

南極におけるアデリーペンギンへの有機フッ素化合物類汚染実態調査

京都大学大学院地球環境学堂 田中周平、雪岡聖
愛媛大学沿岸環境科学研究センター 野見山桂

研究の背景および目的

撥水性・撥油性を有する人工有機フッ素化合物類であるペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) はテフロン加工のフライパンなど様々な製品で使用されてきた。PFAAs は、北極圏のシロクマをはじめとし、世界中の野生動物から検出され、その難分解性・長距離移動性が懸念されている。本研究では、1981年と1991年に南極で採取されたアデリーペンギンを対象に15種のPFAAsの分析を行うことで、南極大陸におけるアデリーペンギンの有機フッ素化合物類汚染の現況を明らかにすることを主目的とする。

研究内容および成果

分析対象としたアデリーペンギンおよびコウテイペンギン試料の概要を表1に示す。試料は1981年もしくは、1991年に南極で採取されたアデリーペンギン ($n=15$) およびコウテイペンギン ($n=2$) とした。アデリーペンギンは成鳥 ($n=15$) および雛 ($n=15$) とし、コウテイペンギンは成鳥 ($n=2$) とした。アデリーペンギンに関して、成鳥のオスが5個体、メスが5個体、オスの雛が5個体とした。コウテイペンギンはオス・メス

表1 対象とした南極のアデリーペンギン・コウテイペンギン試料の概要

No.	生物種	サンプル ID	採取日	性別	年齢	成長段階	体長 cm	体重 g
1		3F	1981/11/06-07	メス	-	成鳥	51.8	5,420
2		3M	1981/11/06-07	オス	-	成鳥	52.8	5,860
3		P-2F	1981/11/06-07	オス	-	成鳥	-	-
4		5F	1981/11/22	オス	-	成鳥	-	-
5		5M	1981/11/22	メス	-	成鳥	-	-
6		AJ303	1990/12/29	オス	0.01 year	雛	18.7	230
7	アデリー ペンギン	AJ302	1991/1/1	オス	0.01 year	雛	12	47
8		AJ023	1991/1/7	オス	0.06 year	雛	31.3	1,038
9		AJ024	1991/1/7	オス	0.03 year	雛	23.1	497
10		AJ025	1991/1/7	オス	0.05 year	雛	27.1	601
11		AP010	1991/1/15	オス	-	成鳥	68.8	4,510
12		AP122	1991/1/18	オス	-	成鳥	70.8	4,590
13		AP189	1991/1/18	メス	-	成鳥	65.7	4,400
14		AP206	1991/1/18	メス	-	成鳥	68.3	4,191
15		AP214	1991/1/18	メス	-	成鳥	68.4	4,642
16	コウテイ ペンギン	EP001	1990/9/14	オス	-	成鳥	105.4	24,000
17		EP004	1990/9/14	メス	-	成鳥	108.6	26,500

1 個体ずつとした。切り出したアデリーペンギンおよびコウテイペンギン試料の組織と分析試料量を表 2 に示す。

表2 アデリーペンギン・コウテイペンギン試料の組織と採取量

No.	生物種	試料番号	組織	採取量(g)
1	アデリーペンギン	3F	筋肉(胸筋)	0.25
2	アデリーペンギン	3F	脂肪	0.50
3	アデリーペンギン	3M	筋肉(胸筋)	0.50
4	アデリーペンギン	3M	脂肪	0.50
5	アデリーペンギン	P-2F	筋肉(胸筋)	0.50
6	アデリーペンギン	P-2F	脂肪	0.50
7	アデリーペンギン	5F	筋肉(胸筋)	0.50
8	アデリーペンギン	5F	脂肪	0.50
9	アデリーペンギン	5M	筋肉(胸筋)	0.50
10	アデリーペンギン	5M	脂肪	0.50
11	アデリーペンギン	AJ303	筋肉(胸筋)	0.19
12	アデリーペンギン	AJ303	脂肪	0.50
13	アデリーペンギン	AJ302	筋肉(胸筋)	0.29
14	アデリーペンギン	AJ023	筋肉(胸筋)	0.50
15	アデリーペンギン	AJ023	脂肪	0.50
16	アデリーペンギン	AJ024	筋肉(胸筋)	0.26
17	アデリーペンギン	AJ024	脂肪	0.50
18	アデリーペンギン	AJ025	脂肪	0.50
19	アデリーペンギン	AP010	筋肉(胸筋)	0.50
20	アデリーペンギン	AP010	脂肪	0.50
21	アデリーペンギン	AP122	筋肉(胸筋)	0.50
22	アデリーペンギン	AP122	脂肪	0.50
23	アデリーペンギン	AP189	筋肉(胸筋)	0.50
24	アデリーペンギン	AP189	脂肪	0.50
25	アデリーペンギン	AP206	筋肉(胸筋)	0.50
26	アデリーペンギン	AP206	脂肪	0.50
27	アデリーペンギン	AP214	筋肉(胸筋)	0.50
28	アデリーペンギン	AP214	脂肪	0.50
29	コウテイペンギン	EP001	筋肉(胸筋)	0.50
30	コウテイペンギン	EP004	筋肉(胸筋)	0.50
31	コウテイペンギン	EP004	脂肪	0.50

本試料を凍結乾燥機 (FDU-2200、EYELA 製) に供した後、専用ミキサーを用いて粉砕しホモジナイズを行った。筋肉試料、脂肪試料を図 1 に示す。筋肉試料は暗茶色で脂肪試料は明るい赤茶色であった。

その後、各試料を 0.19~0.50 g 秤量し、Metyl tert-buthyl ether (MTBE) を用いたイオンペア抽出を実施した。試料入りの遠沈管に 0.5 M Tetrabutylammonium hydrogen sulfate

(水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH を 10 に調整した)、0.25 M 炭酸ナトリウム緩衝液を各 1 mL 添加した。MTBE を 3 mL 加えた後、遠心分離機 (KUBOTA) に 3,000 rpm



図1 筋肉・脂肪試料のホモジナイズの様子

で 5 分間かけた。次に、約 3 mL の上澄みの MTBE 層を別の遠沈管に分取した。同操作を繰り返し行った。分取した約 6 mL の MTBE に窒素パージをし、乾固しないようにメタノールを 3 mL 添加した。脂肪試料の窒素パージおよびクリーンアップの様子を図 2 に示す。

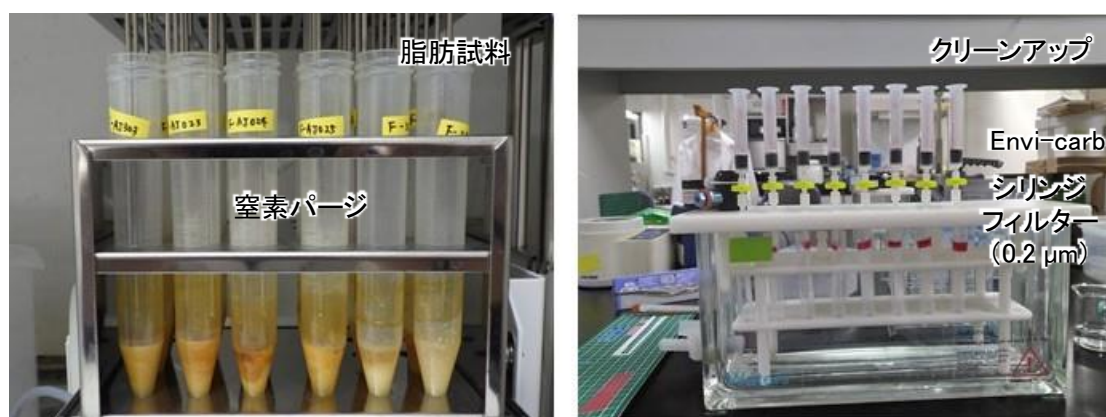


図2 脂肪試料の窒素パージおよびクリーンアップの様子

同操作を繰り返し、MTBE から 3 mL のメタノールに置換した。クリーンアップは、0.2 μm シリンジフィルター (Agilent) でろ過し、ENVI-carbTM (250 mg, Supelco) に通液した。最終的に 1 mL に定容し、検液とした。筋肉試料および脂肪試料の前処理の様子を図 3 に示す。

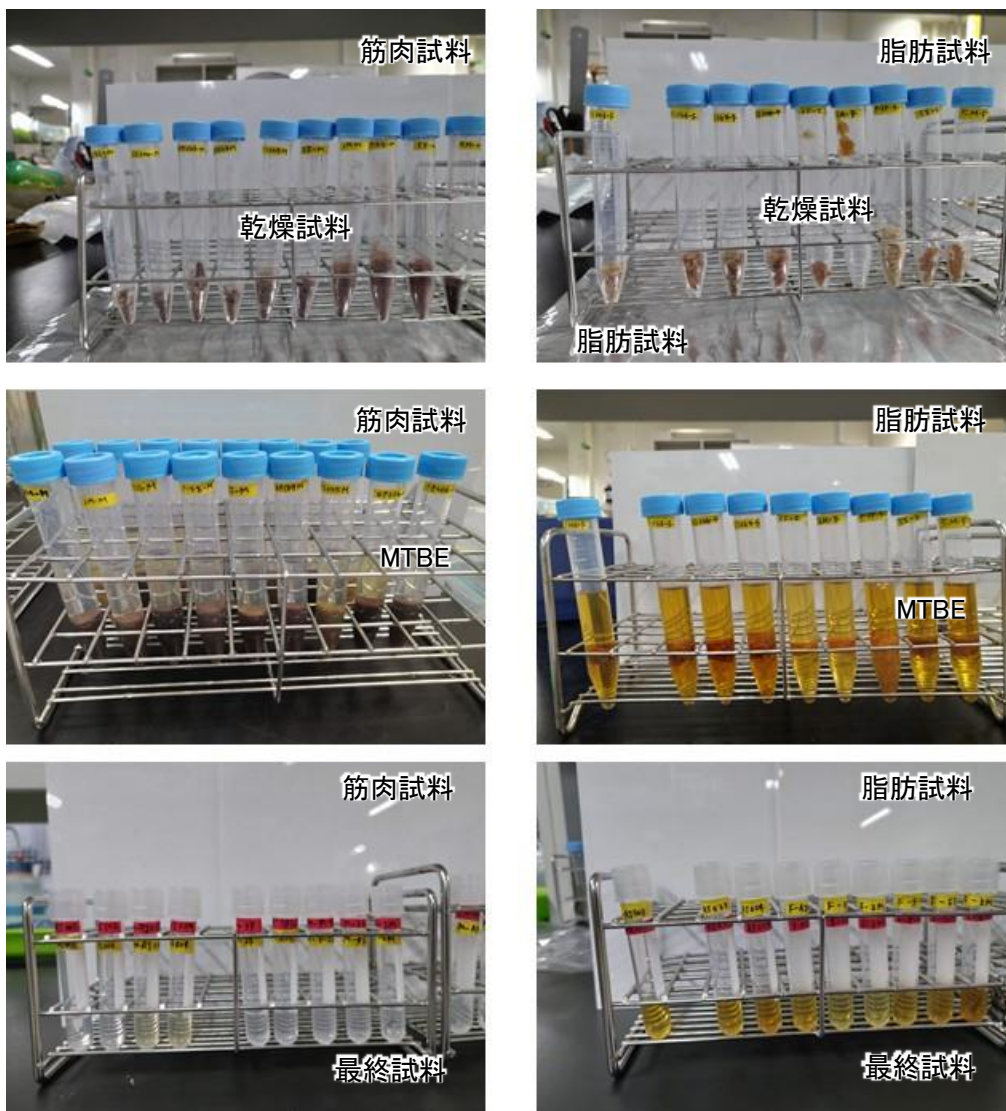


図3 筋肉・脂肪試料の前処理の様子

液体クロマトグラフィー質量分析装置（HPLC-MS/MS）を用いて、15種のPFAAsの測定を行った。HPLCに1200SL（Agilent）、MS/MSに6470 Triple Quadrupole（Agilent）を用いた。定量は絶対検量線法により行い、0.05～10 ng/mLに調整した標準溶液9点で作成した。本装置の検出下限値（IDL）、定量下限値（IQL）は、0.003～0.21 ng/mL、0.010～0.63 ng/mLであった。シグナル/ノイズ（S/N）比が10程度であった標準溶液（0.05, 0.1 ng/mL）を繰り返し測定し（ $n = 5$ ）、得られた測定値から標準偏差を求め、その3倍をIDL、10倍をIQLとした。本前処理によるPFAAsの回収率を図4に示す。回収率は、 $42 \pm 20\%$ （PFDA）～ $107 \pm 45\%$ （PFNA）であり、一部のPFAAs（PFNA, PFDA, PFUnDA, PFOS）を除いて、変動係数は20%未満であった。

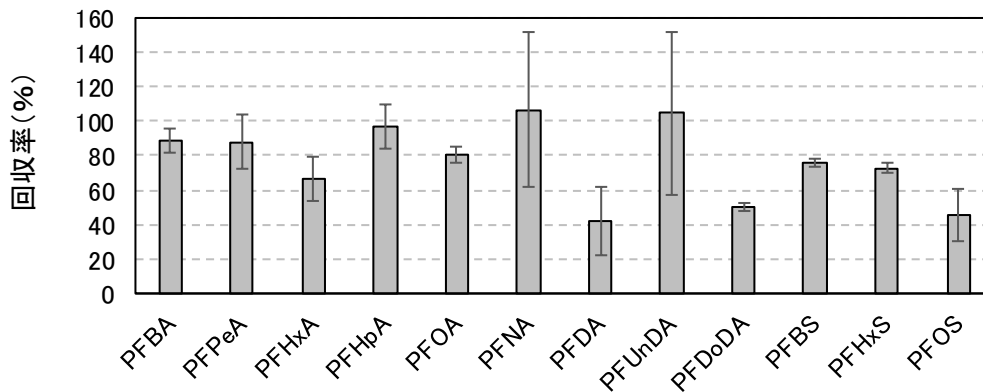


図4 本前処理方法におけるPFAAsの回収率

アデリーペンギンおよびコウテイペンギンの筋肉試料における 15PFAAs の含有量は 16~46 ng/g-dry であり、その中でも、雛は 23~42 ng/g-dry、成鳥は 13~32 ng/g-dry であった。物質別の含有量は、PFBA (C4) が 2~24 ng/g-dry、PFHxA (C6) が 5~23 ng/g-dry、PFOA (C8) が 0.3~0.9 ng/g-dry、PFDA (C10) が 1.3~3.8 ng/g-dry PFOS が 0.3~4.9 ng/g-dry であり、炭素数が 8 である PFOA や PFOS と比較して炭素数が 6 の PFHxA の含有量が高かった。

南極のアデリーペンギンおよびコウテイペンギンの脂肪中の PFAAs 含有量を図 5 に示す。1981 年試料については、PFBA、PFHxA が高濃度で検出された。続いて、PFDA、PFTrDA、PFOS が検出された。1991 年の成鳥からは一部で PFHxA が検出されたが、その他の物質はあまり検出されなかった。一方で 1991 年の雛からは PFBA、PFHxA、PFDA、PFDoDA などが検出された。コウテイペンギンの脂肪からは PFAAs はあまり検出されなかった。

南極のアデリーペンギンおよびコウテイペンギンの筋肉中の PFAAs 含有量を図 6 に示す。1981 年試料については、PFBA、PFHxA、PFDA、PFTrDA、PFOS が高濃度で検出された。検出された物質の傾向は脂肪試料中と類似していたことから、C4、C6、C10 のカルボン酸と C8 のスルホン酸による汚染が進んでいたことが読み取れた。筋肉試料についても、コウテイペンギンからは PFAAs はあまり検出されなかった。

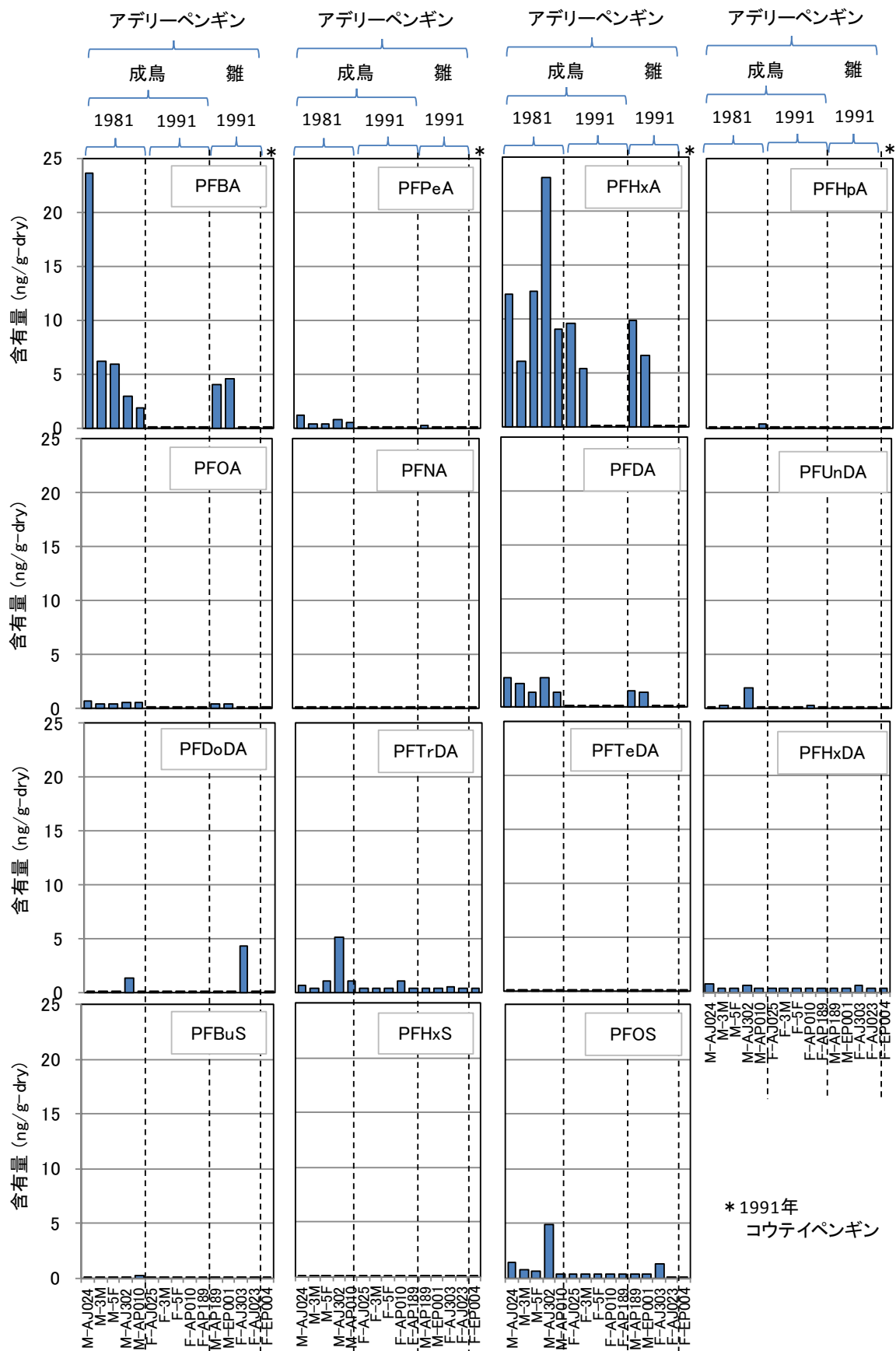


図5 南極のアデリーペンギン・コウテイペンギンの脂肪中のPFAAs含有量

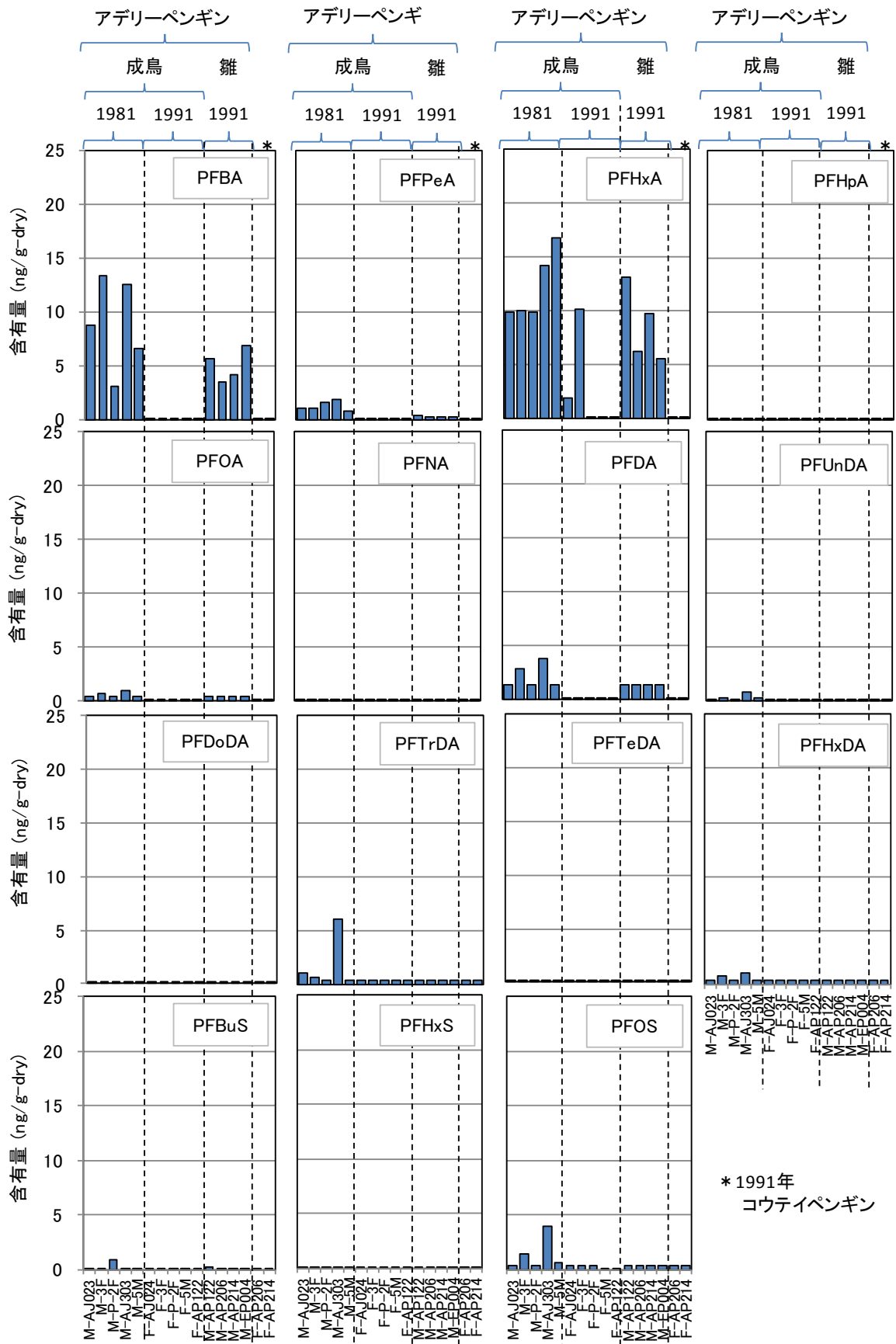
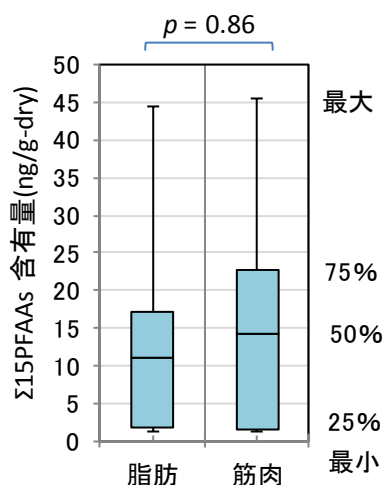


図6 南極のアデリーペンギン・コウテイペンギンの筋肉中のPFAS含有量

脂肪試料、筋肉試料中の $\Sigma 15\text{PFAAs}$ 含有量の比較を **図 7** に示す。



**図7 脂肪と筋肉中の
PFASs含有量の比較**

脂肪試料中の $\Sigma 15\text{PFAAs}$ 含有量の平均値は 13.9 ng/g-dry であり、筋肉試料中では 14.8 ng/g-dry であり、有意な差はなかった ($p = 0.86$)。

試料別の $\Sigma 15\text{PFAAs}$ 含有量の比較を **図 8** に示す。1981 年の成鳥中の $\Sigma 15\text{PFAAs}$ 含有量の平均値は 29.1 ng/g-dry であり、1991 年の雛中の平均値 13.6 ng/g-dry と比較すると有意に高かった ($p < 0.001$)。1991 年の成鳥中の平均値は 4.1 ng/g-dry であり、同年の雛中の含有量と比較すると、有意に小さかった ($p < 0.001$)。1981 年の雛の値がないため、考察が難しいが、1991 年の試料で比較を行うと、成鳥よりも雛で多く $\Sigma 15\text{PFAAs}$ が含有されていたことが示された。また、1991 年のアデリーペンギンの成鳥とコウテイペンギンの成鳥中の $\Sigma 15\text{PFAAs}$ 含有量を比較すると、コウテイペンギンの平均値は 1.3 ng/g-dry と低かったが、試料数が少ないため、 p 値は 0.06 であった。

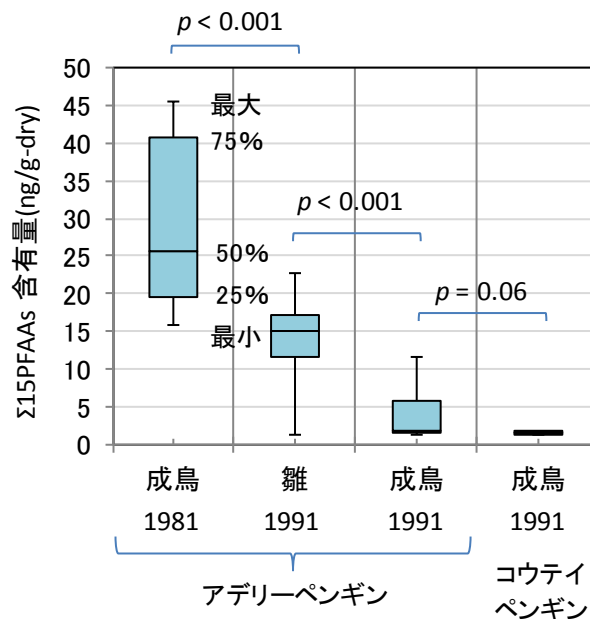


図8 試料別のΣ 15PFAs含有量の比較
(脂肪と筋肉)

南極などの極域におけるペルフルオロアルキルカルボン酸類 (PFCA) の汚染の要因のひとつとして、PFCA の前駆体であるフッ素テロマーアルコール類 (FTOH) による大気への拡散が報告されている。炭素数の短い PFHxA (C6) の前駆体である 6:2 FTOH が大気を通じて、極域に到達し、その過程で PFHxA に分解していることが考えられる。また脂肪試料に関して、大半の試料において検出下限値を下回り、不検出 (N.D.) であった。その理由として、図 2 に示したように、本前処理方法では夾雑物が多く残存し、分析結果に影響を与えたと予想された。今後は、分析精度を上げることと、もし可能なら、2000 年、2010 年、2020 年のペンギン試料を入手し、南極における PFASs 汚染の影響の時間変化を明らかにしたいと考えている。