところ、0.57 %であることが分かった（Table 3.5）。

Table 3.5 Percentage of the whole country of PFOS / PFOA-related industries in the tsunami flooded area estimated from Table 3.4.

Manufactured products	**Tsunami flooded area**	**Except tsunami flooded area**	**Total**	**Ratio (Tsunami flooded area/Total)**
PFOS/PFOA related manufactured products	531,265	93,067,514	93,598,774	0.57%

次に、PFOS・PFOA それぞれについての生産・使用量もしくは備蓄量について推算を行った。まず PFOS についてであるが、PFOS および PFOSF（PFOS の原料）は 2010 年より化審法によりその製造・使用が一部の用途を除き規制されている。Table 3.6 に 2008 年度における PFOS およびその塩に係る主な用途・排出源業種の出荷割合 [26]を示す。Table 3.6 に挙げられている用途のうち、エッセンシャルユースとして半導体用のエッチング剤、レジスト、業務用写真フィルムの 3 用途については、現在も使用されている。この情報からエッセンシャルユース用途の使用を合計すると、全体の 92%を占めていることが分かる。これらは 2008 年度の報告であるが、（震災は 2011 年 3 月であるため）2010 年度の報告はなかったため、

2011 年 3 月の時点で同じであると仮定し算出することとした。2011 年度の製造・輸入量は不明であるが、2011 年度の製造・輸入量を 2008 年度の製造・輸入量 6.2 トン[26]のうち前述のエッセンシャルユース用途（92%）に相当する量と仮定すると、2011 年度の PFOS 製造・輸入量は 5.70 トンであると算出できる。このうち、津波浸水地域の全国に占める割合 0.57%が津波浸水地域で使用され、この全てが流出したと仮定すると、PFOS の放出量は 0.033 トンと推算できた。

Table 3.6 Main use and emission sources industry of PFOS and its salts [26]

Use	Shipment ratio 2006	2007	2008
Anti-reflective coatings for semiconductor, photoresists	67%	76%	88%
Metal plating	21%	14%	6%
Fire-fighting Foam	5%	<5%	3%
Photographic film or photographic paper	<1%	5%	0%
Hydraulic fluid additives			
Spinning processing agent			
Electronic etching baths	6%	5%	4%
Industrial abrasive			
Epellent for anti-termite			

また、2008 年度の報告[27]では全国に泡消化剤として 200 トン（PFOS 換算量）が備蓄されており、同様にこのうちの 0.57%が津波浸水地域で備蓄され、この全てが流出したと仮定すると、1.14 トンの PFOS が泡消化剤として津波により流出したと考えられる。

したがって、PFOS の EQ3.11 による放出量の合計は 1.17 トンと推算できた。

次に、PFOA に関して推算を行った。PFOA・NH_4 塩について、2010 年度では 1～1000 トン[28]の製造・輸入があったと報告されている。同様にこの内の 0.57%が津波浸水地域で使用され、この全てが流出したと仮定すると、津波浸水地域からの PFOA 放出量は 0.0057～5.7 トンと推算することができた。この推算において PFOA の報告に 1～1000 トン[28]と非常に幅があることや、PFOS において実際に消火に使用された消火剤量は考慮しておらず、前駆体物質や関連化合物からの光分解 [29]の可能性も考えられるが、シミュレーションと生産使用量による PFOS・PFOA 放出量の推定値は相互にある程度一致し、本研究の解析結果の信頼性を確認することできたといえる。

3.5 まとめ

Figure 3.9 に EQ3.11 による環境攪乱と PFASs の海洋放出現象を図示した。

まず、EQ3.11 により破壊された陸上建造物より PFASs が数分の間に開放環境に放出された。巨大な津波の振幅によって倒壊した内陸域の PFASs は洗い流され、数時間で大部分が外洋へ流入した。震災直後に沿岸海水が汚染された後、水溶性の高い PFOA が黒潮海流に合流することで、445 km/month のスピードで日本から南東方向へ輸送され、6 か月後の 2011 年 9 月時点には東経 175 度、北緯 35 度付近まで到達している。PFOA で汚染された沿岸海水は低密度表層水へ希釈されながら 2012 年 3 月にはバックグラウンドレベルまで低下、追跡不可能となった。言い換えると、EQ3.11 による PFOA 海洋汚染の影響は 2012 年 3 月、東経 180 度まで拡散し、終了したと言える。一方、粒子吸着性が認められている PFOS に関しては、黒潮海流に合流しながら、懸濁粒子へ吸着し鉛直方向へ沈降して行き、底質へ堆積していく可能性が考えられた。

本研究で特に興味深いのは、海水への溶解現象を主パラメータとした輸送シミュレーション結果が PFOA の観測データとよく一致したのに対し、水溶解度以外の物理化学性が大きく寄与する別の化合物の観測データはこのシミュレーションでは説明できなかったことである。逆に考えると、モデル解析の要素を変化させ、実環境データとの類似性を評価することで、実際の環境で特定の化学物質挙動を支配している物理化学的性質を特定することにつながると考えられる。

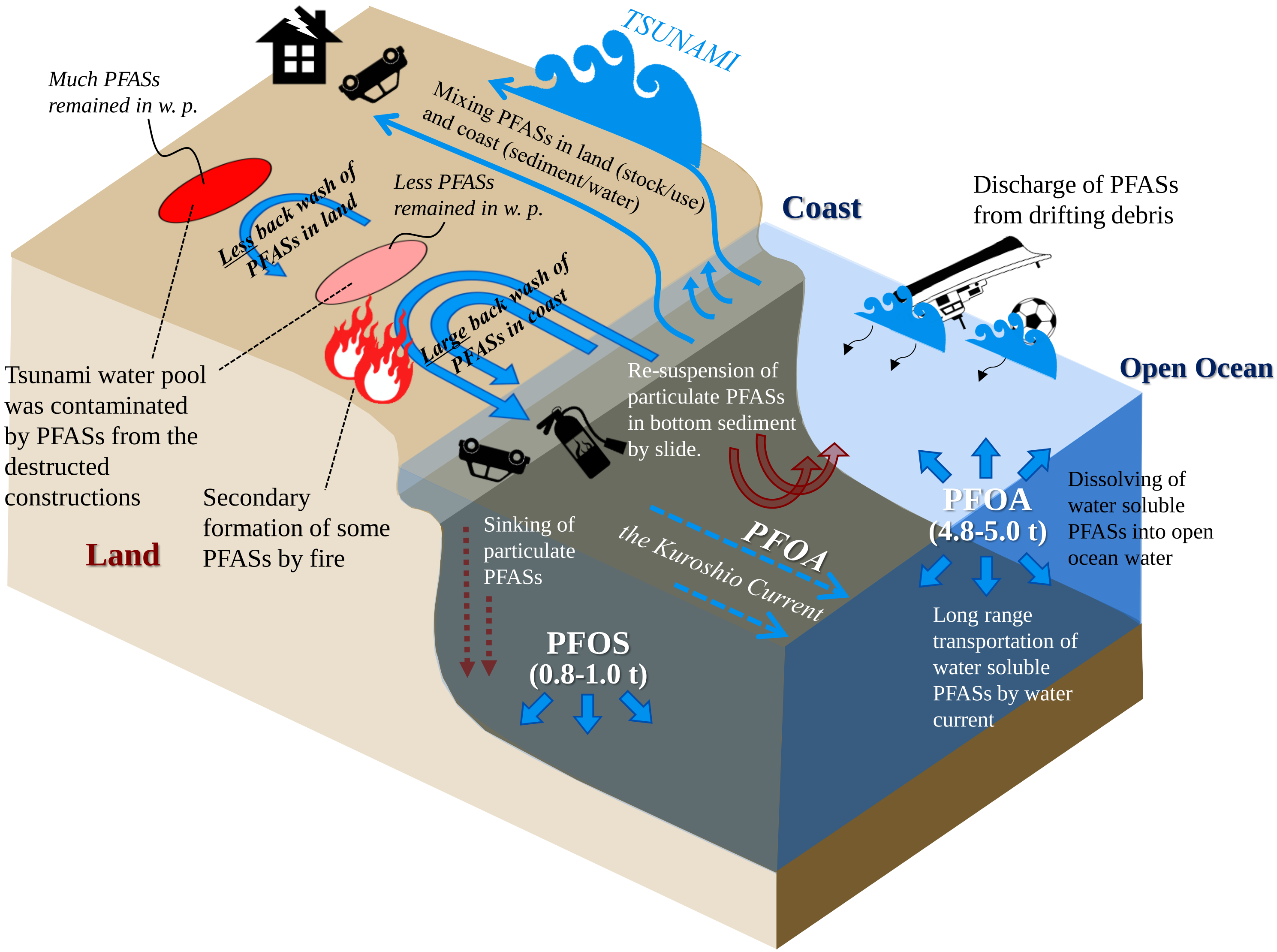


Figure 3.9 Schematic illustration of perfluoroalkyl substance emissions from land to ocean following earthquake, EQ3.11.

Table 3.7 List of surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 andJuly to September 2012.

Cruise ID: KH-10-2	*: water column			
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW1	June 11, 2010	N35.00.31	E140.20.55	5
SW2	June 12, 2010	N37.39.40	E141.23.26	5
SW3	June 12, 2010	N39.33.10	E142.09.85	5
SW4	June 12, 2010	N40.22.79	E141.54.19	5
SW5*	June 21, 2010	N40.28.00	E144.30.32	0
SW6	June 23, 2010	N42.38.14	E151.59.75	0
SW7	June 24, 2010	N41.51.11	E165.00.37	0
SW8	June 25, 2010	N47.39.20	E169.15.38	0
SW9	June 27, 2010	N45.49.65	E157.49.91	0
SW10	June 27, 2010	N43.59.78	E155.00.48	0
SW11	June 29, 2010	N42.38.02	E170.14.00	0
SW12	June 30, 2010	N47.01.85	E159.59.89	0
SW13	July 1, 2010	N42.59.92	E159.48.55	0

Cruise ID: KH-11-7				
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW14	July 16, 2011	N35.06.15	E140.30.93	5
SW15	July 17, 2011	N36.29.73	E143.02.01	0
SW16	July 17, 2011	N36.29.52	E145.00.01	0

Table 3.7 List of surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012 (Continued).

Cruise ID: KH-11-7	*: water column			
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW17	July 17, 2011	N36.35.83	E145.09.38	5
SW18	July 18, 2011	N34.19.36	E153.50.56	5
SW19	July 18, 2011	N36.29.34	E150.00.75	0
SW20	July 19, 2011	N31.59.23	E157.51.24	0
SW21	July 20, 2011	N31.04.23	E162.40.71	5
SW22	July 22, 2011	N32.29.70	E160.00.07	0
SW23	July 23, 2011	N37.30.24	E160.00.08	0
SW24	July 24, 2011	N39.59.84	E165.01.05	0
SW25	July 25, 2011	N45.00.44	E165.00.24	0
SW26	July 26, 2011	N46.29.87	E165.00.14	0
SW27	July 27, 2011	N50.59.86	E165.00.45	0
SW28	July 29, 2011	N47.00.41	E160.02.82	0
SW29	July 30, 2011	N40.10.77	E148.10.94	5
SW30*	July 31, 2011	N37.52.01	E143.52.42	0
SW31	August 1, 2011	N37.52.01	E143.34.48	0
SW32	August 1, 2011	N38.05.54	E143.27.80	0
SW33	August 1, 2011	N38.12.03	E143.34.90	0
SW34	August 1, 2011	N38.14.10	E143.31.64	0
SW35	August 2, 2011	N37.04.02	E142.14.88	0

Table 3.7 List of surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012 (Continued).

Cruise ID: KH-11-7				
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW36	August 2, 2011	N36.59.97	E142.00.13	0
SW37	August 3, 2011	N34.57.62	E140.10.77	5
SW38	August 3, 2011	N36.00.00	E141.20.00	0

Cruise ID: KH-12-3				
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW39	July 16, 2012	N35.00.00	E160.00.00	10

Cruise ID: KH-12-4	*: water column			
Station No.	Collected date	Longitude	Latitude	Depth (m)
SW40	August 24, 2012	N36.00.00	E141.01.00	10
SW41	August 24, 2012	N37.35.07	E141.30.94	0
SW42*	August 24, 2012	N37.49.28	E143.53.69	0
SW43	August 26, 2012	N40.50.01	E150.00.13	0
SW44	August 27, 2012	N44.00.18	E154.59.97	0
SW45	August 28, 2012	N47.00.05	E160.05.13	0
SW46	September 2, 2012	N47.00.01	E170.34.96	0

Table 3.8 Concentrations of PFASs in surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012.

Cruise ID: KH-10-2											
Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW1	-	46.0	-	-	124.0	-	53.5	66.3	-	-	-
SW2	12.4	72.0	-	-	36.4	16.5	143.8	126.1	-	11.1	-
SW3	7.8	48.2	-	55.9	39.9	16.8	167.9	93.1	-	-	-
SW4	17.9	58.9	-	54.0	45.4	24.9	209.1	103.4	-	-	-
SW5	5.9	38.4	-	268.4	18.1	4.8	138.9	29.8	33.9	9.6	9.7
SW6	-	18.6	62.6	251.9	69.1	31.8	102.1	66.3	52.6	17.6	-
SW7	-	16.4	111.4	217.5	130.9	27.2	122.5	100.0	59.7	33.8	-
SW8	-	17.9	131.5	174.6	113.5	9.4	113.4	78.5	21.6	27.6	-
SW9	-	22.8	74.0	244.3	102.2	15.1	100.2	73.4	-	14.9	-
SW10	-	14.3	109.4	92.8	149.7	-	82.3	67.1	25.9	22.5	-
SW11	-	19.0	115.3	251.2	117.4	37.9	106.6	71.1	48.1	24.7	-
SW12	-	11.2	52.1	153.1	105.0	19.0	64.6	67.2	19.6	18.2	-
SW13	-	36.2	97.0	146.5	107.7	22.9	99.6	81.6	25.0	34.1	-

-　: < LOQ

Table 3.8 Concentrations of PFASs in surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012. (Continued)

Cruise ID: KH-11-7											
Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW14	14.4	38.1	95.5	62.8	375.7	18.7	113.9	62.7	26.4	13.0	-
SW15	19.0	39.6	141.6	419.9	532.8	136.7	401.1	68.8	84.1	12.4	-
SW16	-	30.1	75.0	116.6	254.8	72.9	270.9	68.0	48.5	17.4	11.7
SW17	12.0	48.4	139.8	99.1	69.5	77.9	106.4	74.0	25.3	18.7	-
SW18	14.5	18.8	90.3	64.5	93.8	14.6	35.5	35.6	20.7	23.1	-
SW19	14.9	30.6	72.0	60.2	129.9	63.7	216.5	40.6	37.3	-	-
SW20	15.6	37.9	52.6	133.7	203.2	44.5	301.2	32.2	41.6	-	-
SW21	14.4	32.4	83.9	77.8	116.0	14.6	52.2	26.3	18.5	15.8	-
SW22	10.2	29.0	48.0	64.4	112.1	46.0	176.5	29.5	34.3	-	-
SW23	14.1	32.2	36.8	64.0	69.5	35.9	114.5	36.5	39.8	-	-
SW24	17.2	40.5	47.7	158.9	165.7	26.6	154.8	31.1	45.0	15.6	-
SW25	10.2	22.3	34.2	22.4	86.7	20.4	143.7	43.9	43.6	14.6	-
SW26	-	28.4	45.4	38.3	77.4	18.9	119.7	58.7	44.9	12.8	-
SW27	19.1	43.6	22.6	51.7	61.1	34.0	104.5	32.6	50.0	11.9	-
SW28	-	19.6	49.3	116.8	40.8	23.2	91.2	44.0	33.0	10.0	-
SW29	20.1	26.4	94.0	136.6	86.9	59.8	89.2	57.5	17.9	11.4	12.1
SW30	14.4	17.4	83.9	76.0	113.5	53.8	120.3	57.5	33.1	10.2	-
SW31	26.7	22.6	66.5	10.0	101.1	46.5	68.0	37.8	16.0	-	-

Table 3.8 Concentrations of PFASs in surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012. (Continued)

Cruise ID: KH-11-7

Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW32	18.8	17.8	59.4	177.5	147.1	43.7	114.7	51.3	33.8	-	-
SW33	17.4	28.9	70.0	86.5	136.7	59.5	108.8	44.7	41.6	12.6	-
SW34	-	19.2	112.2	32.4	101.4	79.2	110.6	63.9	19.4	19.1	-
SW35	-	19.9	256.8	-	96.6	165.7	160.6	59.1	36.9	26.0	-
SW36	19.3	28.2	202.5	306.9	338.5	244.3	506.3	98.2	112.1	19.4	17.5
SW37	25.1	56.6	133.0	109.4	388.6	38.6	125.5	66.0	14.9	12.9	10.7
SW38	17.9	19.2	186.5	24.0	96.9	130.0	180.8	69.9	10.7	25.3	-

Cruise ID: KH-12-3

Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW39	-	10.4	27.3	19.2	31.1	32.1	33.5	22.0	15.5	-	-

Cruise ID: KH-12-4

Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW40	13.4	71.0	141.4	83.1	169.2	65.0	163.3	113.5	27.6	27.5	11.4

Table 3.8 Concentrations of PFASs in surface seawater samples collected from western Pacific Ocean from June to July 2010, July to August 2011 and July to September 2012. (Continued)

Cruise ID: KH-12-4											
Sample	PFSAs		PFCAs								
ID	PFHxS	PFOS	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
SW41	-	10.2	24.1	-	72.2	118.1	84.4	33.0	15.1	17.1	-
SW42	-	15.2	27.2	-	42.0	28.0	34.9	-	5.1	-	-
SW43	-	11.7	33.8	-	41.6	48.1	55.5	12.4	15.6	-	-
SW44	-	15.8	-	18.7	39.4	67.6	27.6	36.6	18.2	25.3	-
SW45	-	17.7	13.3	-	36.6	57.9	46.3	38.6	11.6	-	-
SW46	-	12.3	27.1	-	39.4	43.2	33.2	47.3	7.4	12.6	-

Table 3.9. Pearson product moment correlation coefficients of PFASs between the Kuroshio Extension Current line samples and the other location samples collected from July to August 2011.

Kuroshio Extension Current line samples

	PFHxS	PFOS	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA
PFHxS							
PFOS	0.270*						
PFBA	-0.0824*	-0.478*					
PFHxA	0.304*	0.644*	0.116*				
PFOA	0.282*	0.489*	0.251*	0.802**			
PFNA	0.0722*	-0.124*	0.689*	0.557*	0.731*		
PFDA	0.236*	0.428*	0.291*	0.823**	0.914**	0.699*	

**$p<0.05$, **$p<0.01$*

The other location samples

	PFHxS	PFOS	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA
PFHxS							
PFOS	0.369*						
PFBA	0.116*	0.350*					
PFHxA	0.389*	0.501*	0.463*				
PFOA	-0.141*	0.245*	-0.137*	0.272*			
PFNA	-0.218*	0.177*	0.851**	0.352*	-0.0468*		
PFDA	-0.256*	-0.0449*	-0.788**	-0.370*	0.494*	-0.580*	

**$p<0.05$, **$p<0.01$*

Table 3.10. Pearson product moment correlation coefficients of PFASs in water columns from the Japan Trench collected in 2010, 2011 and 2012.

June 2010

	PFBS	PFHxS	PFOS	PFBA	PFHxA	PFOA
PFBS						
PFHxS	-0.129*					
PFOS	-0.217*	0.222*				
PFBA	-0.293*	0.199*	0.713**			
PFHxA	-0.476*	0.199*	-0.125*	0.287*		
PFOA	-0.335*	0.127*	-0.0609*	0.289*	0.623**	

July 2011

	PFBS	PFHxS	PFOS	PFBA	PFHxA	PFOA
PFBS						
PFHxS	0.165*					
PFOS	0.482*	0.185*				
PFBA	0.945**	0.275*	0.583*			
PFHxA	0.685**	0.641**	0.620*	0.756**		
PFOA	0.927**	0.310*	0.589*	0.963**	0.814**	

August 2012

	PFBS	PFHxS	PFOS	PFBA	PFHxA	PFOA
PFBS						
PFHxS	-					
PFOS	-	-0.109*				
PFBA	-	0.135*	-0.528*			
PFHxA	-	0.198*	-0.589*	0.761**		
PFOA	-	0.191*	-0.271*	0.143*	0.134*	

** : p<0.05, ** : p<0.01*

"-" : PFBS was below LOQ in 2012.

引用文献

第 3 章 「東日本大震災による陸域から海洋への PFASs インプットの解析」は

- Miyazawa Y., Yamashita N., Taniyasu S., Yamazaki E., Guo X., Varlamov MS., Miyama T., 2014. Oceanic dispersion simulation of perfluoroalkyl substances in the Western North Pacific associated with the Great East Japan Earthquake of 2011. *Journal of Oceanography*, **70**, 535-547.

および

- Yamzaki E., Yamashita N., Taniyasu S., Miyazawa Y., Gamo T., Ge H., Kannan K., 2015. Emission, dynamics and transport of perfluoroalkyl substances from land to ocean by the Great East Japan Earthquake in 2011. *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 11421-11428.

を元に構成した。

1) Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii Y., Okazawa T., Petrick G., Gamo T., 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol*. **38**, 5522-5528.
2) Wania F, 2007. A global mass balance analysis of the source of perfluorocarboxylic acids in the Arctic Ocean. *Environ. Sci. Technol*. **41**, 4529-4535.
3) Prevedouros K., Cousins I. T., Buck R. C., Korzeniowski S. H., 2006. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol*. **40**, 32-44.
4) Armitage J., MacLeod M., Cousins I. T., 2009. Modeling the global fate and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanoate (PFO) emitted from direct sources using a multispecies mass balance model. *Environ. Sci. Technol*. **43**, 1134-1140.
5) Giesy J. P., Kannan K., 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol*. **35**, 1339-1342.
6) Horii Y., Jiang Q., Hanari N., Lam P. K. S., Yamashita N., Jansing R., Aldous K. M., Mauer M. P., Eadon G. A., Kannan K., 2010. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and naphthalenes in plasma of workers deployed at the World Trade Center after the collapse. *Environ. Sci. Technol.,* **44**, 5188-5194.
7) Tao L., Kannan K., Aldous K. M., Mauer M. P. Eadon, G. A., 2008 Biomonitoring of perfluorochemicals in plasma of New York state personnel responding to the world trade center disaster. *Environ. Sci. Technol.,* **42**, 3472-3478.
8) Johnson R., 2011. Japan’s 2011 Earthquake and Tsunami: Food and Agriculture Implications. *Congressional Research Service Reports*, R41766.
9) Kaneko K., Sumi T., 2011. Environmental pollution by the Great Japan Earthquake, Rippou to Chousa (The House of Councilors, the National Diet of Japan), **317**, 157-166 (in Japanese).

10) National Institute for Environmental Studies. A report of environmental study for the Great Japan Earthquake (in Japanese), http://www.nies.go.jp/shinsai/saigaikenkyu_all.pdf (March 2013).
11) Yamashita N., Taniyasu S., Yamazaki E., Petrick G., Schulz-Bull D., Kannan K., 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. *Organohalogen Compd.*, **73**, 212-215.
12) Taniyasu S., Kannan K., So M. K., Gulkowska A., Sinclair E., Okazawa T., Yamashita N. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatogr. A*, **1093**, 89-97.
13) Taniyasu, S.; Kannan, K.; Yeung, L. W. Y.; Kwok, K. Y.; Lam, P. K. S.; Yamashita, N. Analysis of trifluoroacetic acid and other short-chain perfluorinated acids (C2-C4) in precipitation by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison to patterns of long-chain perfluorinated acids (C5-C18). *Anal. Chim. Acta* 2008, **619**, 221-230.
14) ISO25101. Water quality. Determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) — Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectroscopy; ISO/TC147/SC2/WG56; 2009.
15) JIS K 0450-70-10. Testing methods for perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in industrial water and wastewater; Japan Industrial Standard; 2011.
16) Yamashita, N.; Kannan, K.; Taniyasu, S.; Horii, Y.; Petrick, G.; Gamo, T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar. Pollut. Bull.* 2005, **51**, 658-668.
17) Miyazaki, A.; Yamashita, N.; Kimura, A.; Tao, H. Consequences of the Japanese earthquake 2011 and the Fukushima power plant accident on the Japanese water environment including drinking water. A book chapter of “Water contamination emergencies: managing the threats” Clive, K. eds. RSC publishing, 2013, **345**, 8-21
18) Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Horii, Y.; Kannan, K.; Gamo, T. Environmental contamination by perfluorinated carboxylates and sulfonates following the use of fire-fighting foam in Tomakomai, Japan. *Organohalogen Compd.* 2004, **66**, 4013-4018.
19) Yamashita, N.; Taniyasu, S.; Petrick, G.; Wei, S.; Gamo, T.; Lam, P. K. S.; Kannan, K. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. *Chemosphere* 2008, **70**, 1247-1255.
20) Ministry of the Environment. A report about drifting debris in ocean after the Great East Japan Earthquake (in Japanese), https://www.env.go.jp/press/files/jp/19704.pdf (April 2012).
21) 3M Company. Determination of the Water Solubility of Perfluorobutane Sulfonate, Potassium Salt (PFBS) by the Shake Flask Method. US EPA Docket AR226- 0052, AR 226- 0053 and AR 226-0054.
22) 3M Company. Solubility in Water, Natural seawater, an Aqueous Solution of 3.5% Sodium

chloride, and n-octanol with subsequent calculation of the n-ocatanol:water partition coefficient of PFOS for each of the aqueous matrices. US EPA Docket 226-1030a031.

23) Miyazawa Y., Yamashita N., Taniyasu S., Yamazaki E., Guo X., Varlamov S. M.; Miyama T., 2014. Oceanic dispersion simulation of perfluoroalkyl substances in the Western North Pacific associated with the Great East Japan Earthquake of 2011. *J. Oceanogr.*, **70**, 535-547.

24) Kumamoto Y., Aoyama M., Hamajima Y., Aono T., Kouketsu S., Murata A., Kawano T., 2014. Southward spreading of the Fukushima-derived radiocesium across the Kuroshio Extension in the North Pacific. *SCIENTIFIC REPORTS.*, **4**, 4276; DOI 10.1038/srep04276.

25) Teikoku Databank, Ltd. and Ministry of Economy, Trade and Industry. A report about economy/industry recovery from the Great East Japan Earthquake in 2011 (in Japanese), http://www.meti.go.jp/statistics/toppage/topics/kenkyuShiryo/pdf/h23whole_ver.pdf (March 2012).

26) Ministry of the Environment. A council of water environment (in Japanese), http://www.env.go.jp/council/09water/y095-14/mat05.pdf (December 2010).

27) Ministry of the Environment. Initial risk assessment of environmental chemicals volume 6 (in Japanese), http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf (May 2008).

28) Ministry of Ministry of Economy, Trade and Industry. General chemical substances manufactured or imported volume in FY2010 (in Japanese), http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/H22jisseki-matome-ver2.html (2012 March).

29) Taniyasu S., Yamashita N., Yamazaki E., Petrick G., Kannan K., 2013. The environmental photolysis of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals. *Chemosphere*, **90** (5) 1686-1692.

第 4 章　河川水中ビスフェノール類の分析方法開発と汚染状況の国際比較

4.1 はじめに

ビスフェノールＡ（4,4′-isopropylidenediphenol：BPA）は 2015 年において全世界で年間 500 万トン以上の生産が見込まれており、その需要は過去数十年にわたって着実に増加している[1]。アジア諸国、特に、台湾、韓国、中国および日本が主要な世界の BPA の生産シェアを占めており、BPA はポリカーボネートやエポキシ樹脂を生産する際のモノマーとして使用されている。日用品中の様々な用途に BPA が使用されているため、ヒトへの暴露が懸念されており、今日まで様々な報告例がある[2)-5)]。環境試料では、土壌堆積物、室内塵、表層水および飲用水中の汚染が報告されている[5)-12)]。また、ヒトへ健康リスクに関する報告[13)-15)]から、BPA は「潜在的内分泌かく乱物質」であることが示されている。この「潜在的内分泌かく乱物質」とは、健全な生物個体やその子孫、あるいは集団（またはその一部）に内分泌かく乱を導くと予想される性質を持つ外因性化学物質または混合物と定義されている[16)]。

このような BPA のヒトへの暴露による健康リスクへの懸念から、BPA の日用品への使用の段階的廃止が各国で公表されている。例えば、カナダや EU では、哺乳瓶や乳幼児向けの食器類等の製品について BPA の使用を禁止しており[17)]、日本でも感熱紙の顕色剤用途としての BPA について、代替物質への転換を 2000 年頃までに終わらせている[18)]。

BPA の代替物質には、ビスフェノール S（4,4′-sulfonyldiphenol : BPS）やビスフェノール F（BPF: bis(4-hydroxyphenyl)methane）が主に使用されていることが報告されており[12), 17), 19)-23)]、実際にヒトの尿[19), 23)]、食料品[22)]や室内ダスト[20)]、下水汚泥[12)]、底質[21)]等の環境試料から検出されている。また、最近の報告では、BPS や BPF にも BPA と同様にホルモン活性があり、内分泌かく乱作用を有することが報告されている[24)]。

一方、環境表層水中 BPA の汚染状況の報告例は、BPA と同様の毒性プロファイルを示す、テトラクロロビスフェノール A（TCBPA）をはじめとするハロゲン化ビスフェノール A 類や、テトラメチルビスフェノール A（TMBPA）のような BPA 関連物質とともに報告されていることがある[25)-30)]。United States Geological Survey（アメリカ地質調査所）による環境モニタリングの報告によると、水圏における BPA 濃度は一般的に 1 µg/L 未満であると報告されている[13)]。その他に、1999 年から 2000 年にアメリカで採取された 85 の河川水試料のうち、41%の試料で BPA が検出され、最大 12 µg/L（中央値 0.14 µg/L）であった[31)]。また、2000 年では 47 の地下水試料のうち、29.8%の試料で BPA が検出され、濃度は 1.06 ～2.55 µg/L（平均 1.78 µg/L）であることが報告されている[32)]。しかしながら、BPS や BPF をはじめとする BPA の代替物質の環境表層水中汚染状況の報告は非常に限られており、特に世界的にも生産量の多い、アジア諸国に関する調査は少ない。

本章では、BPA およびその代替物質として使用されているとの報告[21)-33)]がある 7 種類のビスフェノール類（BPs）の河川水および沿岸海水中濃度を分析する方法を開発し、日本・

中国・韓国・インドで採取した環境試料に適用した。

4.2 河川水中 BPs の分析方法開発

4.2.1 使用した試薬

本検討で使用した BPA（Cat. No.: 025-13541）、BPS（Cat. No.: 191-12172）、BPAF（Cat. No.: 023-09512）、BPAP（Cat. No.: 022-11091）、BPB（Cat. No.: 326-87571）、BPF（Cat. No.: 130-11301）、BPZ（Cat. No.: 028-11071）、残留農薬・PCB 試験用メタノール（Cat. No.: 132-14161）、酢酸（Cat. No.: 017-00256）は和光純薬工業製を用いた。BPP（Cat. No.: 450472-25G）は Sigma-Aldrich 製、$^{13}C_2$-BPA は（Cat. No.: 584-70761）Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製を用いた。超純水はミリポア製超純水装置 Milli-Q® Gradient で精製した。SPE カートリッジは Waters 社製 Oasis®HLB カートリッジ（6 cm^3, 200 mg, 30 µm）である。

4.2.2 機器分析方法の検討

Figure 2.3.1 に本研究で測定対象とした 8 種類の BPs の化学構造を示す。
いずれも工業製品や一般消費者製品に使用されているとの報告がある [21), 33)]化合物である。

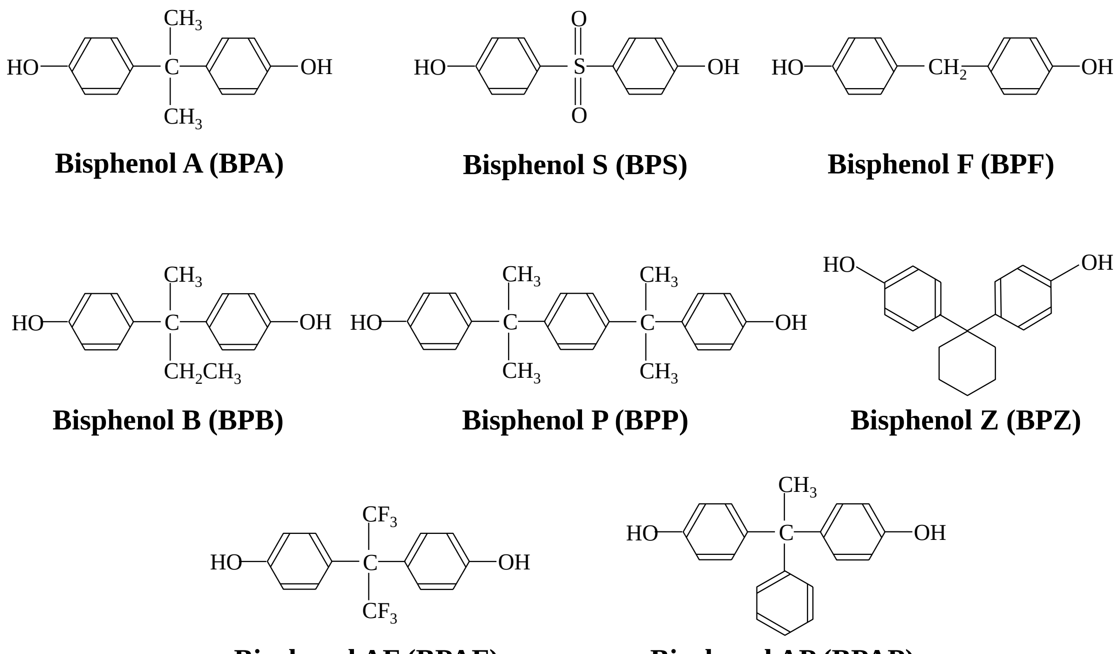


Figure 4.1 Chemical structures of bisphenols (BPs) have been investigated in this research (acronym in parenthesis).

分析は、PFASs と同じく、固相抽出（SPE）+高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（HPLC-MS/MS）で行った。

HPLC-MS/MS の条件には同じく 8 種類の BPs の一斉分析を行った、Liao らの報告[21)]を参考に、Table 4.1 に示す HPLC の条件および Table 4.2 に示す MS/MS の条件で検討を行った。

HPLC 部には Agilent 製 HP1100 シリーズの高速液体クロマトグラフを、MS 部には Micromass 社製の Quattro Ultima Pt Mass Spectrometer を用いた。HPLC 部のガードカラムには、Zorbax XDB-C8 カラム（2.1 mm i.d.×12.5 mm, 5 µm: Agilent Technologies）、分離カラムには、Betasil C18 カラム（2.1 mm i.d.×50 mm length, 5 µm: Thermo Scientific）を用いた。移動相は、Milli-Q®水（Table 4.1, Solvent A）とメタノール（Table 4.1, Solvent B）を用い、初期状態はメタノール 50%、流量は 0.3 mL/min とした。グラジエント条件は、測定開始 8 分までメタノール 50%を保持し、13 分後にメタノール 99%まで上げた後、17 分まで保持し、25 分までにメタノール 15%まで上げて測定を行った。

Table 4.1 HPLC parameter for BPs analysis.

HPLC parameters			
Instrument	HP1100 series liquid chromatography, Agilent technologies		
Main column	Betasil C18 column (2.1 mm i.d.×50 mm length, 5µm), Thermo Scientific		
Guard column	Zorbax XDB-C8,（2.1 mm i.d. x 12.5 mm, 5µm）, Agilent Technologies		
Solvent A	Milli-Q® water		
Solvent B	Methanol		
Injection volume（µL）	10		
Flow rate（mL/min）	0.300		
Oven temperature（ºC）	30		
Total run time（min）	25		
LC pump gradient timetable	Time（min）	Solvent A %	Solvent B %
	5.00	50	50
	8.00	50	50
	13.00	1	99
	17.00	1	99
	25.00	85	15

MS/MS の測定条件は、特定のプロダクトイオンのみを選択的に測定する、マルチプルリアクションモニタリング（MRM）分析について検討を行った。10 ng/mL の各単一標準溶液を充填したマイクロシリンジをインフュージョンポンプ（kd Scientific 製 モデル 100）に設置し、一定の流速で MS 部に注入し、検討を行った。イオン化法はエレクトロスプレーイオン化陰イオン法（Electron spray ionization negative: ESI$^-$）を選定した。ESI$^-$を用いてプレカーサーイオンの測定質量数やキャピラリー電圧およびコーン電圧等の条件を決定した。

その後、プロダクトイオンスペクトルをモニターし、コリジョンエネルギーやプロダクトイオン測定質量数等の条件を検討した。

検討の結果、決定した MS/MS の条件を Table 4.2 に示す。測定対象化合物のプリカーサーイオンおよびプロダクトイオンスペクトラムを Figure 4.3 から Figure 4.11 に示す。また、Table 4.3 に最終的に決定した MRM 測定条件および定量限界、検出限界を示す。

Table 4.2 MS/MS parameters for BPs analysis.

MS/MS parameters	
Instrument	Quattro Ultima Pt, Micromass
Polarity	ES$^-$
Capillary voltage　（kV）	1.00
Source temperature　（ºC）	120
Desolvation temperature　（ºC）	400
Cone gas flow　（L/h）	60
Desolvation gas flow　（L/h）	650

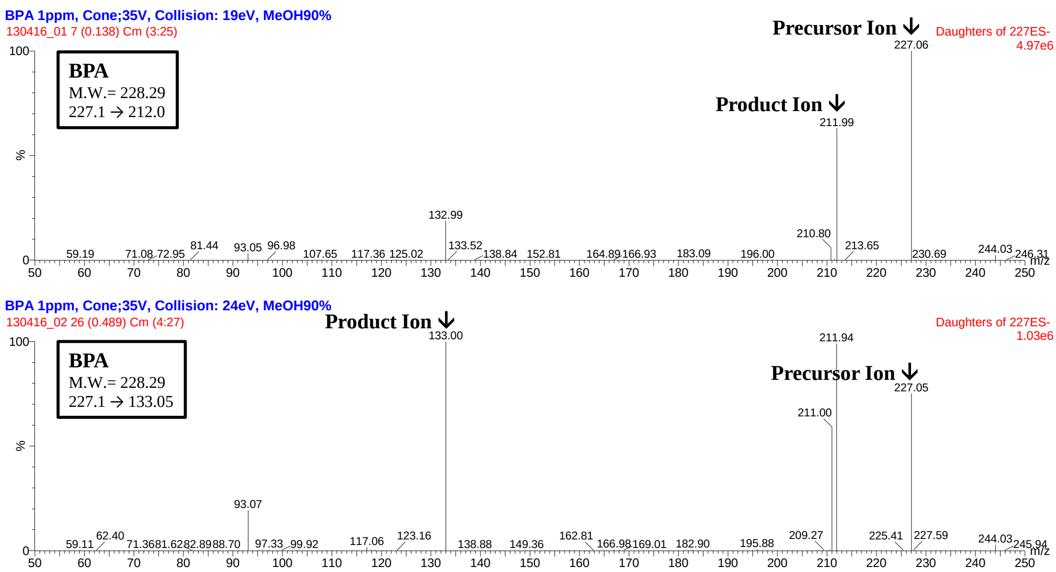


Figure 4.3 Product ion spectra of BPA.

Figure 4.4 Product ion spectra of BPS.

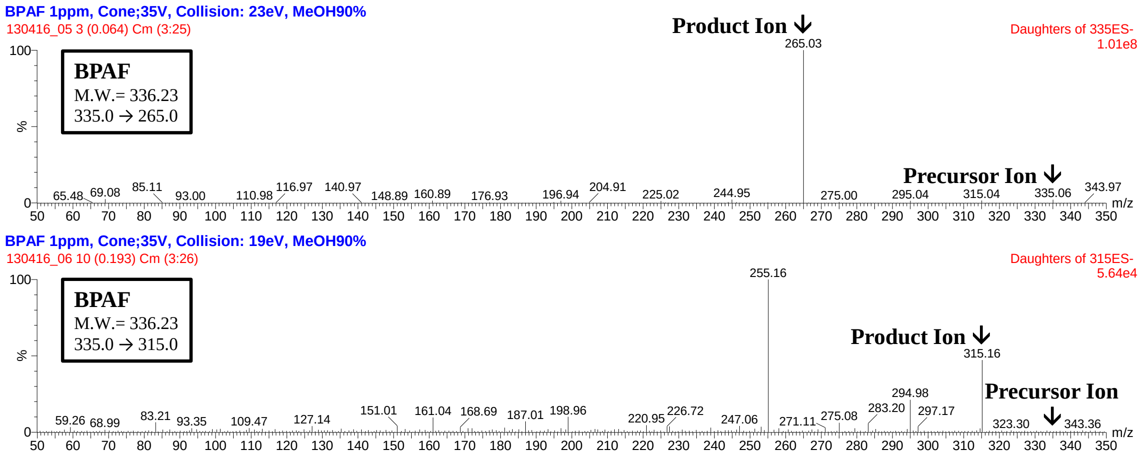
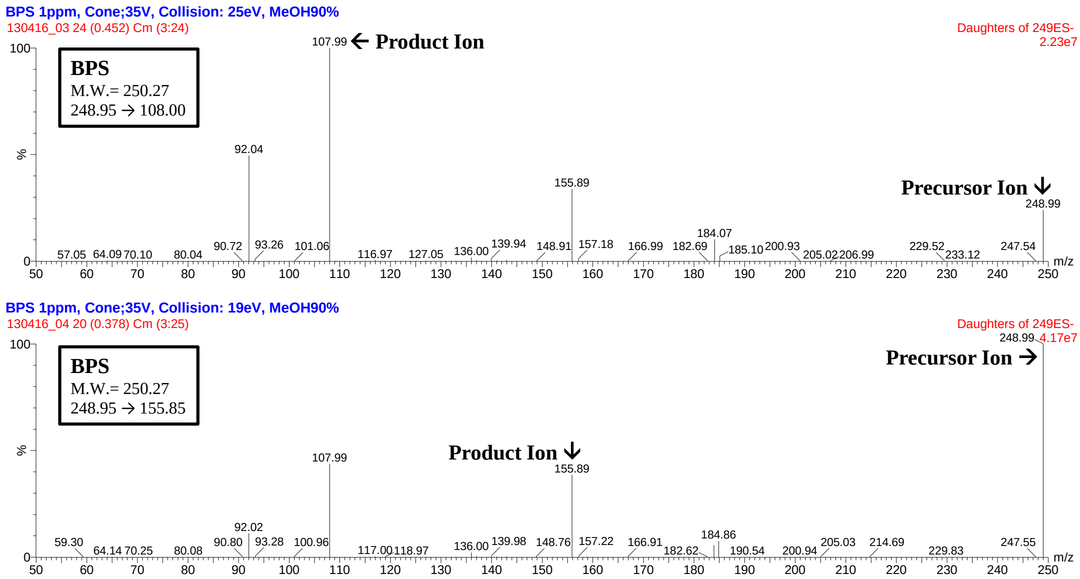


Figure 4.5 Product ion spectra of BPAF.



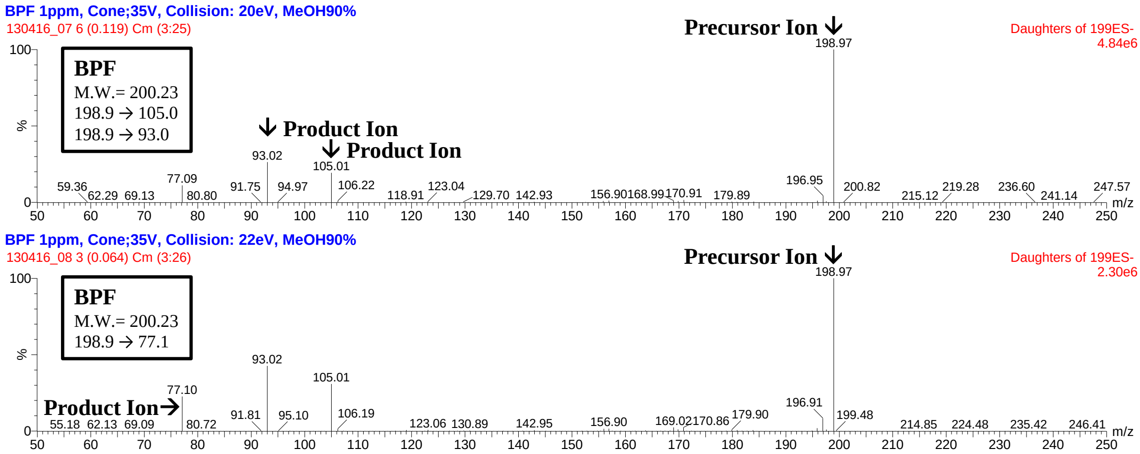


Figure4.6 Product ion spectra of BPF.

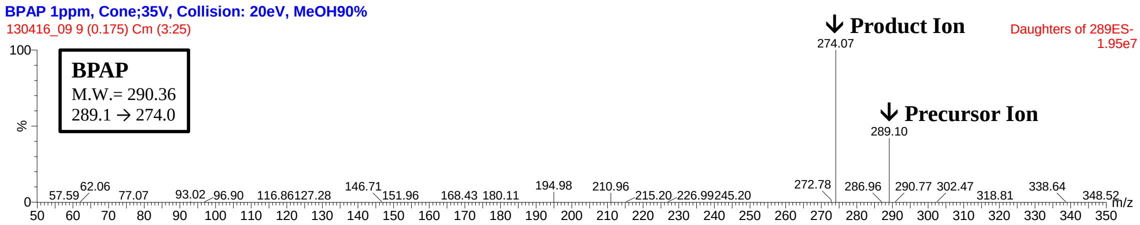


Figure 4.7 Product ion spectra of BPAP.

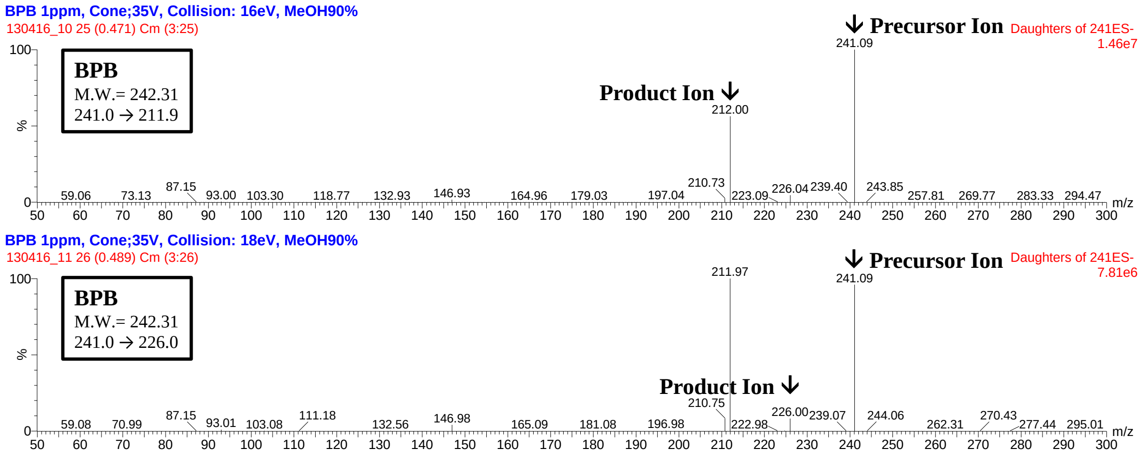


Figure 4.8 Product ion spectra of BPB.

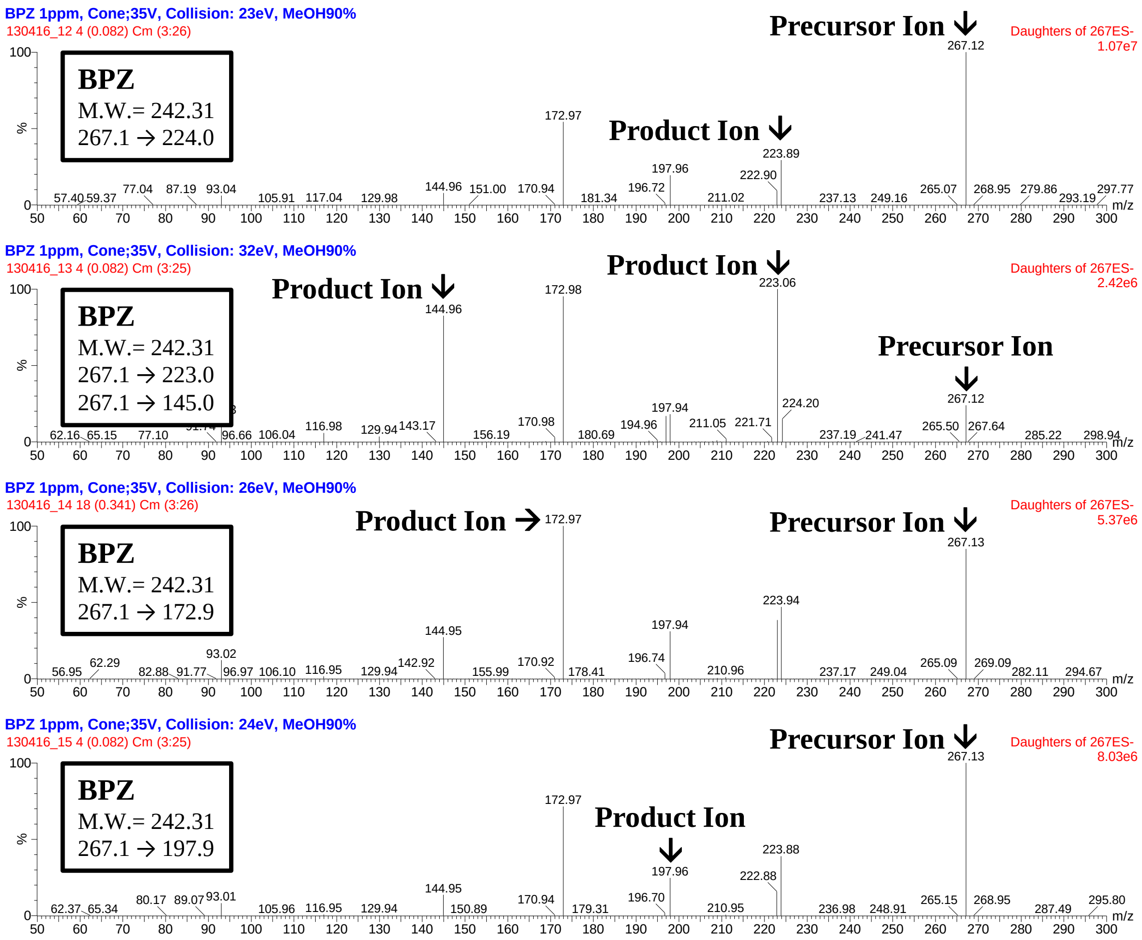


Figure 4.9 Product ion spectra of BPZ.

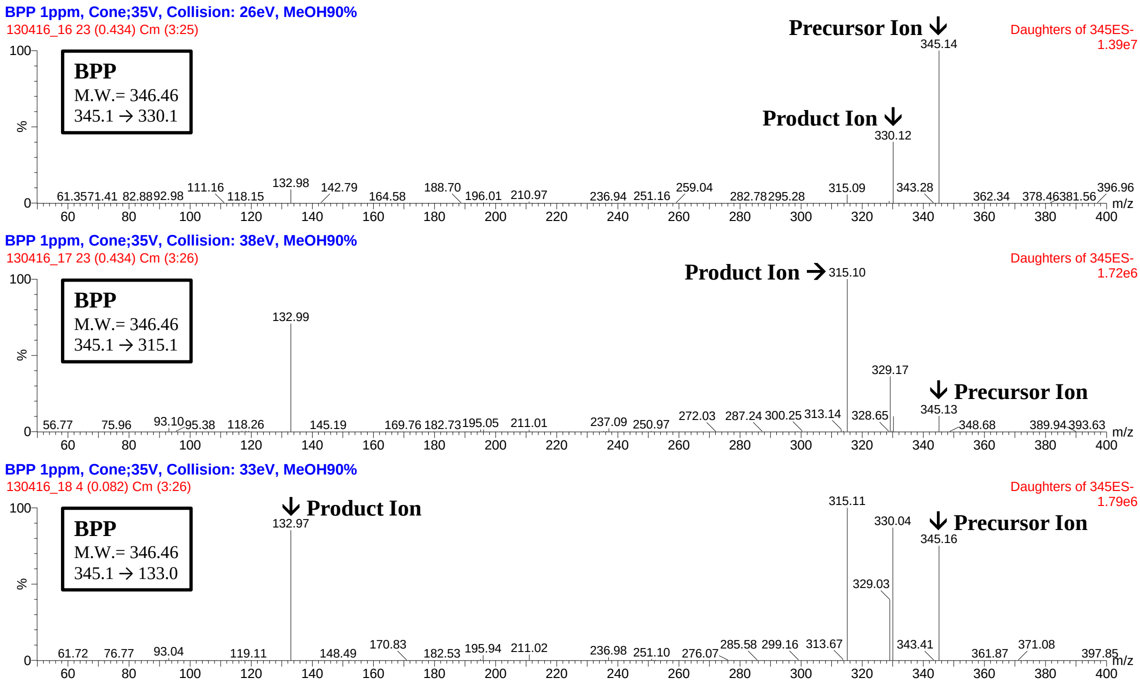


Figure 4.10 Product ion spectra of BPP.

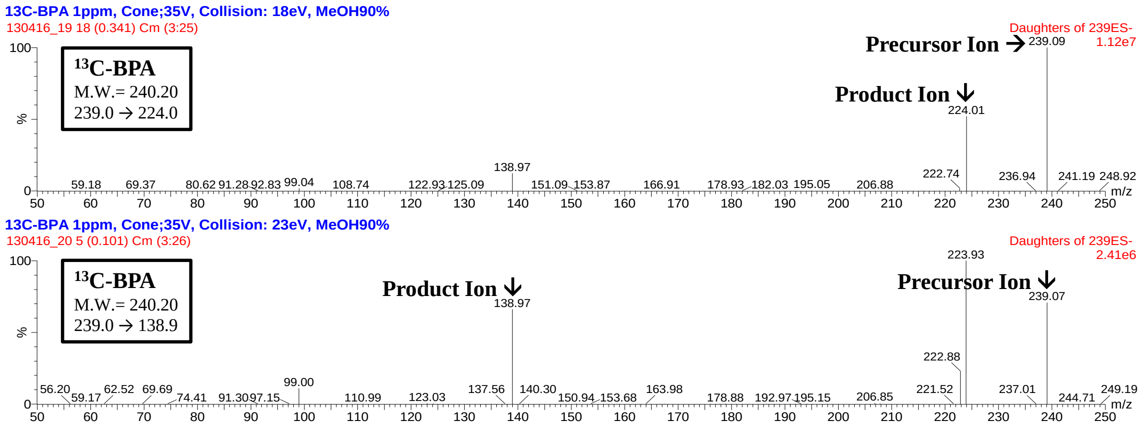


Figure4.11 Product ion spectra of ^{13}C-BPA.

Table 4.3 Summary of MRM transition optimized for analysis of eight bisphenols, instrumental quantification limit and instrumental detection limit.

Analyte	MRM transition [m/z]	Cone voltage（V）	Collision energy（eV）	Instrumental quantification limit（pg/mL）	Instrumental detection limit（pg/mL）
BPA	227.10 → 212.00	35	19	2	0.2
BPA	227.10 → 133.05	35	24	10	0.1
BPS	248.95 → 155.85	35	19	2	1.7
BPS	248.95 → 108.00	35	25	2	1.9
BPAF	335.00 → 315.00	35	19	2	0.7
BPAF	335.00 → 265.00	35	23	2	5.8
BPF	198.90 → 93.00	35	20	50	0.05
BPF	198.90 → 105.00	35	20	10	0.2
BPF	198.90 → 77.10	35	22	50	0.1
BPAP	289.10 → 274.00	35	20	2	3.5
BPB	241.00 → 226.00	35	18	50	0.1
BPB	241.00 → 211.90	35	16	2	1.2
BPZ	267.10 → 224.00	35	23	10	0.7
BPZ	267.10 → 223.00	35	32	2	0.6
BPZ	267.10 → 197.90	35	24	10	0.4
BPZ	267.10 → 172.90	35	26	10	0.5
BPZ	267.10 → 145.00	35	32	10	0.2
BPP	345.10 → 330.10	35	26	2	1.2
BPP	345.10 → 315.10	35	38	10	0.6
BPP	345.10 → 133.00	35	33	10	0.5
^{13}C-BPA	239.00 → 224.00	35	18	50	7.6
^{13}C-BPA	239.00 → 138.90	35	23	50	1.2

4.2.3 試料前処理ための固相抽出法の検討

次に河川水試料の前処理のために、固相抽出法の検討を行った。

固相抽出カートリッジには、親油基および親水基を併せ持つポリマーベースの逆相で、様々な化合物に適用することができる Hydrophilic-Lipophilic Balanced reversed-phase sorbent（HLB）カートリッジを選定した。抽出方法は、HLB の汎用抽出法を基本に、細かいパラメータの検討を行った。

＜試料の pH＞

まず、固相抽出する試料の pH 条件の検討を行った。方法は、100 mL と 250 mL の Milli-Q®水にそれぞれ 1 ng の Native BPs 混合標準品とサロゲート物質として $^{13}C_{12}$-BPA ラベル化標準品を加えた試料、および pH3 に調整した 100 mL と 250 mL の Milli-Q®水に同様に BPs 混合標準品を加えた試料について、回収試験を行った。抽出方法を Figure 4.12 に示す。抽出液は窒素気流下で 1 mL までに濃縮した後、LC-MS/MS で分析を行った。

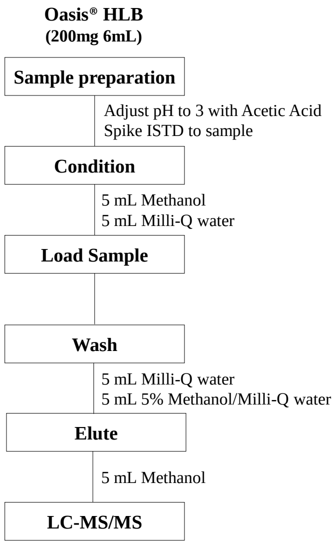


Figure 4.12 Sample extraction procedure for eight bisphenols to test pH adjustment for testing pH effect.

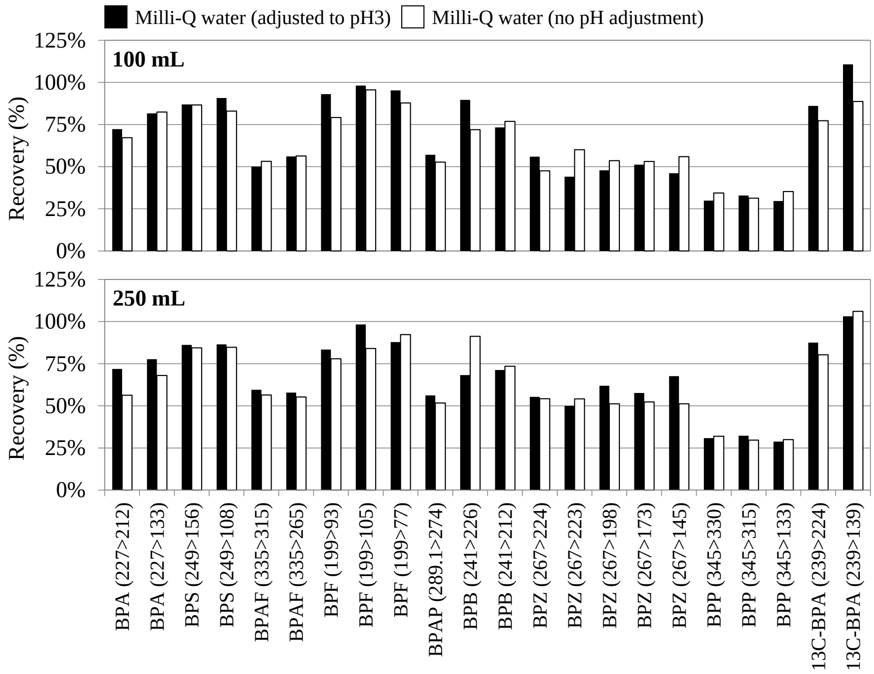


Figure 4.13 Results of Milli-Q® water recovery between pH3 and no adjustment. Upper: 100 mL Milli-Q® water, lower: 250 mL Milli-Q® water.

Figure 4.13 に pH3 に調整した Milli-Q®水および pH 未調整の Milli-Q®水 100 mL（上段）および 250 mL（下段）の回収率を示す。BPA については、pH3 に調整した方が 250 mL で 10～16%, 100 mL で 5%程度の改善がみられたが、その他の化合物については顕著な差は見られなかった。BPAF、BPAP、BPZ ではいずれの場合も 50%程度の回収率しか得られず、BPP については 25%程度であった。これらの結果から、pH3 に調整することで BPA においては回収率に若干の改善が見られたため、試料を pH3 に調整し、固相抽出を行うこととした。

＜固相抽出カートリッジへの試料通液量＞

検討は 100 mL、200 mL、250 mL、300 mL の東京湾沿岸海水を用いて行った。固相抽出は Figure 4.12 と同様の方法で行い、抽出液を窒素気流下で 1 mL までに濃縮した後、LC-MS/MS で分析を行った。Figure 4.14 に 100 mL、200 mL、250 mL、300 mL の東京湾沿岸海水を用いて抽出した場合の BPA、BPS、BPF 濃度および試料に添加したサロゲート物質の $^{13}C_{12}$-BPA の回収率を示す。

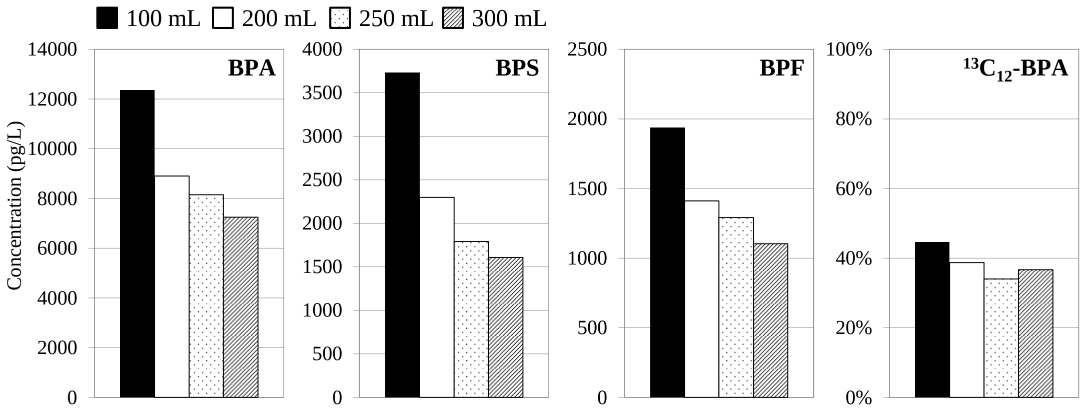


Figure 4.14 Difference of BPA, BPS and BPF concentration and $^{13}C_{12}$-BPA recovery in coastal seawater collected from Tokyo Bay between 100 mL, 200 mL, 250 mL and 300 mL of extraction volume.

分析した 8 種類のビスフェノール類のうち、東京湾沿岸海水からは BPA、BPS、BPF の 3 種類が検出され、それ以外のビスフェノール類は不検出であった。Figure 4.14 の結果から、固相抽出カートリッジへの試料通液量が 100 mL の場合、BPA、BPS、BPF いずれの化合物についても最も高濃度に検出され、試料通液量が多くなるほど濃度が低くなる傾向が見られた。しかしながら、$^{13}C_{12}$-BPA の回収率は 100 mL、200 mL、250 mL、300 mL のいずれにおいても 34～45%と同程度の回収率であった固相充填材の保持キャパシティの影響よりも、試料通液量が多くなるほど（抽出液中に共存するイオンが多くなるほど）、HPLC-MS/MS 分析時に抽出液中に含まれる夾雑物質によって、試料のイオン化を抑制する（イオンサプレッ

ション）現象が影響し、濃度が低く検出されたと考えられた。このことから、試料通液量は、100 mL よりも少ない量が望ましいと考え、イオンサプレッションを低減するために、抽出試料の Milli-Q®水による希釈を検討した。

前述と同じく東京湾沿岸海水を用いて、試料 20 mL に対し Milli-Q®水 80 mL を加え、全量を 100 mL とした場合（希釈倍率：5 倍）と試料 20 mL に対し Milli-Q®水 230 mL を加え、全量を 250 mL とした場合（希釈倍率：12.5 倍）の試料を用意し、それぞれに 1 ng の Native BPs 混合標準品とサロゲート物質として ^{13}C-BPA ラベル化標準品を加え、添加回収試験を行った。

Figure 4.15 に添加回収率の結果を示す。

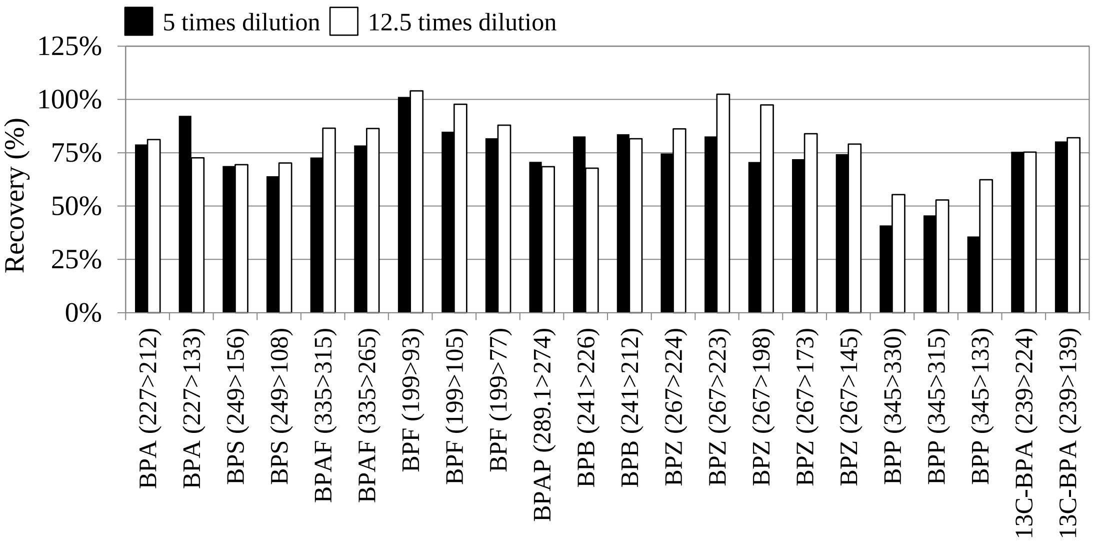


Figure 4.15 Recovery rates of spiked material obtained for 5 times dilution samples and 12.5 times dilution samples, collected in Tokyo Bay.

Figure 4.15 の結果から、BPS、BPAP、BPP を除いた化合物について 75%程度またはそれ以上の回収率を得ることができた。特に、BPP については 5 倍希釈よりも 12.5 倍希釈の方が 7～26%、BPZ については 5～26%改善していることから、希釈倍率を大きくすることによりイオンサプレッションが低減できたことが考えられた。ただし、試料希釈においても BPS、BPAP、BPP については十分な回収率を得ることができなかった。そこで、固相抽出工程後に行う濃縮工程に着目した。この工程では抽出液量 5 mL から窒素によって 1 mL まで溶媒を吹き飛ばすが、抽出液の入った遠沈管を 2 時間強、窒素気流下に置くことになり、この間に BPs が分解してしまうことを懸念した。そこで、窒素気流下の濃縮工程の有無によって回収率が異なるかどうか検討を行った。

＜固相抽出後の濃縮工程の有無における添加回収率の比較＞

前述の検討結果から、東京湾沿岸海水を 20 mL に対し Milli-Q®水 230 mL を加え、全量を 250 mL とした試料（希釈倍率：12.5 倍）の添加回収率が良好であったが、試料 20 mL に対し Milli-Q®水 80 mL を加え、全量を 100 mL とした試料（希釈倍率：5 倍）も念のため、検討した。Figure 4.16 に示す工程を用いた場合とそこから窒素気流下で 1 mL まで濃縮する工程を除いた場合で、それぞれの添加回収率の比較を行った。

Figure 4.2.15 に添加回収率の結果を示す。

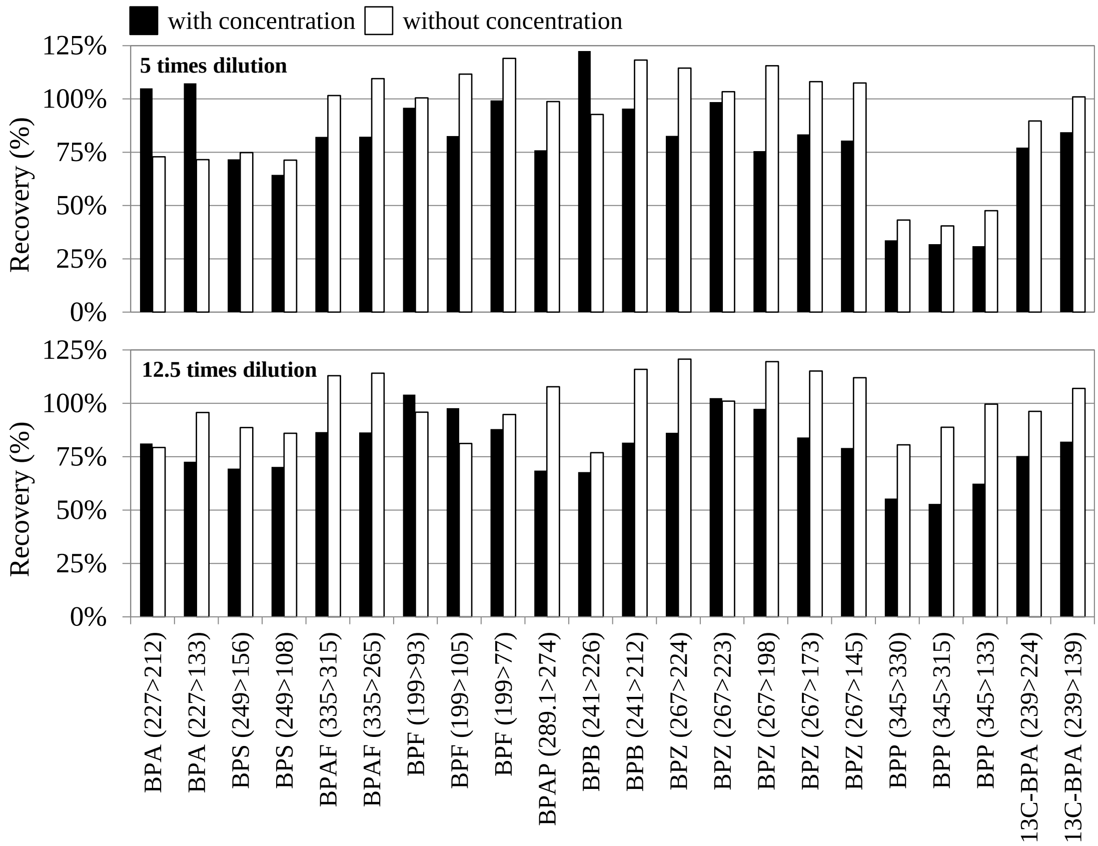


Figure 4.16 Recovery rates of matrix spiked, with and without N_2 purge concentration using 5 times dilution and 12.5 times dilution of coastal seawater collected from Tokyo Bay.

Figure 4.16 の結果から、5 倍希釈の試料で濃縮工程無しの場合、濃縮工程有りと比較して BPA で 32～35%回収率が低下し、それ以外の化合物では若干回収率の改善が見られたが、十分な回収率を得ることができなかった。それに対し、12.5 倍希釈の試料で濃縮工程無しの場合、濃縮有りの場合と比較して回収率が BPS で 16～23%、BPAP で 39%、BPP で 26～38%改善していることが分かった。以上のことから、全ての分析対象化合物について、77～121%と十分な添加回収率を得られる条件が確定された。

Figure 4.17 に開発した分析方法をまとめて示す。

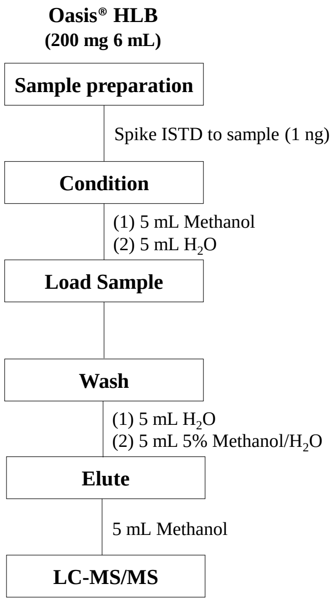


Figure 4.17 Analytical method established for determination of eight bisphenols in river and seawater.

4.3 BPs による河川汚染状況の国際比較（日本・中国・韓国・インド）

前節で紹介した、8 種類の BPs についての河川中濃度の分析方法を用いて、日本・中国・韓国・インドの河川水中 BPs 濃度を測定し、得られたデータの国際比較を行った。

4.3.1 試料および実験方法

＜試料＞

試料は、2013 年 10 月～2014 年 3 月に日本・中国・韓国・インドの河川で採取された。日本は東京都の主要河川の江戸川、荒川、多摩川の 3 河川、中国は珠江、西江の 2 河川、韓国は Han 河、Nakdong 河、Yeonsang 河の 3 河川、インドは Cooum 河、Adyar 河、Korttalaiyar 河の 3 河川でそれぞれ上流、中流もしくは下流で採取された。また、河川以外に日本では東京湾、インドでは Puzhal 湖、Buckingham 運河にて水試料を採取した。試料の採取には 250 mL 褐色ガラス瓶を用い、使用前にマッフル炉で 300℃、12 時間焼き出しを行った。

試料は分析まで冷凍庫（-30℃）に保存した。Figure 4.18 にそれぞれのサンプリング地点を示す。また、章末の Table 4.5 に緯度経度等の詳細な情報を示した。

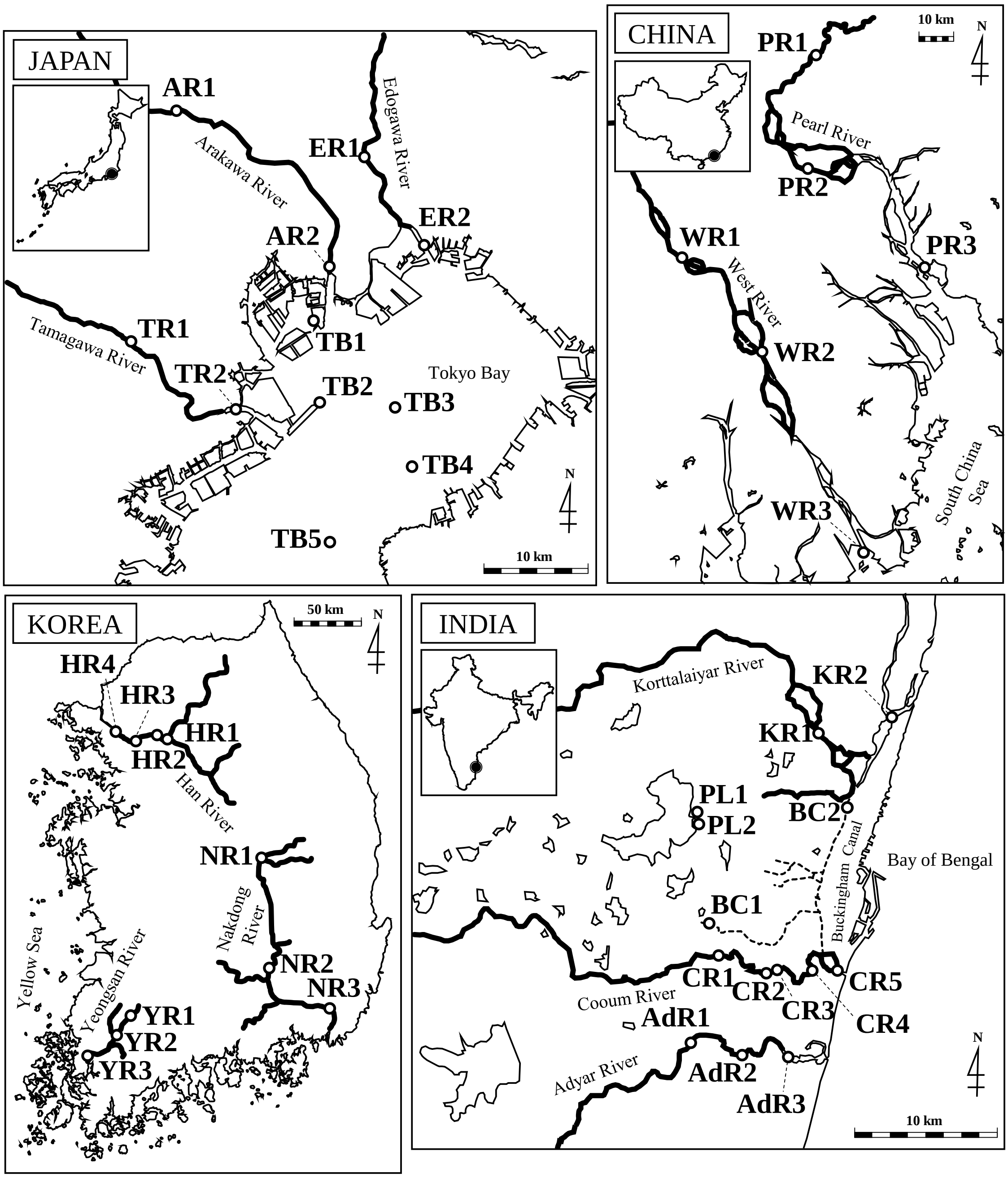


Figure 4.18 Sampling locations of Japan (Tokyo), India (Chennai), Korea and China (Guangdong)

＜実験方法＞

試料の抽出方法は前節の検討で開発した抽出法（Figure 4.17）を用いた。

実際の河川水分析の品質精度管理として、固相抽出工程の前にサロゲート物質として、100 ppb ^{13}C-BPA ラベル化標準品 50 µL を添加することで固相抽出の回収率を確認した。また、抽出工程で操作ブランク試料および試験添加回収試料を抽出セットごとに 1 つずつ準備し、

分析の品質精度管理を行った。試験添加回収試料は 100 ppb BPs 混合標準品 50 µL 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った。

4.3.2 結果および考察

Table 4.4 に操作ブランク、試験添加回収、試料添加回収試験の結果を示す。

Table 4.4 Procedural blank values [ng/L], procedural and matrix spike recoveries [%] for individual BPs in river water samples. n.d. indicates not detected (LOQ in parenthesis).

		Procedural Blank (ng/L)	**Procedural Recovery (%)**		**Matrix-Spike Recovery (%)**	
		Milli-Q® water	Milli-Q® water		River water	
		n= 5	n= 7		n= 4	
Analyte	MRM transition	Mean	Mean	S.D.	Mean	S.D.
BPA	227.1 → 212.0	n.d. (< 2)	90	13	95	13
BPA	227.1 → 133.05	n.d. (< 2)	98	19	88	20
BPS	248.95 → 155.85	n.d. (< 2)	96	13	90	5
BPS	248.95 → 108.00	n.d. (< 2)	95	11	90	5
BPAF	335.0 → 315.0	n.d. (< 10)	94	13	91	9
BPAF	335.0 → 265.0	n.d. (< 2)	95	13	92	8
BPF	198.9 → 93.0	n.d. (< 50)	104	9	111	2
BPF	198.9 → 105.0	n.d. (< 10)	109	10	107	12
BPF	198.9 → 77.1	n.d. (< 50)	97	9	105	16
BPAP	289.1 → 274.0	n.d. (< 2)	78	10	75	7
BPB	241.0 → 226.0	n.d. (< 50)	101	7	108	22
BPB	241.0 → 211.9	n.d. (< 2)	103	10	89	7
BPZ	267.1 → 224.0	n.d. (< 10)	86	8	73	5
BPZ	267.1 → 223.0	n.d. (< 2)	85	10	80	5
BPZ	267.1 → 197.9	n.d. (< 10)	87	10	78	4
BPZ	267.1 → 172.9	n.d. (< 10)	86	10	78	9
BPZ	267.1 → 145.0	n.d. (< 10)	87	9	79	4
BPP	345.1 → 330.1	n.d. (< 10)	63	9	43	9
BPP	345.1 → 315.1	n.d. (< 10)	67	12	40	12
BPP	345.1 → 133.0	n.d. (< 10)	72	12	54	14

^{13}C-BPA	239.0 → 224.0	n.d. (< 50)	100	5	98	10
^{13}C-BPA	239.0 → 138.9	n.d. (< 50)	99	10	105	2

n=5 の全てにおいて、ブランクは検出限界以下を示した。また、Procedural Recovery および Matrix Recovery においても BPP の一部のモニターイオンを除き、すべての化合物で 72～109%および 79～111%と良好な回収率を得ることができた。

Figure 4.5 に日本・中国・韓国・インドで採取された上流・中流・下流域の河川水中 BPs 濃度を比較したグラフを示す。図中の青い破線は定量限界を示す。検出された化合物は、すべての国の河川水において BPA、BPS、BPF のみであり、それ以外の BPAF、BPP、BPB、BPZ、BPAP は検出されなかった。

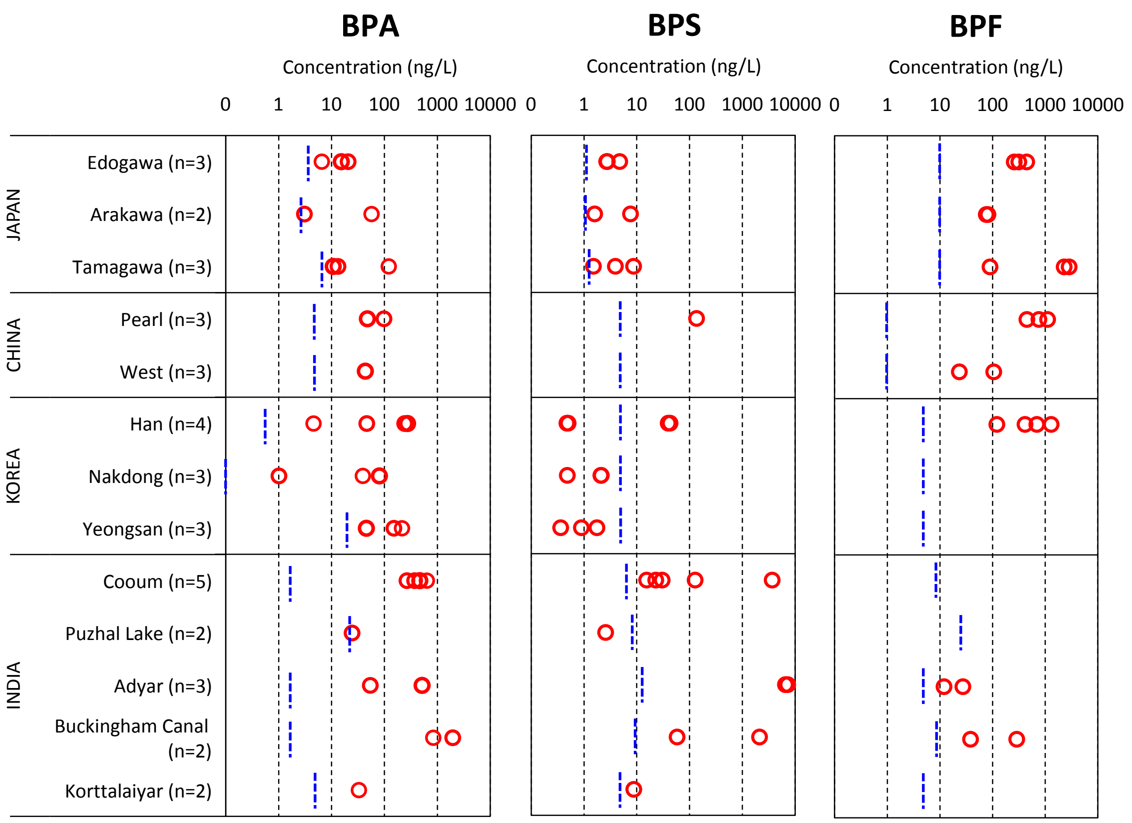


Figure 4.5 Concentrations of BPA, BPS and BPF (ng/L) in surface waters collected from rivers in Japan, China, Korea, and India. Dashed blue line indicates LOQ.

BPA が最も高く検出されたのがインドで、次いで韓国＞日本≈中国の順となり、BPS でもインドが最も高く検出され、次いで中国＞韓国＞日本の順となり、BPF は日本で最も高く、次の中国・韓国で同程度であり、最も低かったのはインドであった。結果から、インドのよ

うな途上国においては BPA、BPS の濃度が高く、逆に先進国では BPF の濃度が高い傾向が見られた。

日本における江戸川と荒川の BPA 濃度は、環境省の調査[34]による結果（江戸川で 20 ng/L、荒川で 53～69 ng/L）であり、新規に開発した分析法の結果と環境省の調査による結果が同程度であった。また Figure 4.5 より、日本における BPF 濃度は各国と比較しても有意に高く、多摩川中流では 2846 ng/L が検出された。BPA 代替物の国内環境水中汚染が BPF に特化していることを初めて明らかにすることができたが、現時点ではその原因は特定できていない。BPF の使用用途として、日本では、護岸工事で使用されている接着剤の原料や[35]、水道管の粉体塗料として水道鋳鉄管内面コーティングに使用されている[33]との報告があることから、これらからの河川への汚染の可能性は考えられる。

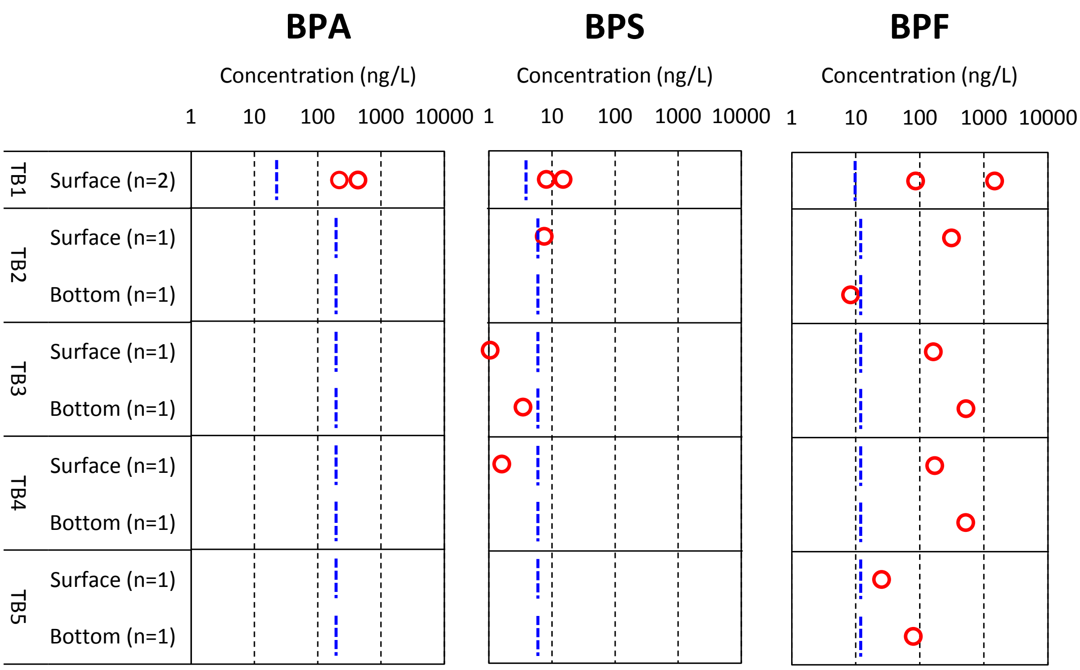


Figure 4.6. Concentrations of BPA, BPS and BPF (ng/L) in surface and bottom seawater collected from Tokyo bay in Japan. Dashed blue line indicates LOQ.

Figure 4.6 に東京湾の表層および深層海水中の BPs 濃度を示す。BPA では最も沿岸の地点である TB1 のみ検出され、他の地点では不検出であった。BPS でも BPA と同様、沿岸の試料でのみ検出された。これらに対し、BPF では沿岸側の TB2 を除いた他の地点で表層よりも深層の方で高く検出された。先行研究では BPF の底質中で高濃度に検出された報告があり[21]、底質中への高濃度残留が伺われた。

次に、測定した日本の 3 つの河川からの東京湾への BPs 流入量、フラックスの推算を行った。国土交通省国土技術政策総合研究所の報告[36]によると江戸川、荒川、多摩川それぞ

れの年間平均流量はそれぞれ、3.23×10^9 m^3/year、1.16×10^9 m^3/year、1.72×10^9 m^3/year である。よって、それぞれの各化合物のフラックスは荒川で BPA: 66 kg/year、BPS: 9 kg/year、BPF: 88 kg/year、江戸川で BPA: 9 kg/year、BPS: 9 kg/year、BPF: 1437 kg/year、多摩川で BPA: 207 kg/year、BPS: 15 kg/year、BPF: 3947 kg/year と推算することができ、3 河川の合計は BPA: 322 kg/year、BPS: 33 kg/year、BPF: 5467 kg/year と推算された。BPA の国内生産量推計は、2013 年に 430,625 トンと報告されており [37]、河川からの東京湾への流入量はこの値のわずか 0.01%に過ぎなかった。製品評価技術基盤機構の報告によると、BPA の 96.8%はプラスチック可塑剤、容器、一般消費財に使用されており、河川への直接排出割合はわずかであると考えられる。その一方で、BPF は排水管表面コーティング [33]や護岸工事用の接着剤等に使用されているとの報告 [35]もある。

Figure 4.7 に東京湾海水中の BPs 濃度を示す。ここで検出された BPA 濃度は 2005 年の測定濃度よりも有意に低く、BPA の生産使用量の減少を反映していると考えられるが、それぞれの濃度は検出限界に近いため、十分な濃度で検出された BPF に限定して、考察を試みた。

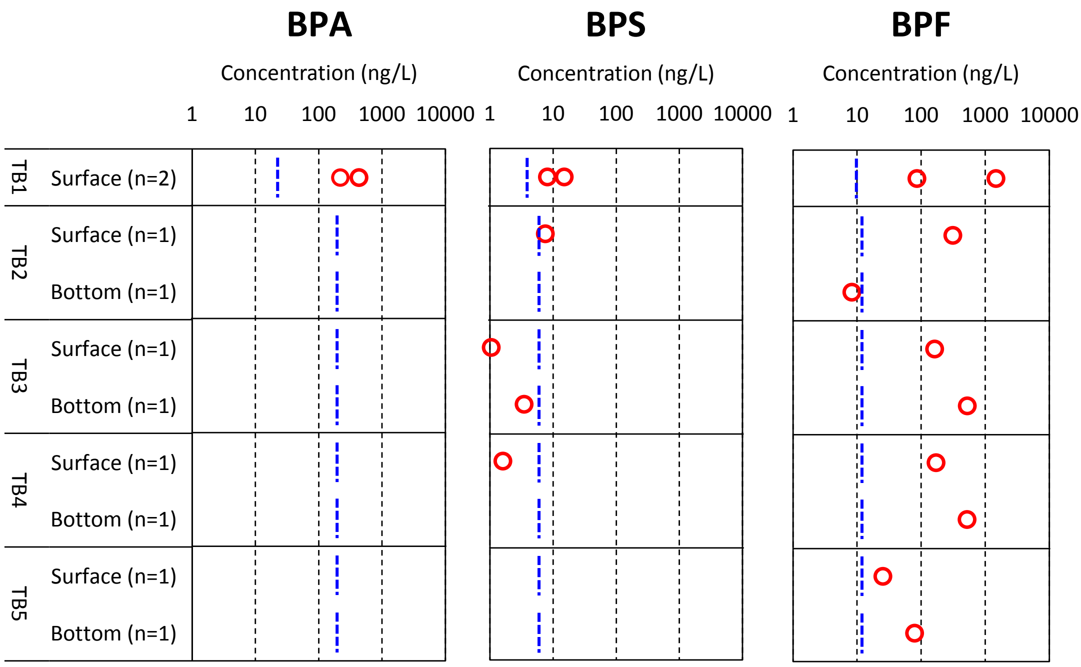


Figure 4.7. Concentrations of BPA, BPS and BPF (ng/L) in surface and bottom seawater collected from Tokyo bay in Japan

東京湾中央部である TB5 の濃度を東京湾全体の平均濃度と仮定すると、東京湾内湾の容積は 15 km^3 である [38]ことから、海水中の BPF 残留量は 0.38〜1.2 トンと推算することができ、3 河川からの流入量よりも 4.5〜14 倍低い値となった。

一方で、BPs は沿岸環境ではほとんどが底質に残留していると考えられるため、東京湾

表層底質 30 cm に残留する BPF 量を前述のインベントリ（5467 kg/year）をもとに算出したところ、1.6 トンとなった。結果として 3 河川から東京湾に流入する BPF の 46～48%が毎年消えており、これは BPF の高い生物分解性[39)]が原因の一つと考えられた。

章末の Table 4.6 に各国の BPs 濃度数値データを示す。

4.4 まとめ

本研究で明らかになったのは次の三点である。

1. マトリックス効果を最小限にするための最適試料量の検討を含める事で、BPA 代替物の環境水分析技術の信頼性向上を実現した。

2. アジア各国の環境水分析により、BPs の環境残留量に大きな幅があり、これは各国固有の使用形態と産業構造が密接に関係している事を明らかにした。

3. 東京湾における BPF のマスバランス解析を行う事で、河川経由流入量、東京湾における消失時間等を推定し、BPF の高い生物分解性を実際の環境水濃度から確認するとともに、速やかな消失現象を明らかにした。これは粒子に吸着し沿岸環境に長期間残留する PFOS 等のペルフルオロアルキルスルホン酸類、外洋海水中に速やかに移流拡散し、全球規模で長期間残留するペルフルオロアルキルカルボン酸のいずれとも異なる環境挙動であり、水溶性 POPs の環境中挙動の理解に繋がると考えられる。

これまでの限られた研究報告から、BPs の直接人暴露経路として、プラスチック容器・缶詰など保存食品・紙幣など紙製品・ハウスダスト等が判明しているが、BPs が環境に放出された後の挙動と最終的なシンクについてはまだほとんど解明されていない。本研究で開発した環境水分析技術を普及、世界各国の調査データを蓄積することで BPs の環境内運命予測/ライフサイクルアセスメントが可能になると考えられる。

Table 4.5. Sample list of river water, seawater and lake water collected from Japan, China, Korea and India.

JAPAN (n: river water=8, seawater=10)

Location ID	Sampling Date	Location	Description
ER1	8 Jan. 2014	Edogawa River	middlestream
ER2	27 Oct. 2013	Edogawa River	downstream
ER2	8 Jan. 2014	Edogawa River	downstream
AR1	27 Oct. 2013	Arakawa River	middlestream
AR2	8 Jan. 2014	Arakawa River	downstream
TR1	8 Jan. 2014	Tamagawa River	middlestream
TR2	27 Oct. 2013	Tamagawa River	downstream
TR2	8 Jan. 2014	Tamagawa River	downstream
TB1	27 Oct. 2013	Tokyo Bay	surface seawater
TB1	8 Jan. 2014	Tokyo Bay	surface seawater
TB2	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	surface seawater
TB2	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	bottom seawater
TB3	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	surface seawater
TB3	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	bottom seawater
TB4	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	surface seawater
TB4	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	bottom seawater
TB5	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	surface seawater
TB5	2 Jul. 2013	Tokyo Bay	bottom seawater

CHINA (n=6)

Location ID	Sampling Date	Location	Description
PR1	25 Nov. 2013	Pearl River	upstream
PR2	26 Nov. 2013	Pearl River	middlestream
PR3	27 Nov. 2013	Pearl River	downstream
WR1	20 Dec. 2013	West River	upstream
WR2	20 Dec. 2013	West River	middlestream
WR3	20 Dec. 2013	West River	downstream

KOREA (n=10)

Location ID	Sampling Date	Location	Description
HR1	2 Mar. 2014	Han River	upstream
HR2	2 Mar. 2014	Han River	upstream
HR3	2 Mar. 2014	Han River	middlestream
HR4	2 Mar. 2014	Han River	downstream
NR1	2 Mar. 2014	Nakdong River	upstream
NR2	1 Mar. 2014	Nakdong River	middlestream
NR3	28 Feb. 2014	Nakdong River	downstream
YR1	28 Feb. 2014	Yeongsan River	upstream
YR2	28 Feb. 2014	Yeongsan River	middlestream
YR3	28 Feb. 2014	Yeongsan River	downstream

INDIA (n=14)

Location ID	Sampling Date	Location	Description
CR1	20 Jan. 2014	Cooum River	middlestream
CR2	20 Jan. 2014	Cooum River	middlestream
CR3	17 Jan. 2014	Cooum River	middlestream
CR4	17 Jan. 2014	Cooum River	downstream
CR5	17 Jan. 2014	Cooum River	downstream
PL1	17 Jan. 2014	Puzhal Lake	surface
PL2	17 Jan. 2014	Puzhal Lake	surface
AdR1	20 Jan. 2014	Adyar River	upstream
AdR2	20 Jan. 2014	Adyar River	middlestream
AdR3	20 Jan. 2014	Adyar River	downstream
BC1	20 Jan. 2014	Buckingham Canal	upstream
BC2	20 Jan. 2014	Buckingham Canal	downstream
KR1	20 Jan. 2014	Korttalaiyar River	middlestream
KR2	20 Jan. 2014	Korttalaiyar River	downstream

Table 4.6. Concentrations (ng/L) of bisphenol A, bisphenol S and bisphenol F and corresponding limit of quantitation (LOQ) in surface water and seawater samples from Japan, Korea, China and India.
(note: Mean and medians are overestimates when a sample below LOQ was present in the corresponding category).

Location	Statistic	BPA	LOQ	BPS	LOQ	BPF	LOQ
JAPAN							
Edogawa River (n=3)	Mean	14	3.8	3.4	1.1	340	10.0
	Median	15		2.8		316	
	Range	6.5-21		2.7-4.7		259-445	
Arakawa River (n=2)	Mean	30	2.7	4.6	1.1	79	10.0
	Range	3.1-57		1.6-7.6		76-82	
Tamagawa River (n=3)	Mean	48	7.0	4.7	1.3	1740	10.0
	Median	13		3.9		2290	
	Range	11-120		1.5-8.7		90-2850	
Tokyo Bay (n=10)	Mean	325[a]	10-50	8.5[b]	1.9-2.5	373[c]	10-13
	Median	325		7.8		171	
	Range	ND-431		ND-15		ND-1470	
KOREA							
Han River (n=4)	Mean	141	58	41[d]	5.0	633	5.0
	Median	144		41		555	
	Range	4.6-272		ND-42		121-1300	
Nakdong River (n=3)	Mean	40	0.1	ND	5.0	ND	5.0
	Median	39					

	Range	1.0-80					
Yeongsan River (n=3)	Mean	136	20	ND	5.0	ND	5.0
	Median	151					
	Range	45-213					
CHINA							
Pearl River (n=3)	Mean	73[e]	5.0	135[f]	5.0	773	5.0
	Median	73		135		757	
	Range	ND-98		ND-135		448-1110	
West River (n=3)	Mean	43[f]	5.0	ND	5.0	64[e]	5.0
	Median	43				64	
	Range	ND-43				ND-105	
INDIA							
Cooum River (n=5)	Mean	423	1.7	768	6.5	ND	8.3
	Median	391		30			
	Range	264-628		15-3640			
Puzhal Lake (n=2)	Mean	ND	23.0	ND	8.3	ND	25
Adyar River (n=3)	Mean	359	1.7	6840[e]	13	20[e]	5.0
	Median	512		6840		20	
	Range	54-512		ND-7200		ND-27	
Buckingham Canal (n=2)	Mean	1390	1.7	1080	9.3	163.5	8.3
	Range	835-1950		58-2100		38-289	
Korttalaiyar River (n=2)	Mean	33[f]	5.0	8.7[f]	5.0	ND	5.0
	Range	ND-33		ND-8.7			

Samples with values below the LOQ were not included in mean and median calculation.

ND=Not detected.

[a] 2 out of 10 samples contained the target chemical.

[b] 4 out of 10 samples contained the target chemical.

[c] 9 out of 10 samples contained the target chemical.

[d] 2 out of 4 samples contained the target chemical.

[e] mean and median are the same because only 2 samples contained the target chemical.

[f] only one sample contained the target chemical

第 4 章「河川水中ビスフェノール類の分析方法開発と汚染状況の国際比較」は

Yamazaki E., Yamashita N., Taniyasu S., Lam J., Lam K. S P., Moon H.-B., Jeong Y., Kannan P., Achyuthan H., Munuswamy N., Kannan K., 2015. Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **122**, 565-572.

を元に構成した。

引用文献

1) PRWEB, 2014. Global BPA Production to Exceed 5.4 Mln Tonnes by 2015, According to In-demand Report by Merchant Research & Consulting. http://www.prweb.com/releases/2014/04/prweb11761146.htm.

2) Calafat A. M., Ye X., Wong L.-Y., Reidy J. A., Needham L. L., 2008. Exposure of the U.S. population to Bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003-2004. *Environ. Health Perspect.*, **116**, 39-44.

3) Vandenberg L. N., Chahoud I., Heindel J. J., Padmanabhan V., Paumgarten F. J. R., Schoenfeider G., 2010. Urinary, circulating, and tissue biomonitoring studies indicate widespread exposure to bisphenol A. *Environ. Health Perspect.*, **118**, 1055-1070.

4) Zhang Z., Alomirah H., Cho H.-S., Li F. Y., Liao C., Minh T. B., Mohd M. A., Nakata H., Ren N., Kannan K., 2011. Urinary bisphenol A concentrations and their implications for human exposure in several Asian countries. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7044-7050.

5) Zhang T., Sun H., Kannan K., 2013. Blood and urinary Bisphenol A concentrations in children, adults, and pregnant women from China: partitioning between blood and urine and maternal and fetal cord blood. *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 4686-4694.

6) Staples C. A., Dorn P. B., Klecka G. M., O'Block S. T., Harris L. R., 1998. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol-A. *Chemosphere*, **36**, 2149‑2173.

7) United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2010. Bisphenol A Action Plan. http://www2.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/bpa_action_plan.pdf.

8) Lee C.-C., Jiang L.-Y., Kuo C.-Y., Hsieh C.-Y., Chen C. S. , Tien C.-J., 2013. The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems. *Chemosphere*, **91**, 904-911.

9) Wu M., Wang L., Xu G., Liu N., Tang L., Zheng J., Bu T. , Lei B., 2013. Seasonal and spatial distribution of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in the Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China. *Environ. Monit. Assess.* **185**, 3149-3161.

10) Selvaraj K. K., Shanmugam G., Sampath S., Joakim Larsson D. G. , Ramaswamy B. R., 2014. GC-MS determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates in river water from India and

their ecotoxicological risk ssessment. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **99**, 13-20.

11) Colin A., Bach C., Rosin C., Munoz J.-F., Dauchy X., 2014. Is drinking water a major route of human exposure to alkylphenol and bisphenol contaminants in France?. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**, 86-99.

12) Lee S., Liao C., Song G.-J., Ra K., Kannan K., Moon H.-B., 2015. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. *Chemosphere*, **119**, 1000-1006.

13) Tsai W., 2006. Human Health Risk on Environmental Exposure to Bisphenol-A : A Review. *J. Environ. Sci. Health Part C*, **24**, 225-255.

14) Vandenberg L. N., Maffini M. Sonnenschein V., Rubin C., B. S., Soto A. M., 2009. Bisphenol A and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. *Endocr. Rev.*, **30**, 75-95.

15) Rogers J. A., Metz L., Yong V. W., 2013. Review: Endocrine disrupting chemicals and immune responses: A focus on bisphenol-A and its potential mechanisms. *Mol. Immunol.*, **53**, 421-430.

16) 国立医薬品食品衛生研究所, 2002. 内分泌かく乱化学物質の科学的現状に関する全地球規模での評価（厚生労働省版：日本語訳）. http://www.nihs.go.jp/edc/global-doc/chp-1.pdf.

17) Liao C, Liu F , Kannan K., 2012. Bisphenol S, a new bisphenol analogue, in paper products and currency bills and its association with Bisphenol A residues. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6515-6522.

18) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 ビスフェノールＡリスク評価管理研究会, 2015. ビスフェノールＡのリスク管理の現状と今後のあり方. http://www.nite.go.jp/data/000010064.pdf.

19) Liao C., Liu F., Alomirah H., Loi V. D., Mohd M. A., Moon H.-B., Nakata H. , Kannan K., 2012. Bisphenol S in urine from the United States and seven Asian countries: occurrence and human exposures. *Environ. Sci. Technol.*, **64**, 6860-6866.

20) Liao C., Liu F., Guo Y., Moon H.-B., H. Nakata, Wu Q., Kannan K., 2012. Occurrence of Eight Bisphenol Analogues in Indoor Dust from the United States and Several Asian Countries: Implications for Human Exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 9138-9145.

21) Liao C., Liu F., Moon H.-B., Yamashita N., Yun S., Kannan K., 2012. Bisphenol Analogues in Sediments from Industrialized Areas in the United States, Japan, and Korea: Spatial and Temporal Distributions. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 11558-11565.

22) Liao C., Kannan K., 2013. Concentrations and Profiles of Bisphenol A and Other Bisphenol Analogues in Foodstuffs from the United States and their Implications for Human Exposure. *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 4655-4662.

23) Xue J., Q. Wu, Sakthivel S., P Pavithran. V., Vasukutty J. R., Kannan K., 2015. Urinary levels

of endocrine-disrupting chemicals, including bisphenols, bisphenol A diglycidyl ethers, benzophenones, parabens, and triclosan in obese and non-obese Indian children. *Environ. Res.*, **137**, 120-128.

24) Rochester R. J., Bolden L. A., 2015. Bisphenol S and F: A Systematic Review and Comparison of the Hormonal Activity of Bisphenol A Substitutes. *Environ. Health Perspect.*, **10** 643-650.

25) Chen Y. M., Ike M., Fujita M., 2002. Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols. *Environ. Toxicol.*, **17**, 80-86.

26) Kitamura S., Suzuki T., Sanoh S., Kohta R., Jinno N., Sugihara K., Yoshihara S., Watanabe F. N, H., Ohta S., 2005. Comparative study of the endocrine-disrupting activity of bisphenol A and 19 related compounds. *Toxicol. Sci.*, **84**, 249-259.

27) Héliès-Toussaint C., Peyre L., Costanzo C., Chagnon M.-C. , Rahmani R., 2014. Is bisphenol S a safe substitute for bisphenol A in terms of metabolic function? An in vitro study. *Toxicol. Applied Pharmacol.*, **280**, 224-235.

28) Eladak S., Grisin T., Moison D., Guerquin M.-J., Tumbe-Byn T. N., Pozzi-Gaudin S., Benachi A., Livera G., Rouiller-Fabre V., Habert R., 2015. A new chapter in the bisphenol a story: Bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. *Fertility and Sterility*, **103**, 11-21.

29) Roelofs M. J. E., Berg M. V. D., Bovee T. F. H., Piersma A. H., Duursen M. B., 2015. Structural bisphenol analogues differentially target steroidogenesis in murine MA-10 Leydig cells as well as the glucocorticoid receptor. *Toxicol.*, **329**, 10-20.

30) Careghini A., Mastorgio A. F., Saponaro S., Sezenna E., 2015. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 5711-5741.

31) Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B. , H. T. Buxton, 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999‑2000: a national survey. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202-1211.

32) Barnes K. K., D. Kolpin W., Furlong E. T., Zaugg S. D., Mayer M. T. , Barber L. B., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) Groundwater. *Sci. Total Environ.*, **402**, 192‑200.

33) CMC Research, 2015. Ltd. Market & Prospect of Epoxy Resin and Product 2015.

34) Ministry of the Environment, Japan, 1998. Chemicals in the Environment (FY1997 report, in Japanese). http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http1997/html1/siryo12.html

35) Tamagawa T., Watanabe Y., Takeda K., Sato A, 2000. Influence of river revetment adhesion agent on water quality. *河川技術に関する論文集*, **6**, 53-58.

36) Ministry of Land, Infrastructure, 2015. Transport and Tourism. Kanto Regional Development Bureau.

37) Ministry of Economy, Trade and Industry, 2014. Yearbook of current production statistics chemical industry in 2013.
38) NILIM, 2006. National Institute for Land and Infrastructure Management (NILIM), "Overview of Tokyo bay and its basin and problem related to water environment"(in Japanese), NILIM report vol. 298 Available online: http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryou/tnn/tnn0298pdf/ks0298005.pdf
39) Ike M., Chen M., Danzl E., Sei K., Fujita M, 2006. Biodegradation of variety of bisphenols under aerobic and anaerobic conditions. *Water Sci. Technol.*, **53**, 153-159.

第 5 章　大気中 PFASs 測定法の開発

5.1 はじめに

現在まで大気中の PFSAs および PFCAs の捕集・測定の報告例は非常に少なく、フルオロテロマーアルコール類（FTOHs）をはじめとする PFASs の揮発性前駆体の報告が大部分である。また、PFSAs や PFCAs を分析対象物質としている場合でも、定量限界以下であることが多い。それら理由として、ガス態や粒子態のフルオロテロマーアルコール類の捕集にはダイオキシン類と同じくハイボリュームエアサンプラー（HVA）が用いられており、HVA の場合、高沸点ガス成分には適しているが、低沸点成分の捕集効率が低いためであることが挙げられる。このほかに、HVA による PFSAs および PFCAs の捕集を困難にしているのが、捕集部の材質である。従来の製品化されている HVA には捕集部にガラス製部品を多用しており、ガラス表面に吸着するフッ素系有機酸は光・熱分解しやすい臭素系物質と同じく、従来技術では測定値のばらつきが多く、測定結果に疑念がもたれている [1)]。

こうした背景から、捕集部にガラス部材ではなくプラスチックを用い、大気中の低沸点・高沸点・ガス態成分を捕集する大気試料低温捕集装置（Cryogenic Moisture Sampler: CMS）および CMS と組み合わせ、粒子態成分を粒径ごとに捕集するインパクターの粒子サンプラー（Particle Sampler 20: PS20）を開発するに至った。特に、CMS では常温で捕集できない低沸点 VOC のためにガス捕集部を-20℃に冷却し、ガス成分を捕集することとした。また、CMS および PS20 の組み合わせにより、従来個別に評価されていた粒子状物質とガス態成分の同時捕集および評価が可能となる。Table 5.1 に既存の捕集装置であるハイボリュームサンプラー、吸引チューブ、PM2.5 サンプラーおよび本研究のサンプラーについて捕集対象物質および捕集・捕集時間の観点から性能を比較したものを示す。

Table 5.1 Advantage and disadvantage between conventional air/particle samplers and new sampler, CMS convined with PS20.

		Target compound					
		Gas phase			Particle phase		
	Sampler	High boiling point	Low boiling point	PFOS/Br	Particulate matter (PM)	PM collected by impactor	**Sampling duration**
Conventional sampler	High volume sampler	○	×	×	○	×	Long
	Absorption tube (e.g. Tenax tube)	○	○	×	×	×	
	PM 2.5 sampler	×	×	×	○	×	
New sampler	PS20+CMS	○	◎	○	○	○	Short

5.2 装置概要

現在開発中の装置は、粒子状物質をサイズごとに分級捕集するインパクター、およびガス状成分を低温ですべて捕捉する捕集装置である。

＜大気試料低温捕集装置（Cryogenic Moisture Sampler: CMS）＞

CMS は大気中の粒子状物質・ガス状物質（水溶性および揮発性）を捕集する装置で、後述するナノ粒子サンプラーと組み合わせることによって、粒子状物質を除き、ガス状物質のみを捕集することができる。Figure 5.1 に試作中の CMS（ver. 1 から ver. 3 まで）の装置構成を示す。

捕集トラップは吸引した空気を捕集するバブラー部、バブリングによってミスト化された溶液をその後、凝縮させて捕集するコールドトラップ部で構成される。捕集方法は、流速 20 L/min で吸引した空気を焼結フィルターに通し、溶液をバブラー部にてバブリングさせながら捕集し、バブリングによって発生させたミストを約-20℃で凝縮させたものをコールドトラップにて捕集する。バブラー部でバブリングさせて使用する溶液（以下、バブラー液）の検討については、次節で検討を行った。

試作段階であるため、トラップは市販品のガラス器具をクランプやクリップで固定させたものであり、ポリプロピレン製のトラップも金型で成形されたものではなく、バブラー部には市販のメスシリンダー、コールドトラップ部には冷却管やポリプロピレンボトルを熱溶着させることによって作成されたものである。

＜粒子捕集装置（Particle Sampler 20: PS20）＞

PS20 は大気中の浮遊粒子状物質を捕集する慣性衝突式分粒装置（インパクター）であり、10 µm 以下の粒子を捕集対象としている。Figure 5.2 に PS20 の装置構成を示す。

インパクターの材質は静電気の影響を考慮して一般的にステンレスやアルミニウム等の金属が用いられているが、最終的に外洋環境での捕集を想定していることから、塩による腐食を防ぐためにポリプロピレンを用いて作成されている。捕集方法は流速 20 L/min で吸引した空気中の粒子状物質は慣性力によって粒径ごとに捕集され、ステージごとに＞10 µm、10-2.5 µm、2.5-1.0 µm、＜1.0 µm の粒径で分級捕集される。使用するフィルターの直径は＞10 µm、10-2.5 µm、2.5-1.0 µm のステージでφ25 mm、＜1.0 µm のステージでφ47 mm である。フィルターの材質の検討は後述する。

PS20 を CMS の前に取り付けることで粒子状物質を PS20 で捕集し、捕集されないガス態物質を CMS にて捕集することができる。

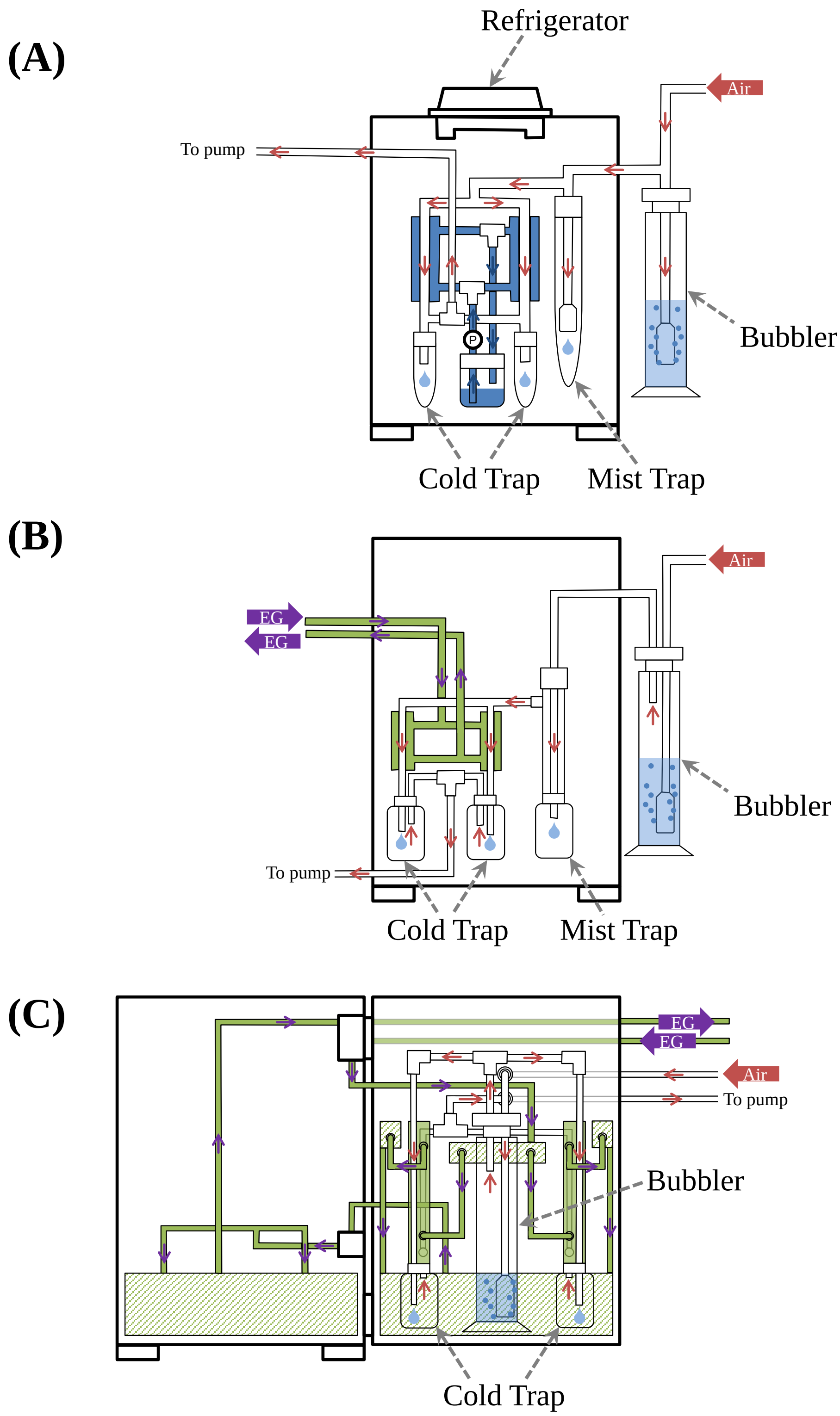


Figure 5.1 Schematic diagram of (A) CMS-ver. 1, (B) CMS-ver. 2 and (C) CMS-ver. 3. "EG" indicates "Ethylene glycol" as coolant for CMS system.

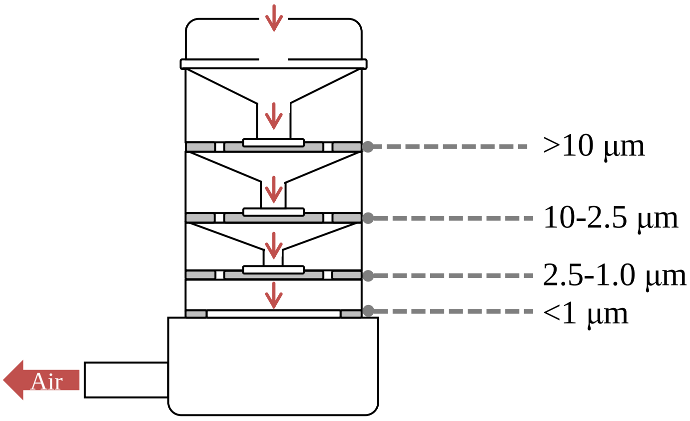


Figure 5.2 Schematic diagram of PS20.

5.3 CMS を用いた添加回収率試験

5.3.1 試薬および実験方法

＜試薬＞

本試験で使用した残留農薬・PCB 試験用メタノール、25% アンモニア水、酢酸アンモニウム、酢酸は和光純薬工業製を用いた。超純水はミリポア製超純水装置 Milli-Q® Gradient で精製した。固相抽出に用いたカートリッジは Oasis®WAX（6 cm^3, 150 mg, 30 µm）である。

＜実験方法＞

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）について検討を行った。検討は、CMS からの PFASs の添加回収試験により評価を行った。添加回収試験は、CMS のバブラー部に既知量の PFASs 標準品を添加し、一定時間サンプリングした後に各トラップに捕捉されている PFASs の量を分析することにより行った。サンプリングは PFASs の環境中の濃度がなるべく低い室内を選定した。添加回収試験を行う前に試験と同じ時間サンプリングを行い、サンプリング環境中の PFASs 濃度を測定した。回収率はラップに捕捉されている PFASs の量からサンプリング環境中の量を差し引いて計算を行った。

サンプリング後にバブラー部、ミストトラップ部、コールドトラップ部で捕集された水試料をそれぞれポリプロピレンボトルに移し、分析まで冷凍庫（-30℃）で保存した。分析方法は SPE+LC-MS/MS 法を用いた。詳細は第 2 章に示す。

固相抽出工程の前にサロゲート物質として、10 ppb ^{13}C-PFASs ラベル化混合標準品 100 µL を添加することで固相抽出の回収率を確認した。また、抽出工程で操作ブランク試料および試験添加回収試料を抽出セットごとに 1 つずつ準備し、分析の品質精度管理を行った。試験添加回収試料は 10 ppb PFASs 混合標準品 100 µL 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った。

5.3.2 結果および考察

まず、試作 1 号機である CMS-ver. 1 ではガラス製のバブラー部、ミストトラップ部、コールドトラップ部を設け（Figure 5.1 (A)）、バブラー液に Milli-Q®水を用いた。ミストトラップ部、コールドトラップ部の冷却には水を用いた。添加回収試験の結果を Figure 5.3 (a) に示す。各トラップの捕集効率についてはバブラー部が最も高く、ミストトラップ部およびコールドトラップ部では FOSA を除いて、20%前後と非常に低い結果となった。回収率については PFBS、PFBA、PFPeA などの短鎖化合物では 50%以上得られたものの、長鎖になるほど CMS からの回収が不十分であった。これは、PFASs のフッ素とガラスのケイ素の親和性により、ガラス内壁に PFOS 関連物質が吸着し[1]、回収が困難になっていることとが原因と考えられた。

試作 2 号機である CMS-ver. 2 では、大きく 3 つの変更を行った。

まず、トラップをガラス製からポリプロピレン製のバブラー部、ミストトラップ部、コールドトラップ部を設けた（Figure 5.3 (a)）。

次に、水溶性 PFASs の捕集効率を上げるために、バブラー液をメタノール含有水（メタノール 10 mL＋Milli-Q®水 310 mL）に変更した。バブラー液の予備検討において、流速 20 L/min で大気吸引時にバブラー液が 250 mL を切ると、バブリング効率が低下すること分かり、逆にバブラー液量が 450 mL 以上になると、気泡が立ち過ぎてしまい、次のトラップへ流入してしまうことが分かった。また、バブラー液に 10 mL 以上メタノールを混合した場合でも、気泡が立ち過ぎてしまい、次のトラップへ流入してしまうことがあったため、メタノール 10 mL および Milli-Q®水 310 mL の混合液をバブラー液とした。

最後に、より冷却効率を高めるために冷却水を 50% エチレングリコールに変更した。コールドトラップ部の冷却には、柴田科学製低温循環水槽「クールマンパル」C-331 型を使用した。以上の変更後、CMS-ver. 1 と同様の添加回収試験を行った（Figure 5.3 (b) ）。

その結果、CMS-ver. 1 より CMS-ver. 2 の方が PFOS や PFOA も含め、短鎖から中鎖の PFASs 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、プラスチックを捕集部材に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従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-ver. 3 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部、ミストトラップ部、コールドトラップ部の構成から、CMS-ver. 3 ではバブラー部、コールドトラップ部の 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ことで、内壁への吸着現象を抑制することとした（Figure 5.3 (c)）。

以上の検討により、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 PFASs について十分な回収を得られ（Figure 5.3 (c)）、PFASs の大気捕集に使用可能な CMS を開発することができたと言える。

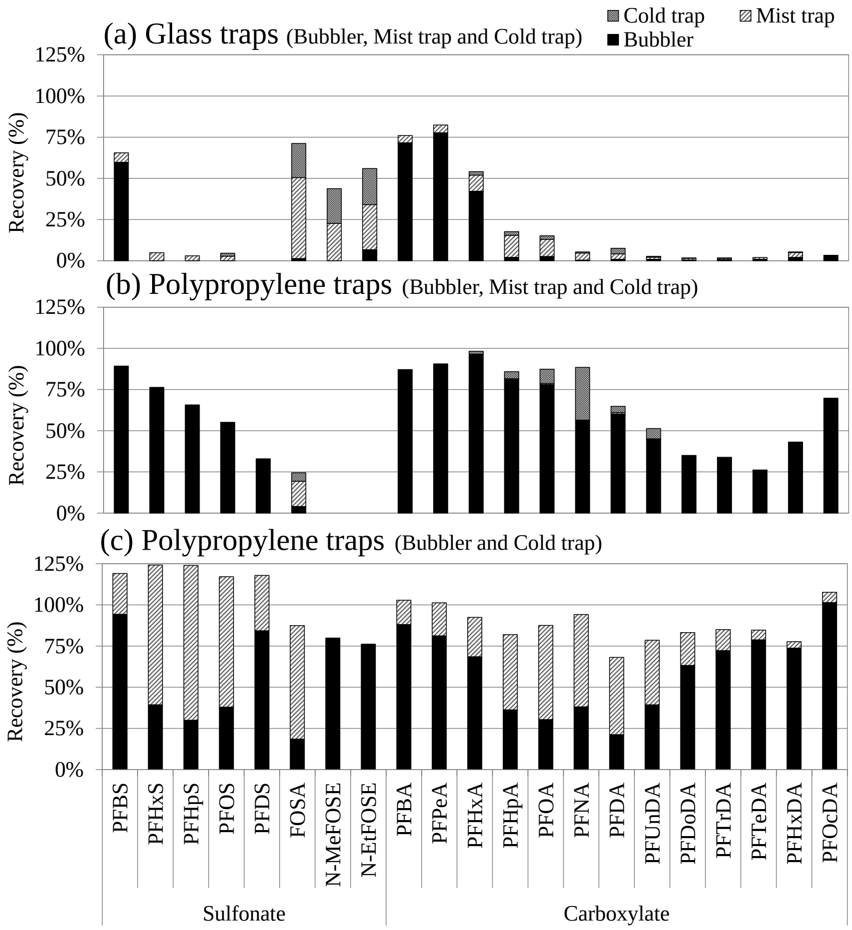


Figure 5.3 Recovery test result of CMS using （a） glass traps constituted of bubbler, mist trap and cold trap, （b） polypropylene traps constituted of bubbler, mist trap and cold trap and （c） polypropylene traps constituted of bubbler and cold trap.

5.4 PS20 を用いた添加回収率試験

次に、PS20 において PFASs 捕集に最適なフィルターを選定するためにステンレス鋼製繊維フィルター、ガラス繊維フィルター、石英繊維フィルターを用いて添加回収試験を行った。

5.4.1 試薬および実験方法

＜試薬＞

本試験で使用したフィルターは MilliPore 製 φ 25 mm および φ 47 mm グラスファイバーフィルター（接着剤使用）（P/N: AP2002500 および AP2004700）、柴田科学製 φ 25 mm および φ 47 mm 石英繊維フィルター（P/N: QR-100）、ステンレス鋼製繊維フィルターは金沢大学で製作されたものである。

抽出に用いた残留農薬・PCB 試験用メタノールは和光純薬工業製を用いた。

＜実験方法＞

検討に用いた繊維フィルターおよび石英繊維フィルターは使用前にマッフル炉で 300℃、2 時間乾燥させ、PFASs のブランクが無いことを確認した。ステンレス鋼製繊維フィルターは既に樹脂製のカートリッジに充填してあるものであるため、炉での乾燥は行わなかった。

添加回収試験は、PS20 の第 1 ステージ（>10 μm の粒子を捕集するステージ）のフィルター上に、10 ppb PFASs 混合標準品 100 μg をフィルター表面に 1 滴ずつ、まんべんなく滴下し、3 分程度自然乾燥させてから、PS20 にセットした。サンプリングには、柴田科学製ローボリウムポンプ LV-40B を使用し、流速 20 L/min に設定して一定時間サンプリングを行った。

サンプリング後、全てのステージのフィルターをそれぞれ 15 mL 遠沈管に移し、メタノール 4 mL を加えて、40℃恒温下で超音波抽出を行った。抽出後、フィルターの入っていた遠沈管からパスツールピペットを用いて、新しい遠沈管に移した。3 回抽出を行い、合計 12 mL の抽出液を第 1 画分とし、最後にもう一度、超音波抽出を行い、4 mL の抽出液を新しい遠沈管に移し、第 2 画分とした。その後、窒素気流下で 1 mL まで濃縮、定容した。それぞれの抽出液には、抽出工程中に溶けたフィルター繊維が混入しているため、機器分析用バイアルに移す前に、遠心分離（3000 r. p. m.、2 分間）を行い、上澄み液を HPLC-MS/MS で分析した。回収率は第 1 画分および第 2 画分の合計から算出した。

5.4.2 結果および考察

Figure 5.4 に添加回収試験の結果を示す。

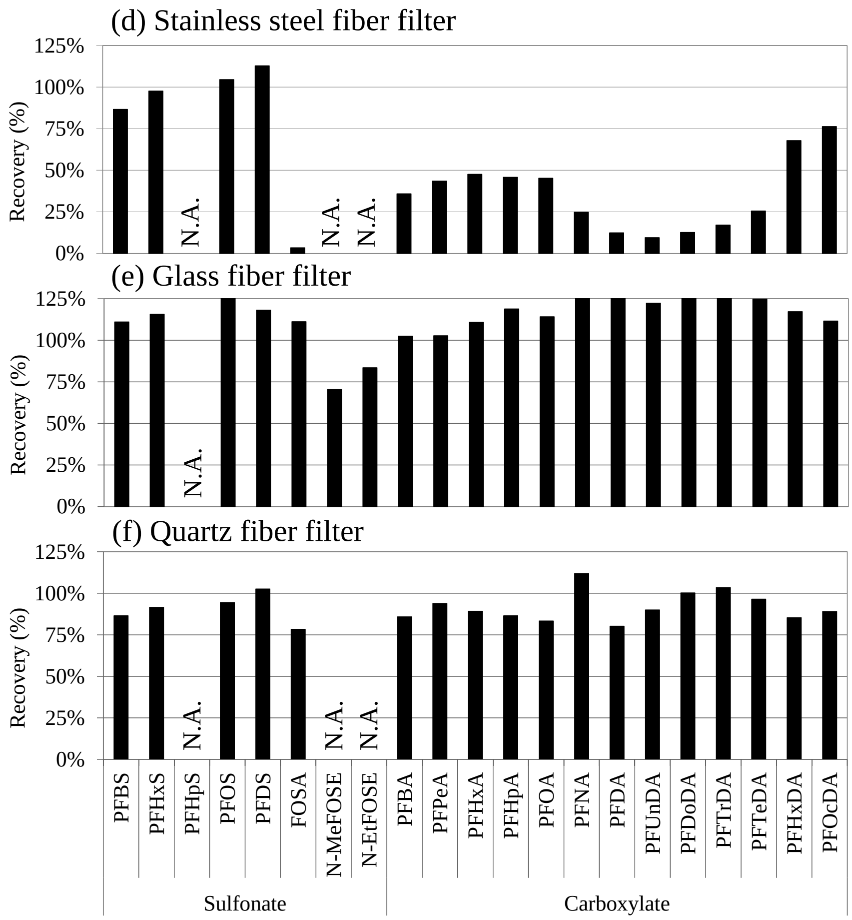


Figure 5.4 Recovery test result of PS20 using （d） Stainless steel fiber filter, （e） Glass fiber filter and (f) Quartz fiber filter. “N.A.” indicates not analyzed.

すべての種類のフィルターで標準品を添加したフィルターのみ Figure 5.4 の結果から、(d) ステンレススチールファイバーフィルターではスルホン酸類の回収は得られたが、炭素鎖数 4～14 のカルボン酸類の回収は 50%以下となり、良好な回収率を得ることができなかった。(e) ガラス繊維フィルターに関しては、短鎖化合物では 100%程度の回収率を得られたが、長鎖になるほど回収率が 120%を超える結果となり、このことからガラス繊維フィルターを用いることで、結果の過大評価に繋がってしまうことが懸念された。石英繊維フィルターではすべての分析対象化合物について 100%程度の良好な回収率を得ることができ、この結果から石英繊維フィルターを試料採取に用いることとした。

5.5 実環境への適用: 1. 室内および屋外環境中 PFASs

次に、実際の環境中へ適用するために室内および屋外での試験捕集を行った。この実験では、一般的な室内および屋外環境での粒子状物質中およびガス態 PFASs の濃度レベルの把握と、2 台の PS20+CMS を用いて同時に捕集を行い、装置間での分析値の違いをみることで捕集の再現性を確認した。

5.5.1 試料および分析方法

＜試料＞

試料は 2015 年 7 月～8 月に室内および屋外で 3 セットずつ合計 6 回サンプリングを行った。PS20+CMS を 2 台準備し、Sampler -A および Sampler -B とした。サンプリングを行った室内は約 80 m^2 の会議室にて、屋外はつくば市の比較的交通量の多い大通りに面した路肩スペースで行った。

Table 5.2 にサンプルリストを示す。サンプリングは 1 試料あたり室内で 42～64 時間、屋外で 25～28 時間行った。流速は PS20 の大気取込口に栓とチューブを接続し、チューブの先端を流速計に接続することで流速を読み取った。サンプリング開始直後、およそ半ばの時間帯、停止直前に流速を読み取り、その平均値を Table 5.1 に示した。

Table 5.2 Sample information of indoor (upper) and outdoor (bottom) sampling.

Indoor (Meeting room) sampling

Sampling period				Average flow rate (L/min)		Total samling time	Total sampling volume (m^3)	
Start date	Start time	Stop date	Stop time	Sampler -A	Sampler -B	(hour)	Sampler -A	Sampler -B
2015/7/17	17:55	2015/7/19	14:00	19	17	44	50	45
2015/7/19	16:05	2015/7/21	10:31	19	18	42	48	46
2015/8/7	17:55	2015/8/10	9:50	18	18	64	69	67

Outdoor (Roadside) sampling

Sampling period				Average flow rate (L/min)		Total samling time	Total sampling volume (m^3)	
Start date	Start time	Stop date	Stop time	Sampler -A	Sampler -B	(hour)	Sampler -A	Sampler -B
2015/7/21	14:38	2015/7/22	15:25	19	19	25	28	28
2015/8/6	12:00	2015/8/7	15:38	17	19	28	28	32
2015/8/10	12:10	2015/8/11	15:00	19	16	27	31	26

＜分析方法＞

使用する器具や PS20 本体、CMS のトラップ等は事前に Milli-Q®水およびメタノールで洗浄を行い、自然乾燥させたものを使用した。PS20 に用いる石英繊維フィルターは使用前にマッフル炉で 3 時間乾燥させ、使用した。

フィルターの分析方法は前節と同様の方法で超音波抽出後、HPLC-MS/MS で分析を行い、水試料については SPE+HPLC-MS/MS 法で行い、固相抽出カートリッジには

Oasis®WAX（6 cm³, 150 mg, 30 µm）を用いた。固相抽出方法や機器分析条件等の詳細は第 2 章に示した。

前節の添加回収率試験と同様に、PS20 の第 1 ステージのフィルターには 10 ppb PFASs 混合標準品 100 µL を滴下した。CMS で採取した試料については、試料捕集後に行う固相抽出工程の前にサロゲート物質として、10 ppb ^{13}C-PFASs ラベル化混合標準品 100 µL を添加することで固相抽出の回収率を確認した。また、PS20、CMS それぞれの抽出工程で操作ブランク試料および試験添加回収試料を抽出セットごとに 1 つずつ準備し、分析の品質精度管理を行った。フィルターの抽出における添加回収試験は 10 ppb PFASs 混合標準品 100 µL を滴下した未使用のフィルター（φ25 mm およびφ47 mm）を、実際の試料と同様の操作手順で抽出を行った。水試料における添加回収試験は 10 ppb PFASs 混合標準品 100 µL 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った。

捕集後のフィルターおよびバブラー部、コールドトラップ部で捕集した水は抽出を行うまで冷凍庫（-30℃）に保存した。

5.5.2 結果および考察

Table 5.3 Method-LOQ (pg/m³) of this experiment.

	Indoor			Oudoor		
	min.	-	max.	min.	-	max.
PFEtS	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFPrS	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFBS	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFHxS	0.03	-	0.04	0.1	-	0.1
PFOS	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFDS	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
FOSA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
N-EtFOSA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
N-EtFOSAA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFBA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFPeA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFHxA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFHpA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFOA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFNA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFUnDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFDoDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFTrDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFTeDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFHxDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
PFOcDA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4
8:2FTCUA	0.1	-	0.2	0.3	-	0.4

Table 5.2 に本試験における CMS および PS20 の LOQ を示す。

各抽出工程のブランク試料は全ての化合物について不検出であった。また、CMS 試料における固相抽出の添加回収率（n=3）は 75～123%、PS20 フィルター試料における超音波抽出の添加回収率はφ25 mm およびφ47 mm で 63～120%および 72～110%であった。

Figure 5.5 に CMS の室内および屋外大気試料、Figure 5.6 に PS20 の室内および屋外大気中粒子状物質の PFASs 濃度を示す。

まず、室内で採取された CMS 試料では 7 月 17 日～19 日および 7 月 19 日～21 日採取試料において FOSA が最も高濃度に検出され、次いで PFBA、PFHpA であった。FOSA が室内で高濃度に検出された理由として、FOSA は表面処理剤や表面保護材の主要な原料であり [2)]、合成繊維織物で 6 µg/m²、綿製織物で 107 µg/m²、検出されたとの報告 [3)]もある。サンプリングを行った会議室床にはカーペットが使用されていたため、そこからの影響が考えられた。

8 月 7 日～10 日の試料では PFHxS、PFOS が高濃度であった。この試料のみ、PFHxS、PFOS の組成が他の試料とは大きく異なり、同じ期間に室内で採取された PS20 試料では、PFHxS、PFOS はほとんど検出されていないことから、抽出工程でのコンタミネーション等が考えられた。ただし、捕集時期の近い 8 月 7 日～10 日に屋外で採取された CMS 試料でも、濃度が 1/10 程度異なるが、PFHxS、PFOS が有意に検出されたことから、サンプリング地点周辺の局所的な汚染や季節的変動の影響の可能性も考えられた。

屋外で採取された CMS 試料では、カルボン酸類（PFCAs）において PFBA が最も高濃度に検出され、炭素鎖が長くなるほど低濃度になっていく傾向が見られた。室内と比較すると、PFOA よりも短鎖化合物が高濃度に検出された。東京湾でも PFOA よりも PFBA の方が 3 倍程度高濃度に検出されているとの報告もあり [4)]、日本において、PFOA の代替化合物として短鎖化合物の使用の増加が考えられた。また、室内および屋外での CMS-A、B それぞれの試料を比較すると、それぞれのサンプリングセットで、CMS-A、B 両者の再現性が比較的良好であることも確認することができた。

次に、屋内で採取された PS20 試料では、PFNA、*N*-EtFOSAA、PFOA、PFHxA、の順で高濃度に検出された。特に PFNA は繊維織物への保護材から PFOA よりも高濃度に検出されている [6)] と報告されており、また、長鎖成分の高い粒子吸着性 [7)] も寄与していることが考えられた。粒径ごとでは、＜1.0 μm、2.5-1.0 μm、10-2.5 μm、＞10 μm の順に高濃度であり、粒径が小さいほど高濃度であった。この傾向は屋外で採取した試料においても同様であった。

屋外で採取された PS20 試料では、PFHxA が最も高濃度に検出され、次いで PFHpA、PFOA、PFNA が同程度に検出された。屋外では、室内で高濃度に検出された FOSA、*N*-EtFOSA、*N*-EtFOSAA が不検出か検出されいても 1/2 程度であったことから、これらについては室内で使用されている表面処理剤等からの影響が大きいことが考えられた。

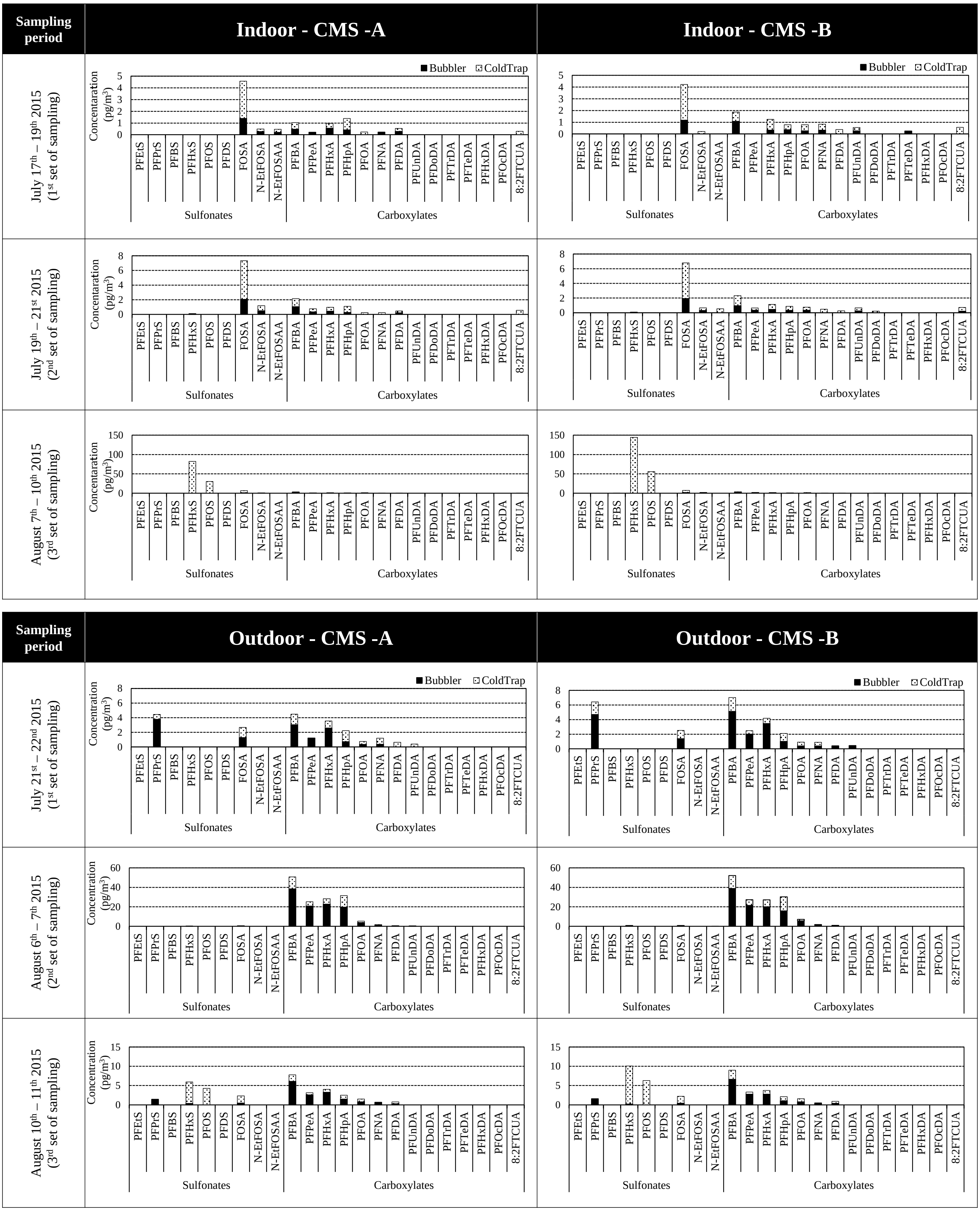


Figure 5.5 PFASs concentration (pg/m³) in indoor (upper) and outdoor (bottom) air by using CMS in duplicate, CMS-A (left) and CMS-B (right).

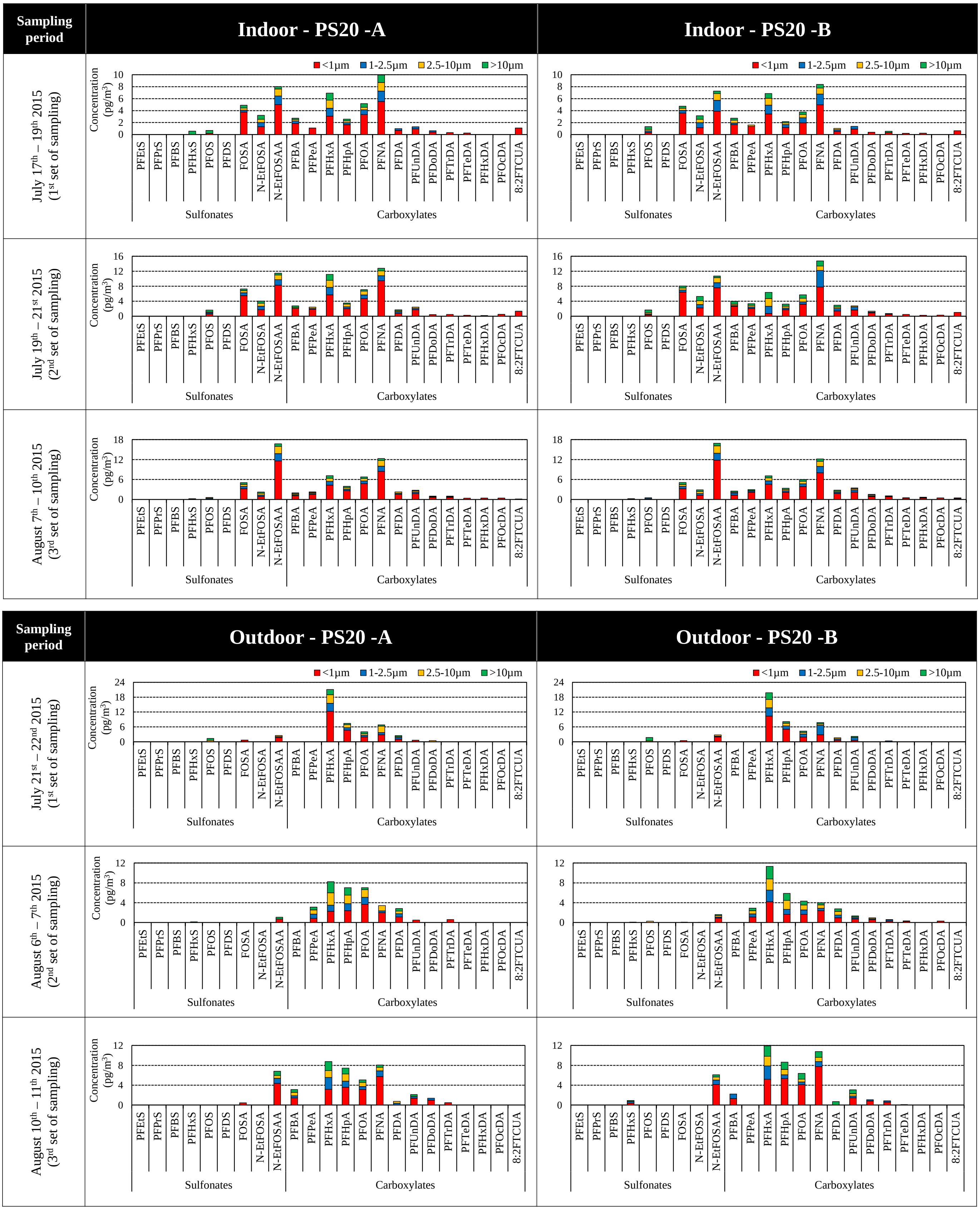


Figure 5.6 PFASs concentration (pg/m^3) in indoor (upper) and outdoor (bottom) air by using PS20 in duplicate, PS20-A (left) and PS20-B (right).

5.6 実環境への適用: 2. 北極海・南極海外洋大気中 PFASs

実環境への適用例として極域の外洋環境において捕集を行った。現在までに PFASs の揮発性前駆体である FTOHs の極域での報告はあるが、外洋大気中 PFSAs や PFCAs の報告例はほとんど無い。そこで、開発中の捕集装置を用いて北極海・南極海外洋大気中の PFAS の捕集を行い、環境中濃度を調査した。また、大気捕集と同時に外洋海水試料の採取も行い、大気および海水間で PFASs がどの様に分布しているかの調査も行った。

5.6.1 試料および分析方法

＜試料＞

試料は独立行政法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）の保有する研究観測船「みらい」の 2012 年 11 月～2013 年 1 月に行われた MR12-05 次航海および 2013 年 8 月～2013 年 10 月に行われた MR13-06 次航海にて採集した。

Figure 5.7 にサンプリング地点、Table 5.4 にサンプルリストを示す。各図表の AR および WS から始まる試料はそれぞれ大気および表層海水試料を示す。Figure 5.7 上の破線は航路、実線は大気捕集を行った区間、点は表層海水を採集した地点を表す。

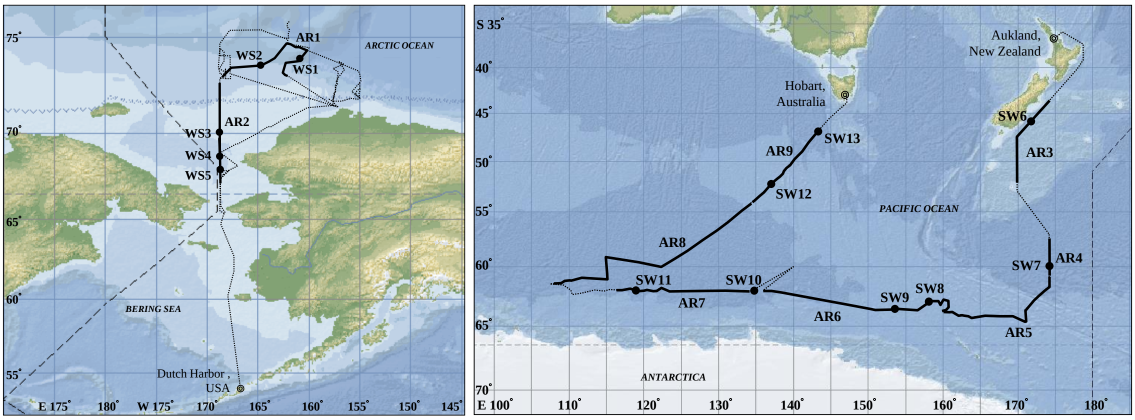


Figure 5.7 Sampling location map of subsurface seawater (ID:WS) and air (ID: AR) samples collected during R/V Mirai, MR13-6 Leg 1cruise in the Arctic Ocean (left) and MR12-5 Leg 2 cruise in the Antarctic Ocean (right).

今回、大気試料の採取は遠隔地であり、PFASs が極低濃度であることが想定されたため、CMS でのみ行った。大気取込口は船外のコンパスデッキで、船尾付近にある煙突から排出される排ガスによる汚染をなるべく抑えるために、船首付近に設置し、地上から約 14 m の高さの場所に設置した。大気の取り込みにはポリプロピレン製チューブを用い、海水や雨水が混入しないよう、逆さにしたポリプロピレンボトルの底に穴をあけ、その穴にチューブを通した。船外の取込口から CMS 本体を設置した観測室までは全長約 30 m である。

試料捕集後に配管に残った分を回収するため、それぞれのサンプリングで試料の採取後に CMS の内部配管をメタノールで洗浄し、試料採取ボトルに併せて回収した。

Table 5.4 List of air (CMS) samples collected during R/V Mirai, MR13-06 Leg 1 and MR12-5 Leg 2 cruise in the Arctic Ocean (ID: AR01-02) and the Antarctic Ocean (ID: AR03-10).

Sample ID	**AR1**	**AR2**	**AR3**	**AR4**	**AR5**
Date, Time (Start)	2013/9/26 2:51	2013/10/1 17:35	2012/11/30 9:29	2012/12/6 2:40	2012/12/8 1:30
Date, Time (End)	2013/9/28 4:40	2013/10/4 5:22	2012/12/2 16:40	2012/12/8 1:30	2012/12/12 1:30
Longitude (Start)	168°53’03” W	163°15’73” W	174°18’97” E	173°58’65” E	173°58’74” E
Latitude (Start)	73°14’50” N	72°44’46” N	43°39’76” S	57°28’64” S	60°59’21” S
Longitude (End)	162°25’78” W	168°45’02” W	170°00’21” E	173°58’48” E	159°51’46” E
Latitude (End)	72°52’37” N	67°15’05” N	52°07’03” S	60°51’47” S	63°33’96” S
Total sampling time [hh:mm]	44:04	59:11	44:55	46:41	94:35
Total sampling vol. [m^3]	47.363	70.924	65.915	56.037	113.56

Sample ID	**AR6**	**AR7**	**AR8**	**AR9**
Date, Time (Start)	2012/12/12 2:20	2012/12/20 1:40	2012/12/27 19:24	2012/12/30 4:42
Date, Time (End)	2012/12/17 23:10	2012/12/24 1:22	2012/12/30 4:05	2013/1/1 3:55
Longitude (Start)	159°43’58” E	134°11’67” E	108°00’57” E	134°24’63” E
Latitude (Start)	63°33’68” S	62°01’15” S	61°24’60” S	54°01’09” S
Longitude (End)	135°39’01” E	116°18’90” E	134°15’12” E	143°05’76” E
Latitude (End)	61°59’91” S	61°58’05” S	54°06’84” S	47°13’59” S
Total sampling time [hh:mm]	140:03	95:11	67:59	26:51
Total sampling vol. [m^3]	168.13	114.28	81.562	32.231

AR1-AR3: MR13-06 (Arctic Ocean), AR4-AR10: MR12-05 (Antarctic Ocean)

前述の通り、大気試料は船上で捕集する際、船からの排ガスにさらされることによって、捕集中に試料が汚染される可能性がある。試料が汚染されている可能性を確認するために、航海中常時観測されている相対風向指標データを用いて確認を行った。船首を基準にして船が後方（90°～270°）から風を受けている場合（Figure 2.9）、採取試料が汚染されている可能性が高いと推定し、風向きが試料採取口の方向になり、試料を汚染した可能性のある相対風向 90～70°を示した時間を合計のサンプリング時間で割ることで予測される煙による試料の汚染度（%）を算出した。以下に算出式を示す。

相対風向 90～70°を示した時間 (min) ÷ 合計サンプリング時間 (min) × 100

= 予測される船からの排ガスによる汚染度(%)

算出の結果、この相対風向が 10 %以下のものについては船からの排ガスによって汚染されている可能性が低い試料であるとし、採取環境において代表性のある試料とした。

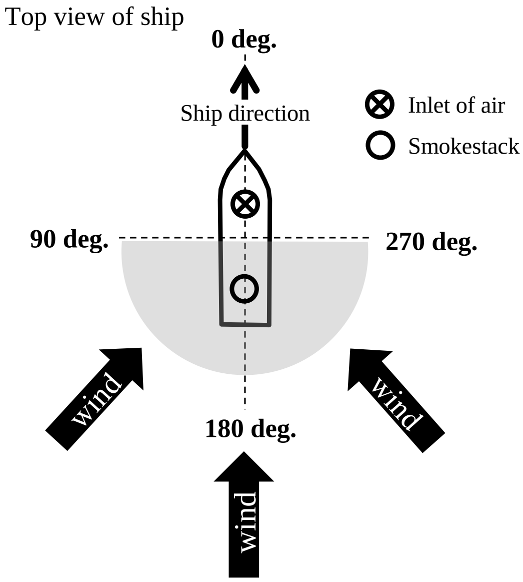


Figure 5.8 Relative wind direction on the research vessel.

＜分析方法＞

捕集した水試料は抽出を行うまで冷凍庫（-30℃）に保存した。

分析方法は SPE+HPLC-MS/MS 法で行い、CMS 試料の固相抽出には Oasis®WAX（6 cm^3, 150 mg, 30 µm）を用いた。固相抽出方法や機器分析条件等の詳細は第 2 章に示した。

分析の品質精度管理を行うために、固相抽出工程で操作ブランク試料および試験添加回収試料を抽出セットごとに 1 つずつ準備した。水試料における添加回収試験は 10 ppb PFASs 混合標準品 100 µL 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った。試料については固相抽出工程の前にサロゲート物質として、10 ppb ^{13}C-PFASs ラベル化混合標準品 100 µL を添加することで固相抽出の回収率を確認した。

5.6.2 結果および考察

固相抽出の試験添加回収試料は 90～112%、試料の添加回収率は 75～123%といずれも良好であった。

船の排ガスによる試料の汚染度を相対風向で確認した結果、北極海では、AR1：7%、AR2：10%であり、南極海では、AR3：24%、AR4：9%、AR5：3%、AR6：15%、AR7：1%、AR8：80%、AR9：100%であった。北極海では同程度の南極では南に向かうほど汚染度が低い傾向がみられ、北からの風の影響を大きく受けていることが分かった。逆に南緯 60 度線を越えてからの試料（AR3 や AR5）では汚染度が低く、実際の航海中の海況も南緯 60 度以北では荒れており、以南では比較的凪の状態であった。以上のことから、汚染度の低い AR3 および AR5 を南極海において代表性のある試料とした。すべての地点の大気および海水試料の PFASs 濃度は本章末の Figure 5.10 および Figure 5.11 に示す。

Figure 5.9 に南極海および北極海において代表性があるとした大気、外洋海水中の PFASs 濃度を示す。南極海と北極海を比較すると、北極海では大気中濃度で 1.5～3 倍程度、表層海水中濃度で 10 倍程度、南極海よりも高濃度で検出され、海水の方が海域間での濃度差が大きい結果となった。検出された化合物では、南極海では大気・海水において PFHxA、北極海では PFBA が最も高濃度に検出された。特に、PFBA は北極海では検出されたのに対し、南極海では不検出であったことから、PFOA の代替物質としての使用量の増加によって大陸からのローカルな汚染が寄与している可能性が伺われた。

大気中濃度と表層海水中濃度を同じ体積で換算し、比較すると南極海では表層海水中濃度の方が約 30000 倍高く、北極海では約 200000 倍表層海水中濃度の方が高い値となった。南極海・北極海のいずれにおいても大気および海水で検出された化合物が相互に類似していたことからも、大気・海水間の分配現象の重要性を確認することができた。

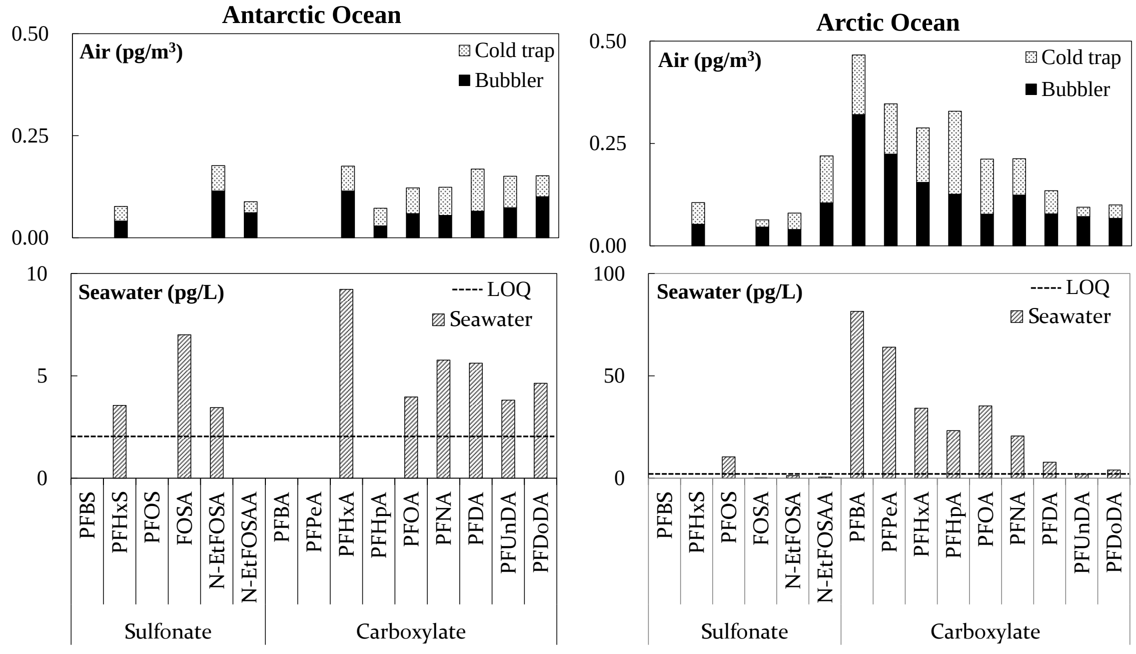


Figure 5.9 PFASs concentration in air (pg/m^3) and surface seawater (pg/L) collected in the Antarctic Sea and the Arctic sea in 2012 and 2013.

5.7 現在の問題点

実環境へ適用することで、大気中のガス態、粒子態 PFASs の濃度を明らかにすることができた一方、今後の課題についても明らかとなった。まず、室内・屋外試験において Table 5.2 に示したように、PS20 の先端で測定された平均流量が 20 L/min に達していなかった点である。流量が 20 L/min に達していない場合、インパクターによる分級性能が落ちる可能性がある。20 L/min に達しない原因として考えられるのが、CMS の内部配管やトラップ等の大気の通るラインの気密性である。CMS は PFASs のブランクや壁面への吸着を考慮して、

配管やトラップをすべてポリプロピレン製にしているが、樹脂は温冷の繰り返しにより強度が低下し、開裂が起こり、そこから漏れが生じているものと考えられる。これを解決するためには、強度が高く、熱的耐性の強い樹脂の選定や樹脂の接合条件を改善し、気密性を高める必要がある。

また、現在の冷却システムは冷却水循環装置を用いているが、重量が約 20 kg あり、運搬は容易ではない。野外での調査を簡便にする為にも、将来的に冷却機構の改良が必要であると考えられる。

PS20 に関しては、外洋環境で捕集を行っても腐食しないよう、樹脂製を選定しているが、従来の一般的な金属製インパクターとの比較が今後必要である。また、外洋環境での捕集では乗船している船舶からの排煙により、試料が汚染することが多くあった。現在、設定した風向・風速範囲の時だけ捕集を行えるよう、風向風速センサーを取り付けた船上捕集を試験的に行っており、汚染の可能性のある以前の試料と比較する予定である。

5.8 今後の展望

PFASs の外洋海水中分布については過去 15 年間の研究によりある程度の知見が蓄積されているのに対し、大気中環境挙動については、未だにほとんど解明されていない。2000 年代初頭には、FTOHs など揮発性前駆体の分解によってイオン性 PFASs が生成し、これが大気経由で全球を汚染しているという、大気経由長距離輸送仮説（間接負荷仮説）が Mabury らによって提唱され、当時の有力仮説として受け入れられていた。しかし、その後の研究により、産業用途で使用されているイオン性 PFASs が海洋を直接汚染し、それが海流経由で長距離輸送、最終的に全球汚染につながる（直接負荷仮説）方が大きいのではないかと現在考えられている。科学研究の中立性から考えると海流経由・大気経由両方の寄与率を定量的に解析する事が必要であるが、前者についてはここでの研究成果も含め、ある程度の解析が可能となっているの対し、大気経由輸送現象については Mabury らの仮説から 10 年以上たった現在でも実環境調査データに乏しいため、仮説の域を出ていない。

これは、大気中に存在する揮発性・イオン性の PFASs の微量測定技術が確立されておらず、ダイオキシンの時代と同様な旧態依然とした捕集技術・測定技術に頼っている事が原因の一つと考えられる。この問題を解決するためには従来の大気試料捕集・測定技術を抜本的に見直し、全く新しい試料捕集・精製・測定技術を開発、外洋環境のような低濃度試料を用いて、その測定感度・信頼性を確認する作業が必須である。

これに挑戦した本研究で得られた、現時点の研究成果は下記の 2 つである。

1. ガラス吸着現象を防止するためのオールプラスチック製捕集装置

2. 低温捕集技術による揮発性と難揮発性の大気中 PFASs の一斉捕集

これらはまた研究の端緒についたばかりであるが、いずれも従来の大気分析技術の制限を大きく超えるポテンシャルを持つと考えられる。これらの関連研究は既に戦略的基盤技術高度化支援事業「樹脂/金属接合技術を用いた大気中全マトリクス捕集装置の開発」他として開始されており、3 年以内の普及製品の市販化が予定されている。これにより、従来の大気分析の常識を覆すブレークスルーが期待されるとともに、PFASs 等の新規 POPs 環境分析の信頼性の向上に貢献できると考えられる。

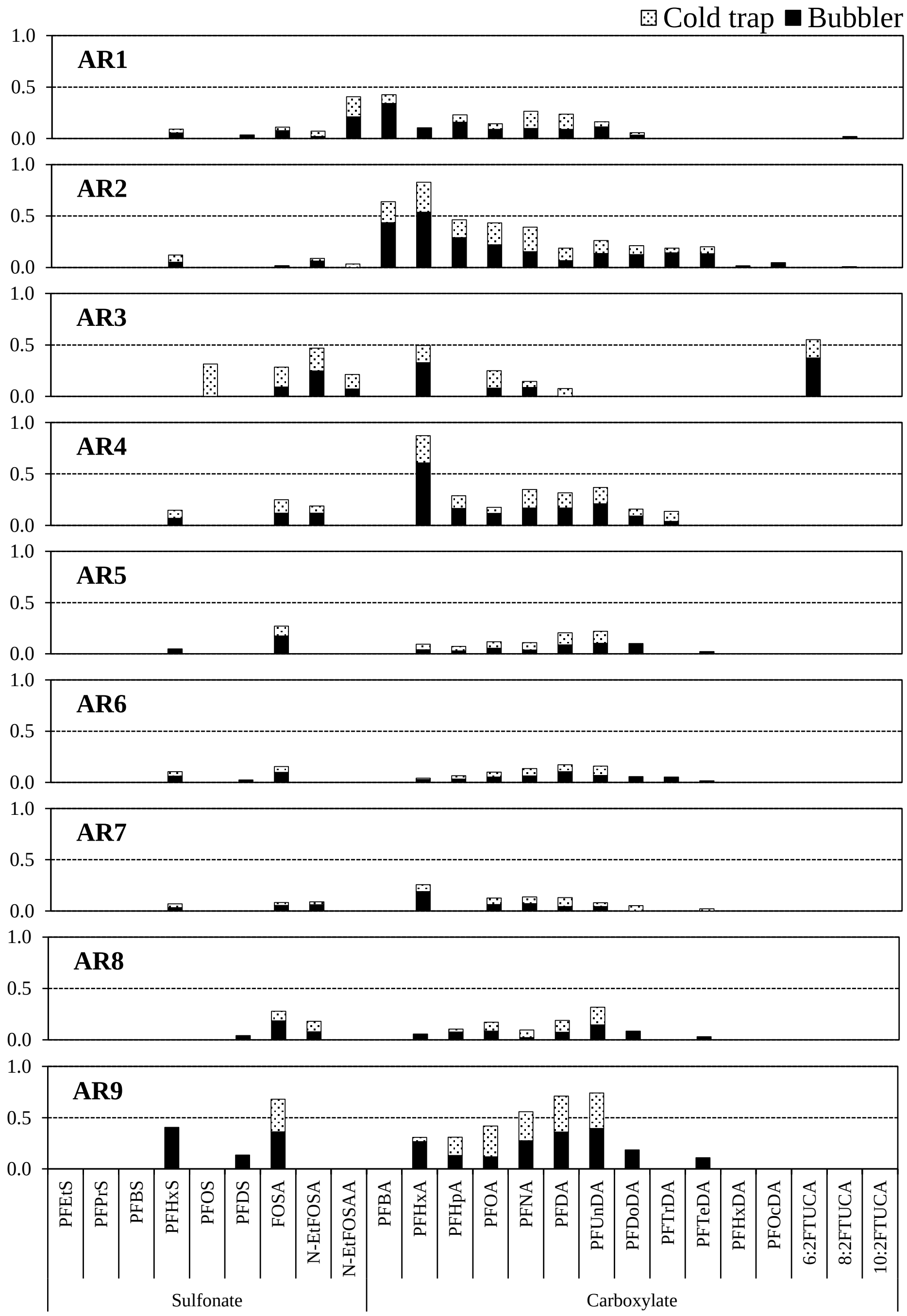


Figure 5.10 PFASs concentration in air (pg/m^3) collected in the Antarctic Sea and the Arctic sea in 2012 and 2013.

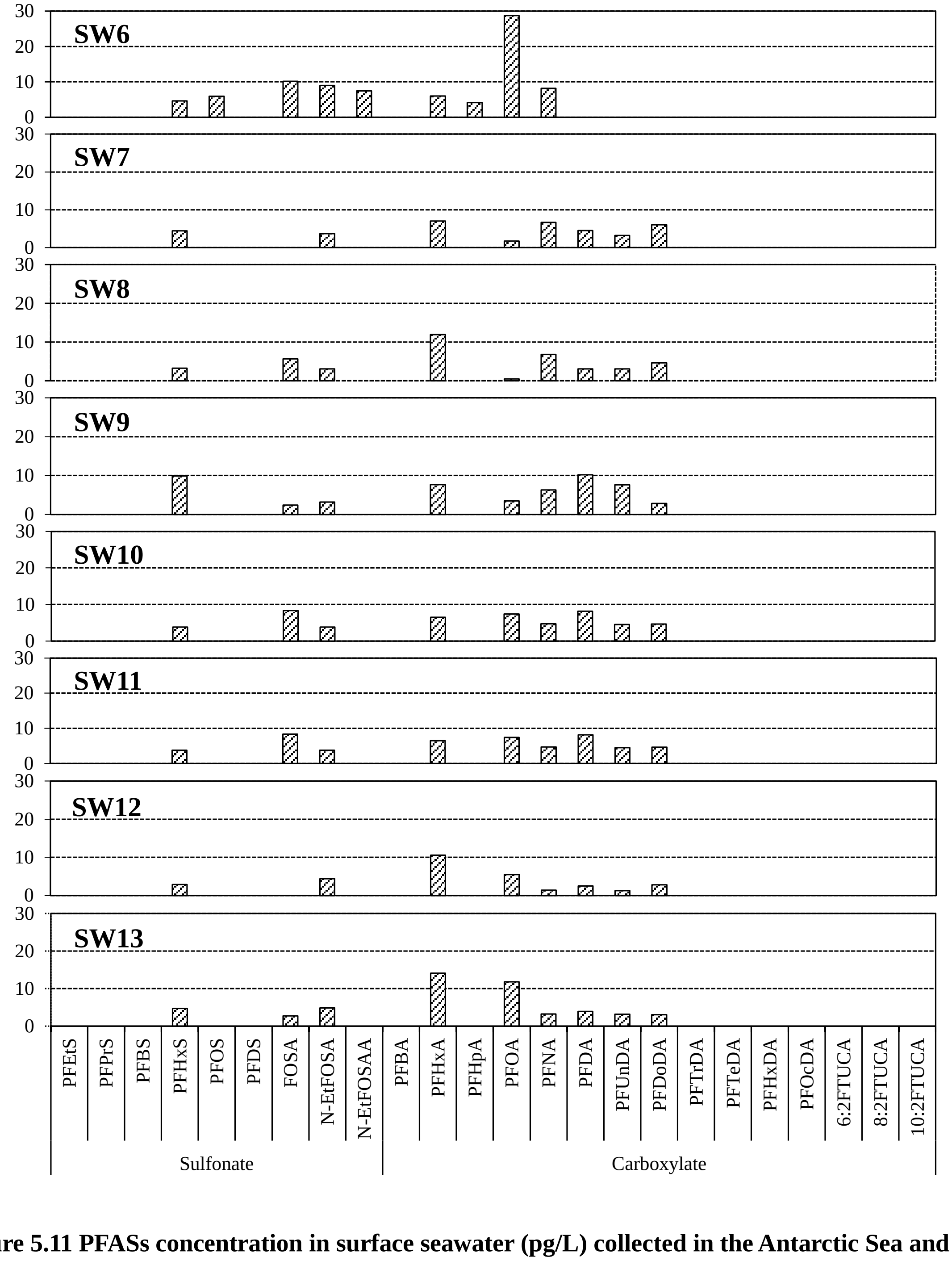


Figure 5.11 PFASs concentration in surface seawater (pg/L) collected in the Antarctic Sea and the Arctic sea in 2012 and 2013.

引用文献

1) Arp H.P.H., Goss K.-U., 2008. Irreversible sorption of trace concentrations of perfluorocarboxylic acids to fiber filters used for air sampling. *Atmos. Environ.*, **42**, 6869-6872.

2) Buck R. C., Franklin J., Berger U., Conder J. M., Cousins I. T., de Voogt P., Jensen A. A., Kannan K., Mabury S. A., van Leeuwen, S. P. J., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr. Enviro. Assess. Manage.*, **7**, 513-541.

3) Berger U., Herzke D., 2006. Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) extracted from textile samples. *Organohalog. Compd.*, **68**, 2023-2026.

4) Ahrens L., Taniyasu S., Yeung L. W., Yamashita N., Lam P. K., Ebinghaus R., 2010. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere*, **79**, 266-272.

5) Feng Y., Zushi Y., Masunaga S., 2015. Survey of perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors present in Japanese consumer products. *Chemosphere*, **127,** 262-268.

6) Higgins C. P., Luthy R. G., 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7251-7256.

第 6 章　結言

本研究では、脂溶性・半揮発性の物性を有する従来の Legacy POPs に対して、水溶性の Emerging POPs の代表である PFASs と BPs を研究対象とし、高精度・高感度分析法開発、実環境試料への適用、モニタリング結果の詳細解析を行った。

第 2 章「海水中超微量 PFASs の分析のための固相抽出カートリッジの開発」では、過去 10 年近く PFOS 分析法の標準技術であった、ISO25101 等、谷保らが開発した分析技術を改良し、外洋海水分析に最適化した固相抽出カートリッジである「WAXsea」を Waters 社と共同で開発した。これを用いた実証試験「2.3.4 実試料での検証実験」として、日本海で 2005 年から 2010 年にかけて採取した外洋試料を分析し、表層海水中に存在する PFASs 濃度が 5 年間で有意に増加している事を初めて明らかにした。

第 3 章「東日本大震災による陸域から海洋への PFASs インプットの解析」では、より具体的なケーススタディとして、東日本大震災前後の日本近海海水中 PFASs の分析を行い、表層水から深層水までの鉛直分布や表層海水分布の時系列変化を明らかにした。このデータを福島第一原発起源 RI の外洋輸送モデルにも使用された JCOPE シミュレーターに外挿する事で、東日本大震災によって発生した津波によって陸域から外洋環境へ放出された PFOS と PFOA の海流経由輸送過程が定量的に説明できる事を明らかにした。特に、シミュレーションによって計算された津波浸水域で震災以前に保管されていた PFOS と PFOA の陸上保管量（ = 外洋放出量）とそれぞれの工業生産量記録が一致する事を見出し、実試料微量分析とシミュレーターを併用する本解析手法により、信頼性の高い環境負荷量の見積もりが可能であることを発見した。

第 4 章「河川水中ビスフェノール類の分析方法開発と汚染状況の国際比較」では、PFASs よりも分解性の高い水溶性 Emerging POPs である BPs について、水試料中の分析技術を開発した。マトリックス効果を最小限にするための最適試料量や希釈倍率、固相抽出液の濃縮工程の有無等の条件検討を行うことで、信頼性のある環境水中 BPs の分析技術を開発することができた。また、開発した技術を日本、インド、韓国、中国の河川水試料に適用した。

その結果、河川水中からは測定した 8 種類の BPs うち BPA、BPS、BPF の 3 種類のみ検出された。東アジア地域と比較して、インドでは全く異なる化合物分布を示し、使用形態または環境残留性の違いが存在する事が明らかになった。

第 5 章「大気中 PFASs 測定法の開発」では、PFASs の海流経由長距離輸送現象を補完するために、全球分布に与える大気経由長距離輸送現象の寄与率を推定する事が必要であると

の視点に立ち、将来必要となる大気中微量 PFASs 測定技術の開発を目指し、国内分析装置メーカーとの共同開発により試作品の開発を行った。また、この試作品を用いて一般屋内、」屋外大気や現在まで報告例の無い、北極・南極・太平洋外洋域大気と外洋海水の極微量 PFASs の同時測定を達成した。

以上の成果により、PFASs や BPs 等、水溶性の Emerging POPs の陸域から海域への輸送現象には、陸水・沿岸水・底質間の物質移動だけではなく、黒潮海流など、地球規模での水経由輸送、即ち海流経由長距離輸送現象が重要な役割をはたしている事が明らかになった。これは脂溶性・半揮発性の Legacy POPs の長距離輸送現象が大気経由仮説で説明されている事と対照的であり、地球規模の有機汚染物質動態理解に新たな視点を加えるものと考えられる。

　また特に、本研究では従来技術そのままを用いた環境モニタリングではなく、従来技術では分析が困難な外洋海水中 PFASs や水試料中 BPs 等の測定を可能にする新技術である「WAXsea」や「BPs マトリックス効果の最小化のための予備検討」、開発中の大気試料低温捕集装置「CMS」等を基礎から開発し、研究現場でも利用可能なレベルで実用化、製品化を達成した点は特筆に値する。特に「WAXsea」については 2016 年 3 月に提案予定の ISO25101 の次期規格である「Water quality — Determination of per- and polyfluroroalkyl substances in water – Method using solid phase extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)」の基本技術として採用されており、ISO 国際標準技術としてデジュールスタンダードとなる事が期待できる。

研究成果

参考論文

[投稿論文]

1. Gamo T, Nakayama N, Takahata N, Sano Y, Zhang J, **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N. "The Sea of Japan and Its Unique Chemistry Revealed by Time-Series Observations over the Last 30 Years". Monographs on Environment, Earth and Planets (MEEP), **2**, 1−22, 2014 February.

2. 山下 信義, 宮澤 泰正, **山﨑 絵理子**, 谷保 佐知. "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化合物の海洋汚染現象の解析". *ぶんせき*, **10**, 586-590, 2014 年 10 月.

3. Miyazawa Y, Yamashita N, Taniyasu S, **Yamazaki E**, Guo X, Varlamov MS, Miyama T. "Oceanic dispersion simulation of perfluoroalkyl substances in the Western North Pacific associated with the Great East Japan Earthquake of 2011". *Journal of Oceanography*, **70**, 535−547, 2014 October.

4. 山下 信義, 谷保 佐知, **山﨑 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開発のための国際共同研究". *号外海洋*, **55**, 94-105, 2014 年 12 月.

5. **Yamazaki E**, Yamashita N, Taniyasu S, Miyazawa Y, Gamo T, Ge H, Kannan K. "Emission, dynamics and transport of perfluoroalkyl substances from land to ocean by the Great East Japan Earthquake in 2011". *Environmental Science and Technology*, **49**, 11421−11428, 2015 August.

6. **Yamazaki E**, Yamashita N, Taniyasu S, Lam J, Lam PKS, Moon HB, Jeong Y, Achyuthan H, Munuswamy N, Kannan K. "Bisphenol A and other bisphenol analogues including BPS and BPF in surface water samples from Japan, China, Korea and India". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 565−572, 2015 October.

7. **山﨑 絵理子**, 谷保 佐知, 島村 紘大, 佐々木俊哉, 山下 信義. "外洋海水中ペルフルオロアルキル化合物の固相抽出・分析技術の開発". *分析化学*, **64**, 759−768, 2015 年 10 月.

[学会プロシーディング]

1. **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N, Enomoto T, Kannan K. "Application of Cryogenic Moisture Sampler and recent technologies in the analysis of perfluoro alkyl substances". *Organohalogen Compounds*, **75**, 1299−1302, 2013 August.

2. **Yamazaki E**, Taniyasu S, Shimamura K, Yamashita N, Gamo T, Miyazawa Y, Kumamoto Y. "Estimation of Possible Input of PFOS Related Chemicals into the Ocean by the Earthquake 3.11 and Following Tsunami". Open Scientific Forum in The 6th Environment and Health Summer School (EHSS) on "Oceans and Human Health", Hong Kong, 2014 July.

3. Ge H, **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N, Zhang T, Hata M, Furuuchi M. "Development of Particle Sampler for Emerging POPs, PFOS and Related Chemicals Analysis". Open Scientific Forum in The 6th Environment and Health Summer School (EHSS) on "Oceans and Human

Health", Hong Kong, 2014 July. (Outstanding Poster Award 受賞)

4. **Yamazaki E**, Yamashita N, Ge H, Taniyasu S, Shimamura K, Suzuki N, Chung YM, Lam JCW, Lam PKS. "Trace analysis of PFOS and related chemicals in atmosphere using Cryogenic Air Sampler (CAS)". The 11th International Symposium on Persistent Toxic Substance (ISPTS2014), Hong Kong, 2014 October.

副論文

[投稿論文]

1. Wang J, Zhang Y, Zhang F, Yeung LWY, Taniyasu S, **Yamazaki E**, Lam PKS, Yamashita N, Dai J. "Age- and Gender-Related Accumulation of Perfluoroalkyl Substances in Captive Chinese Alligators (Alligator sinensis)". *Environmental Pollution*, 179, 61−67, 2013 May.

2. Yao Y, Zhu H, Li B, Hu H, Zhang T, **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N, Sun H. "Distribution and primary source analysis of per- and poly-fluoroalkyl substances with different chain length in surface and groundwater in two cities, North China". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108, 318−328, 2014 August.

3. Guruge SK, Noguchi M, Yoshioka K, **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yoshioka M, Yamanaka N, Ikezawa M, Tanimura N, Sato M, Yamashita N, Kawaguchi H. "Microminipigs as a new experimental animal model for toxicological studies: comparative pharmacokinetics of perfluoroalkyl acids". *Journal of Applied Toxicology*, 36, 68−75, 2015 April.

4. **Yamazaki E**, Falandysz J, Taniyasu S, Ge H, Jurkiewicz G, Yamashita N, Lam PKS. "Perfluorinated carboxylic and sulphonic acids in surface water media from the regions of Tibetan Plateau: Indirect evidence on photochemical degradation?". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 51, 63−69, 2015 November.

[学会プロシーディング]

1. **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N, Hanari N, Horii Y, Kannan K, Falandysz J. "Environmental degradation of perfluorocalboxilic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFSAs) - Are these real persistent organic pollutants?". *Organohalogen Compounds*, 75, 296−300, 2013 August.

2. Yamashita N, **Yamazaki E**, Falandysz J, Taniyasu S, Tsuruta M, Jurkiewicz G, Yang Y. "Perfluoro alkyl substances (PFAS) in the water compartments of Tibet, Mt. Gongga and the city of Chengdu". *Organohalogen Compounds*, 75, 310−313, 2013 August.

3. Jeong Y, **Yamazaki E**, Taniyasu S, Yamashita N, Moon HB. "Temporal trends of perfluorinated compounds (PFCs) in surface sediment from Lake Shihwa, Korea: between 2001 and 2011". *Organohalogen Compounds*, 75, 296−300, 2013 August.

[書籍]

1. Taniyasu S, Yamashita N, **<u>Yamazaki E</u>**, Rostkowski P, Yeung LWY, Kurunthachalam SK, Kannan K, Loganathan BG. “Chapter 11: Contamination Profiles of Perfluorinated Chemicals in the Inland and Coastal Waters of Japan Following the Use of Fire-Fighting Foams”. In Ahuja S, Andrade JBD, Dionysiou DD, Hristovski KD, Loganathan BG (Ed.), *In Water Challenges and Solutions on a Global Scale*, 1206, 221−244, 2015 December

学会発表

[口頭発表（登壇）]

1. **<u>Yamazaki E</u>**, Taniyasu S, Yamashita N, Enomoto T, Kannan K. “Application of Cryogenic Moisture Sampler and recent technologies in the analysis of perfluoro alkyl substances”. The 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013 26th August.

2. <u>山崎 絵理子</u>, 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. “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”. 東京大学大気海洋研究所共同利用研究集会海洋の微量元素・同位体に関する観測研究の進捗と新たな展開, 千葉, 2014 年 3 月 13 日.

[ポスター発表（登壇）]

1. **<u>Yamazaki E</u>**, Taniyasu S, Yamashita N, Hanari N, Horii Y, Kannan K, Falandysz J. “Environmental degradation of perfluorocalboxilic acids (PFCAs) and perfluorosulfonic acids (PFSAs) - Are these real persistent organic pollutants?”. The 33rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2013), Daegu, Korea, 2013 27th August.

2. <u>山崎 絵理子</u>, 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. “PFOS 関連物質の東日本大震災による海洋負荷現象の解析”. 第 21 回 E&E フォーラム「環境・エネルギー分野 研究ハイライト」, 茨城, 2014 年 6 月 18 日.

3. **<u>Yamazaki E</u>**, Yamashita N, Ge H, Taniyasu S, Shimamura K, Suzuki N, Chung MY, Lam JCW, Lam PKS. “Trace analysis of PFOS and related chemicals in atmosphere using Cryogenic Air Sampler (CAS)”. The 11th International Symposium on Persistent Toxic Substance (ISPTS 2014), Hong Kong, 2014 28th October.

4. **<u>Yamazaki E</u>**, Taniyasu S, Shimamura K, Yamashita N,Gamo T, Miyazawa Y, Kumamoto Y. “Estimation of possible input of PFOS related chemicals into the ocean by the earthquake 3.11 and following Tsunami”. Mini Workshop for the Open Scientific Forum in The 6th Environment and Health Summer School on Oceans and Human Health, Hong Kong, 2014 9th July.

謝辞

論文作成にあたり、金沢大学大学院自然科学研究科の指宿堯嗣先生、竹内浩士先生、尾形敦助先生にご指導ご助言を賜りました。ここに深甚の謝意を申し上げます。また、本論文の審査を引き受けて下さいました金沢大学大学院自然科学研究科の古内正美教授、畑光彦准教授に深く感謝いたします。

国立研究開発法人産業技術総合研究所の山下信義上級主任研究員、谷保佐知主任研究員には修士研究から博士研究に至るまで細部にわたるご指導を頂きました。ここに深く感謝いたします。

また、東京大学大気海洋研究所海洋化学部門の蒲生俊敬教授には海水試料採取にご協力いただき、海洋学の観点から多くのご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

本研究は、以下の多くの方々の多大なご協力のもと成果を得ることができました。
ニューヨーク州立大学ワッズワースセンターの Kannan Kurunthachalam 教授、香港城市大学の Lam Paul K.S.教授、Lam James 氏、Kwok Ying 氏、Tsui Mei Po 氏、グダニスク大学の Falandysz Jerzy 教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所の羽成修康研究員、埼玉県環境科学国際センターの堀井勇一研究員には投稿論文作成にあたり、多くのご助言を頂きました。ここに深く感謝いたします。

2016 年 3 月　山﨑絵理子