

論文内容の要旨

論文題目

有機フッ素化合物の汚染実態解明のための 生物モニタリング法開発と応用

氏名 吉兼 光葉

第1章 緒言

Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) に代表されるフッ素系界面活性剤（以下 Perfluoro compounds (PFCs) と総称する）は、1950 年から一般生活に用いる衣類やじゅうたん、傘など表面加工（撥水加工）やポリマー製造、半導体製品の製造過程などの産業分野など、様々な用途で広く使われてきた。

しかしながら、一般人や野生生物をはじめ、遠隔地を含む様々な地点の環境媒体から PFOS が検出され、生物や環境に対する有害性が懸念されたことから、2009 年 5 月にストックホルム条約（国際協調のもと残留性有機汚染物質の廃絶あるいは削減を進める条約）の第 4 回締約国会議で PFOS 及び前駆体 POSF が条約対象物質に追加されることとなった。また、これを受けて国内の化審法においても PFOS は 2010 年 4 月に第一種特定化学物質に指定された。更に、PFOA についても有害性や蓄積性が懸念され、諸外国では水道水の暫定基準が作られている。しかしながら、PFCs はその多岐に渡る用途ゆえに使用実態は不明であり、実際の環境中における汚染実態の把握と発生源の探索は今後の大きな課題となっている。

本研究では生物モニタリング手法を用いて、PFCs の国内における汚染実態の解明と発生源の探索を行うことを目的とした。

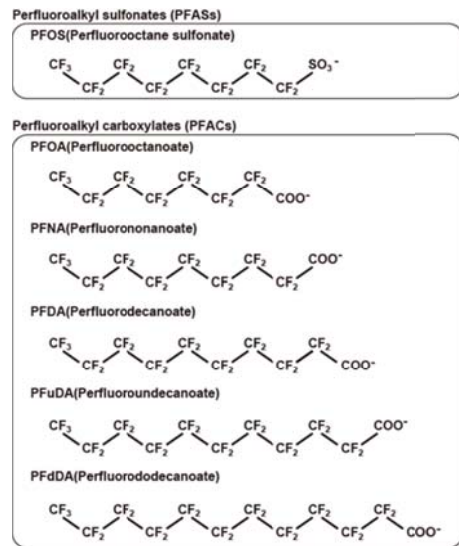


Fig. 1 PFCs の化合物名、略号と構造式

第 2 章 生物試料中の PFCs 微量分析法開発

本章では、生物試料中に蓄積する微量な PFCs まで正確に測定できる分析法の開発を目的とした。

2.1 試料組織からの抽出効率の検討

2.1.1 目的

従来法の試料組織からの抽出効率が十分であるかを確認することを目的とした。

2.1.2 方法

従来法に加えて、より強力な抽出法として、以下の 2 つの抽出法をイオンペア抽出の前に行い抽出効率の差を比較した。

[1]アルカリ分解法：試料組織をアルカリで溶かしてから抽出する方法。水と有機溶媒で分配する液々抽出において組織が邪魔をしない、原理的に最も高い抽出効率が期待できる方法である。

[2]高速溶媒抽出機 (PSE) 法：試料を耐圧セルに入れて温度と圧力をかけて溶媒溶液中に目的成分を抽出する方法で、比較的安定な化学物質の効率的な抽出方法として生物試料や土壌、底質試料を対象とした多くの適用例がある。

2.1.3 結果と考察

比較調査の結果 (Table1)、PFOS、PFOA ともに従来法や PSE 法では見えずにアルカリ分解で初めて見えてくる成分があることが分かった。そのため、最も試料からの抽出効率が良いと考えられるアルカリ分解法を用いて以降の分析は行った。

Table 1 抽出法検討結果

Preparation method	PFOA		PFOS	
	Recovery (%)	Concentration ng g ⁻¹ -wet	Recovery (%)	Concentration ng g ⁻¹ -wet
(1) ion pair extraction	94	1.3 ± 0.1	119	0.10 ± 0.0
(2) alkali digestion	101	10.5 ± 0.2	86	0.38 ± 0.0
(3) PSE+ion pair extraction	71	2.6 ± 0.1	87	0.10 ± 0.0
(4) PSE+alkali digestion	86	5.8 ± 0.4	71	0.41 ± 0.0

2.2 微量分析のためのブランク低減

2.2.1 目的

信頼性のあるデータを出すため、ブランクの低減をはかることを目的とした。

2.2.2 方法

操作中に用いる様々な器具などを個別に調査し、混入汚染の可能性のあるものは排除、あるいは洗浄を行った。

2.2.3 結果

ブランク対策の結果、検出下限値は 1 試料あたり、PFOS 0.03ng、PFOA 0.04 ng のレベルに低減された (Table 2)。これにより、バックグラウンド地点を含めほとんどの場所の二枚貝中の PFCs 濃度を明らかにすることができた (4.1 章)。

Table 2 ブランクレベルと検出下限値

	PFOS	PFOA	PFNA	PFDA	PFuDA	PFdDA
Blank level (ng/sample)	0.00	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02
¹³ C-Recovery (%)	74	95	-	85	-	81
IDL (ng/sample)	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
MDL (ng/sample)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.02

第 3 章 トンボを使った陸域生物モニタリング手法の検討

本章では、陸域の PFCs 汚染実態を明らかにするため、化学物質の生物蓄積を利用して汚染の状態を見るツール (化学物質捕集剤) として使える指標生物の探索とモニタリング手法の提案を目的とした。

3.1 昆虫等の生物に蓄積される PFCs

指標生物を探索する過程で、昆虫及び昆虫食の生物の中にモニタリングの対象化学物質 (PFCs) が比較的高い濃度で蓄積していることが見出された (Fig.2)。

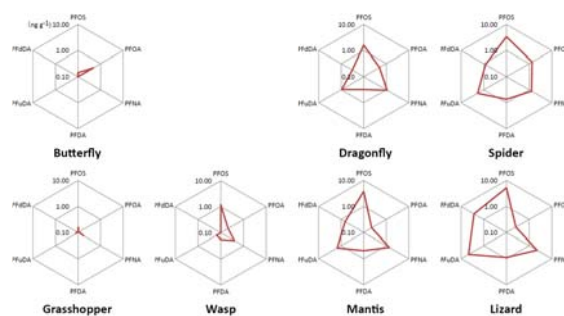


Fig. 2 昆虫等の生物に蓄積する PFCs

PFCs 蓄積量の高い肉食性の生物の中でも、行動範囲が比較的広く、簡便に採取できるトンボが、PFCs モニタリングの指標生物として、最も高いポテンシャルを持っていると考えられた。

3.2 トンボの陸域モニタリングの指標生物としての適用性調査

PFCs の陸域生物モニタリングの指標生物として、トンボを提案するために基礎的な情報を集めて、より詳細な適用性評価と適した候補種の選定を行った。

3.2.1 生態と生活史からの絞り込み

トンボ目の中でも、広域に分布し採取しやすい不均翅亜目トンボ科のトンボで、長距離移動性のないものが、本研究目的にそった生物種であると考えられ、以降この科に属するトンボについて基礎情報を集めた。

3.2.2 蓄積時期

トンボに PFCs が蓄積する時期を明らかにするため、羽化後の経過日数の分かるトンボを再捕獲実験(羽化したてのショウジョウトンボにマークをつけて放ち、マーク付きのトンボを数週間後に再捕獲する)を行い、個別に PFCs 蓄積量を分析した。

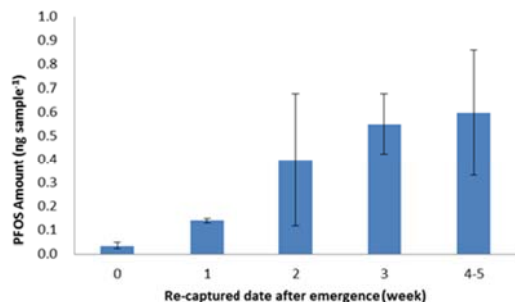


Fig.3 羽化後の経過週数と PFOS 蓄積量

調査の結果、羽化後の未成熟期間(1週~2週目)にショウジョウトンボのオスは PFOS を蓄積しつづけ、3週目以降、成熟すると体内の PFOS 量には大きな変化がない様子が明らかになった(Fig.3)。

生活史の異なるノシメトンボのオスにおいても羽化後の未成熟期に比べて成熟期の PFOS 蓄積量が高い様子が示された。メスは産卵のためか成熟後期に PFOS 蓄積量が下がる様子が見られた。これらの結果から、体色に変化して識別しやすい成熟オスを用いることで、比較可能なデータが得られることが示された。

3.2.3 種差性差

トンボの種類や性により PFCs の蓄積量や蓄積組成に違いがあるのか、同一採取地点において複数種を採取して調査した。

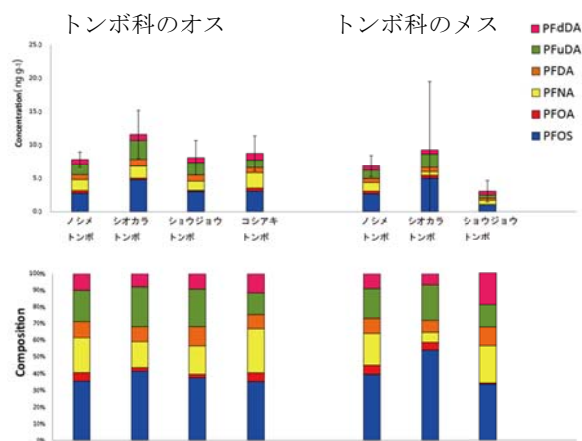


Fig.4 トンボの種差と性差

同一採取地点で採取されたトンボ科の4種類のオスは、PFCs 濃度、組成がともに類似しており、統計的にも有意差がないことが分かった。一方、トンボ科のメスは組成や濃度が異なったり、個体間のばらつきが大きい様子が見られた(Fig.4)。これらの結果から、オスを用いると種類の異なるトンボを併用できる可能性が示された。

3.3 陸域モニタリング手法の提案

以上の検討結果をまとめ、複数の異なる種類のトンボの成熟オスを併用して、広い範囲をカバーできる陸域モニタリング手法を提案した。

第4章 生物モニタリングによる PFCs 環境汚染調査

本章では二枚貝及び今回新たに開発したトンボを用いた生物モニタリングによる沿岸と陸域の PFCs 汚染実態の把握を目的として研究をすすめた。また、生物モニタリングにより発見された PFCs 濃度の高い地域について、河川水分析を組み合わせた発生源の探索と特定を行った。

4.1 二枚貝による沿岸のモニタリング

国内沿岸で採取した二枚貝全試料から PFCs が検出された。例として PFOS のモニタリング結果を Fig.5 に示す。



Fig.5 日本全国の二枚貝中の PFOS レベル

本研究の分析結果をもとに、二枚貝中の各 PFCs 蓄積量の中央値が 0.04 から 0.31 ng g^{-1} の間におさまることが示された。また、生物濃縮を経て水からほとんど検出されない PFuDA (C11) や PFdDA (C12) が約 97% 以上の二枚貝試料で検出された。また、各地点の PFCs 濃度や組成の比較から、大都市に近く人間活動の影響を受けやすい半閉鎖的な海域に PFCs レベルが高い傾向が認められた。

4.2 トンボによる陸域のモニタリング

トンボ全試料から PFCs が検出された。例として PFOS のモニタリング結果を Fig.6 に示す。

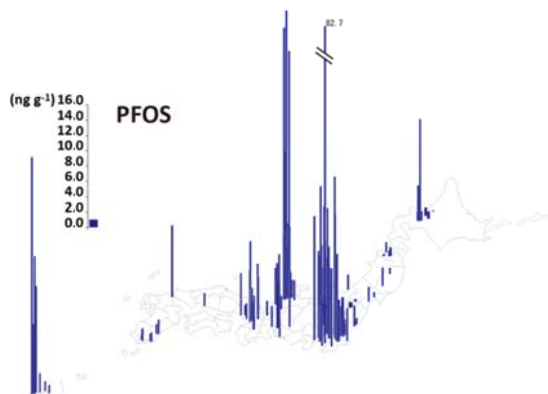


Fig.6 日本全国のトンボ中の PFOS レベル

組成については二枚貝とよく似た結果となったが、平均濃度は全体的に二枚貝よりずっと高い

ことが示された (PFCs 蓄積量の中央値が 0.29-3.83 ng g^{-1})。PFOS は採取地点全体を通して濃度が高い様子が見られ、二枚貝でも高い地点が見られた関東圏、北陸に加えて沖縄と北海道でも 10 ng g^{-1} を超える濃度が検出された。

4.3 発生源調査

分析の結果、北陸及び北茨城にも人口密集地点と匹敵する汚染源があることが示唆されたため、現地での詳細調査を行った。

その結果、PFCs の特徴的な組成を持つ北茨城では、河川の調査から、製材業の会社が発生源として見出された。北陸においては、沿岸および河川の調査の結果、沿岸付近の二つの会社、併せて 3 つの工場が大口の発生源であることが見出された。一方、内陸の山間部に存在する産業廃棄物埋め立て処分場の周辺にも PFCs 汚染が広がっている様子が明らかになった。

第 5 章 結語

本研究で開発した分析法を用いて、全国二枚貝中の PFCs 蓄積組成、蓄積レベルが明らかになった。特に、水中からほとんど検出されない長鎖 PFACs を含む PFCs が全国ほとんどの地点で検出され、国内の汚染の概要と地域ごとの特徴が明らかになってきた。新たに提案したトンボによる陸域生物モニタリング手法を通して、内陸での PFCs の汚染の広がりや発生源と目される環境中濃度の高い地点が示された。また、発生源探索の足掛かりとして、モニタリング結果が有効に活用できることが示された。

既に規制対象物質である PFOS はもとより、一部の国では PFOA や長鎖 PFACs も廃絶への動きが始まっている。これらをうけて、国内の PFCs の排出状況も、今後大きな変動が予想される。本研究で実用化した生物モニタリングの手法は、その変化をとらえるための鋭敏で有用なツールと考えられ、この研究で得られた測定情報をベースライン値としつつ、今後の研究によって規制効果の確認やリスク評価のための基礎情報の獲得、残された発生源の発見などが進むことが期待される。