

短報

福岡県内公共用水域における4-t-オクチルフェノールの実態調査について

藤川和浩・永島聡子・志水信弘・石橋融子

福岡県内の公共用水域の環境基準点を対象として、4-t-オクチルフェノール（以下、4-t-OP と略す）の実態調査を行った。その結果は、調査地点 122 地点において、平成 26 年度の 4-t-OP 濃度は $< 0.0004 \sim 0.15 \mu\text{g/L}$ ($n = 488$)、27 年度は $< 0.0004 \sim 0.027 \mu\text{g/L}$ ($n = 488$)、28 年度は $< 0.0004 \sim 0.18 \mu\text{g/L}$ ($n = 488$) であり、水生生物保全のための指針値 $0.4 \mu\text{g/L}$ を超える地点はなかった。本調査における検出地点の割合は、平成 26 年度は 74%、27 年度は 76%、28 年度は 75% であった。次に、ダム及び海域について、4-t-OP 濃度の鉛直分布を検討したところ、ダムの底層の濃度が表層に比べて、高い傾向が見られた。また、4-t-OP と懸濁物質 (SS) との関係を検討したところ、ダムにおいて、SS への 4-t-OP の吸着の影響が示唆された。

[キーワード : 4-t-オクチルフェノール (4-t-OP) 、ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) 、固相抽出、水生生物保全水質環境基準]

1 はじめに

4-t-オクチルフェノール (4-t-OP) は、4-t-オクチルフェノールエトキシレートが分解して生成する副生成物であり、化学物質排出把握管理促進法 (化管法) の第一種指定化学物質である p-オクチルフェノールの異性体の一つである。P-オクチルフェノールは、主に、接着剤、印刷インクやワニスに用いられる油性フェノール樹脂の原料、工業用の界面活性剤として用いられるポリ (オキシエチレン) オクチルフェニルエーテルの原料に使われており、これまで、環境省が実施した内分泌攪乱化学物質環境実態調査結果等で検出事例が報告されている¹⁾。また、化学物質の環境リスク評価も行われており、これによれば環境中の 4-t-OP の分布は、底質に 99%以上分布していると予測されている²⁾。

水生生物保全水質環境基準は、生活環境を構成する水生生物及びその餌生物並びにそれらの生息又は生育環境の保全を目的として設定された。我が国に生息する魚介類及びその餌生物に係る化学物質の毒性等に関する知見、公共用水域等における検出状況等から判断し、随時、追加されている。この他に、検出状況等からみて、環境基準とせず、引き続き知見の集積に努めるべきと判断された物質を要監視項目としている。4-t-OP は、要監視項目の一つで指針値が設定され、継続的な水質測定と推移の把握が求められている。今回、福岡県内公共用水域での 4-t-OP の実態把握を目的として調査を実施したので報告する。

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

2 分析方法

2・1 採水地点及び調査期間

採水地点を図1に示す。調査は、福岡県内の河川 (70地点)、ダム (3地点) 及び海域 (19地点) を対象とし、平成 26 年度から 28 年度に実施した。採水は、5 月 (春季)、7 月 (夏季)、10 月または 11 月 (秋季)、1 月 (冬季) の季節毎に行い、ダム及び海域については、表層と底層を採水した。

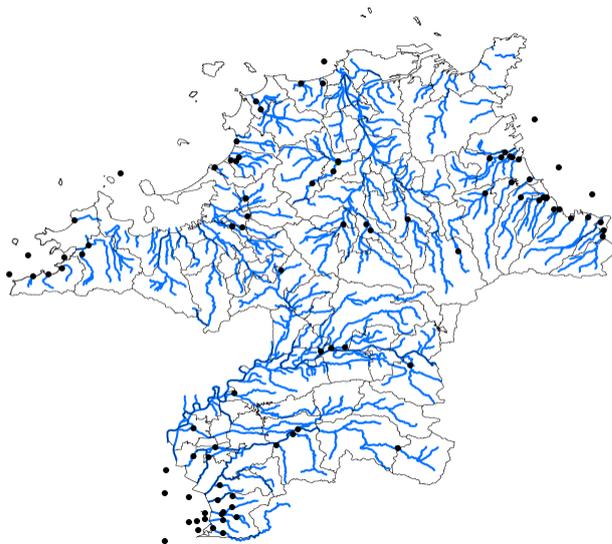


図1 採水地点

2・2 4-t-OP分析の試薬及び各種溶液調製

4-t-OP 標準試薬は、和光純薬製の p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールを用いて、サロゲート試薬として、

TRC社製の4-t-オクチルフェノール(¹³C₆)を用いた。また、内部標準試薬として、関東化学製の4-n-NP-2,3,5,6-d₄を用いた。アセトン及びジクロロメタンは、和光純薬製の残留農薬・PCB測定用を用いた。

4-t-OP標準液は、p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール1 mgを全量フラスコ20 mLに採り、アセトンを標線まで加え、この溶液を、ジクロロメタンで100倍希釈し、調製した。サロゲート溶液は、4-t-オクチルフェノール(¹³C₆) 1 mgを全量フラスコ20 mLに採り、アセトンを標線まで加え、この溶液を、アセトンで10倍希釈し、調製した。内標準原液は、4-n-NP-2,3,5,6-d₄ 10 mgを全量フラスコ10 mLに採り、アセトンを標線まで加えて調製した。内標準液は、内部標準原液をジクロロメタンで500倍に希釈し調製した。検量線標準液は、4-t-OP標準液を2.5～250 μLの範囲で段階的に希釈し、これらにサロゲート溶液10 μL及び内標準液10 μLを加え、ジクロロメタンで約0.5 mLに調製した。

2・3 4-t-OP分析の器具及び装置

カートリッジ型固相カラムは、Waters製 Oasis HLB plus LP Extraction Cartridgeを抽出用に、Waters製 Sep-Pak Dry Cartridgeを脱水管に用いた。固相抽出は、Waters製 CHRATEC Sep-Pak Concentrator SPC10-Pを用いて、脱水及び乾燥には、久保田製作所製のユニバーサル冷却遠心機 KUBOTA 5800及びエムエス機器製 DRI-BLOCK DB-3Lを用いた。分析には、島津製作所製のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) GC/MS-QP 2010 ultraを用いた。

2・4 4-t-OPのGC/MSの分析条件

GC/MS分析は、公定法³⁾ に準じて行い、その条件を表1に示す。

表1 GC/MS分析条件

GC条件		HP-5ms (アジレント・テクノロジー製)
キャピラリーカラム		長さ30m、内径 0.25 mm、膜厚0.25 μm
キャリアガス流量		He, 1.2 mL/min Constant flow
カラム昇温プログラム		50°C(1 min) → 8°C/min → 280°C(5min)
気化室温度、注入量		250°C、2 μL (splitless)
MS条件		
イオン化電圧		70 eV
イオン源温度		200°C
インターフェース温度		280°C

2・5 4-t-OPの前処理方法

4-t-OPの前処理は、公定法³⁾ 及び藤川らの検討した方法⁴⁾ に従った。

2・6 回収率及び定量下限値

4-t-OPの回収率は、サロゲートの回収率とし、定量下限値 (MQL) は、化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版)⁵⁾ を参考に、標準試料の測定結果 (n = 7) の標準偏差の10倍とした。標準溶液 (濃度0.005 μg/L) を調

製し、2・5の方法で処理した試験液の回収率は、82～ 85 % で良好であり、4-t-OPのMQLは、0.0004 μg/Lであった。

3 結果と考察

3・1 環境水試料の回収率

環境試料水に添加したサロゲートの回収率の結果を表2に示す。全域の全平均は50～119 % (平均76%) で、河川では、50～119% (平均78%)、ダムでは、50～100% (平均76%)、海域では、50～114% (平均74%) であった。公定法³⁾ では、試料に添加したサロゲート物質の回収率が、50～120%であることを確認することとなっている。今回、分析した試料では、すべてこの範囲内であり、分析条件を満たしていた。

表2 環境水の4-t-OPの年度毎の回収率

区分	年度	平成26年度 (年4回)	平成27年度 (年4回)	平成28年度 (年4回)	全期間 (12回)
全域 n = 122	最大	117%	119%	108%	119%
	最小	50%	50%	50%	50%
	平均	77%	76%	76%	76%
河川 n = 70	最大	117%	119%	100%	119%
	最小	50%	50%	50%	50%
	平均	80%	79%	75%	78%
ダム n = 9	最大	100%	91%	90%	100%
	最小	53%	61%	50%	50%
	平均	79%	76%	71%	76%
海域 n = 43	最大	114%	86%	108%	114%
	最小	50%	55%	57%	50%
	平均	72%	72%	78%	74%

3・2 環境水中の4-t-OP濃度

年度毎の4-t-OPの濃度は、平成26年度は、<0.0004～0.15 μg/L (n = 488 地点)、27年度は、<0.0004～0.027 μg/L (n = 488 地点)、28年度は、<0.0004～0.18 μg/L (n = 488 地点) の範囲であった。年度毎の濃度分布を表3に示す。

表3 4-t-OPの濃度分布

採水時期	濃度(μg/L)	春季	夏季	秋季	冬季	年間平均
平成26年度 検体数 n = 488	～0.0004	21.3%	31.1%	29.5%	23.8%	26.4%
	0.0004～0.001	27.0%	25.4%	31.1%	23.0%	26.6%
	0.001～0.005	49.2%	38.5%	38.5%	47.5%	43.4%
	0.005～0.010	1.6%	2.5%	0.0%	3.3%	1.8%
	0.010～0.040	0.8%	1.6%	0.0%	2.5%	1.2%
平成27年度 検体数 n = 488	～0.0004	27.0%	17.2%	39.3%	13.1%	24.2%
	0.0004～0.001	22.1%	23.8%	21.3%	14.8%	20.5%
	0.001～0.005	43.4%	39.3%	32.0%	64.8%	44.9%
	0.005～0.010	5.7%	13.9%	5.7%	5.7%	7.8%
	0.010～0.040	1.6%	5.7%	1.6%	1.6%	2.7%
平成28年度 検体数 n = 488	～0.0004	23.8%	22.1%	27.9%	26.2%	25.0%
	0.0004～0.001	28.7%	25.4%	35.2%	23.8%	28.3%
	0.001～0.005	41.8%	46.7%	28.7%	43.4%	40.2%
	0.005～0.010	4.9%	5.7%	6.6%	5.7%	5.7%
	0.010～0.040	0.0%	0.0%	1.6%	0.8%	0.6%
	0.040～	0.8%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%

表3より定量下限値 (0.0004 μg/L) 以上の割合は、平成26年度は、68.9～78.7% (平均73.6%)、27年度は、60.7～86.9% (平均75.8%)、28年度は、72.1～77.9% (平均75.0%) であった。県内の環境水中の4-t-OP濃度は、最も厳しい類型 (淡水域・生物特A) の指針値の0.4 μg/Lを超えた検体はなかったが、平成26年度の夏季と秋季及び28

年度の春季に、それぞれ 0.15 µg/L、0.09 µg/L 及び 0.18 µg/L と報告下限値の 0.04 µg/L 以上を検出した。これらの検体の特徴として、懸濁物質 (SS) が 730 mg/L、4800 mg/L 及び 130 mg/L と非常に高い傾向が見られ、SS 由来⁶⁾の可能性が考えられる。

3・3 ダム及び海域での 4-t-OP 濃度の鉛直分布

ダム及び海域は、表層及び底層を採取し、ダムの採取水深差は、20～53 m、海域は、0.5～16 m であった。そこで、ダム及び海域の 4-t-OP 濃度の鉛直分布を検討した。表層より底層の 4-t-OP の値が高かった割合は、それぞれのダムの平均で 75.0～83.3% であった。この割合より、ダムでは水深が深くなるにつれ、底層側の方に 4-t-OP が多く含まれていると考えられた。これは、表層付近の 4-t-OP が光分解⁷⁾されているか、もしくは、4-t-OP は疎水性で、SS に多く含まれることから、ダムは、比較的対流が穏やかで、粒子が沈降するため、表層から底層への移送が起きている⁶⁾と考えられる。海域は、水深による差がほとんどなかった。これは、海域の試料が、ダムに比べて、水深の差が小さく、浪や干満により粒子の沈降が抑えられている可能性が考えられる。

3・4 4-t-OP と懸濁物質 (SS) の関係

4-t-OP は、SS に多く含まれている⁶⁾と考えられるため、4-t-OP と SS 濃度について、河川、ダム及び海域の表層、底層でどの程度、差があるのか比較検討した。全データを、調査地点区分 (河川、ダム(表層、底層)、海域(表層、底層)) に分けて、4-t-OP と SS の平均濃度を表 4 に示す。表 4 の全期間平均値より、ダムは、4-t-OP 濃度が表層より底層が 3 倍以上高く、SS 濃度も 2 倍以上高くなっていることから、4-t-OP が SS に吸着し底層側へ沈降していると考えられる。また、海域は、表層と底層で、4-t-OP と SS 濃度はあまり変化がなく、明確な違いは見られなかった。

表 4 区分毎の表層及び底層の 4-t-OP 及び SS 平均濃度

分析項目	区分 検体数	河川	ダム(表層)	ダム(底層)	海域(表層)	海域(底層)
		n = 620	n = 17	n = 32	n = 173	n = 192
4-t-OP (µg/L)	平成26年度	0.0034	0.0014	0.0016	0.0022	0.0022
	平成27年度	0.0021	0.0007	0.0050	0.0044	0.0036
	平成28年度	0.0027	0.0009	0.0041	0.0023	0.0024
	全期間平均	0.0027	0.0010	0.0036	0.0030	0.0027
SS (mg/L)	平成26年度	46.9	1.9	11.3	9.9	10.2
	平成27年度	15.8	2.8	6.2	9.6	9.4
	平成28年度	11.7	4.7	5.9	14.0	14.0
	全期間平均	24.8	3.2	7.8	11.2	11.2

次に各年度の季節毎に、河川、ダム、海域の調査地点区分に分けて、4-t-OP と SS の関係について検討した。年度毎の季節別の 4-t-OP の平均濃度を SS 平均濃度で除したグラフを図 2～4 に示す。また、調査地点区分に分けた、年度毎の季節別の SS 平均濃度を表 5 に示す。図 2～4 から、

ダムの 4-t-OP 濃度/SS 濃度の値が、河川と海域に比べて高くなっている。表 5 よりダムの SS 平均濃度は、河川や海域の 3～5 割程度であるため、図 2～4 から分かるようにダムの 4-t-OP 濃度/SS 濃度の平均値は、河川や海域の 3 倍～4 倍の値であった。このことから、河川や海域に比べて、ダムでは、SS に 4-t-OP が多く吸着していると考えられる。また、図 2～4 から 4-t-OP 濃度/SS 濃度の季節変化は、ダムは、夏季に低く、海域は、夏季に高い傾向が見られたが、河川では、平成 26 年度の秋季及び 28 年度の春季を除くと、ほぼ同程度で、季節変動は見られなかった。これらの要因については、今後の検討課題である。

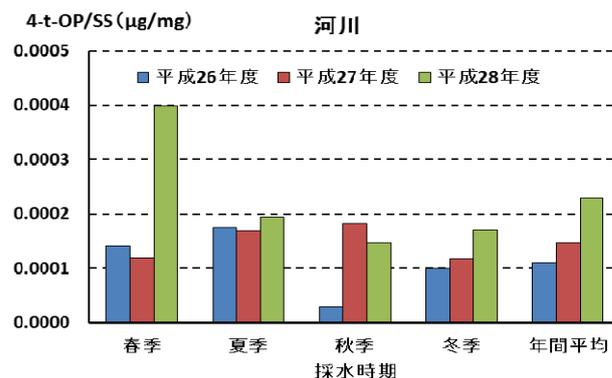


図 2 季節毎の 4-t-OP と SS の濃度比 (河川)

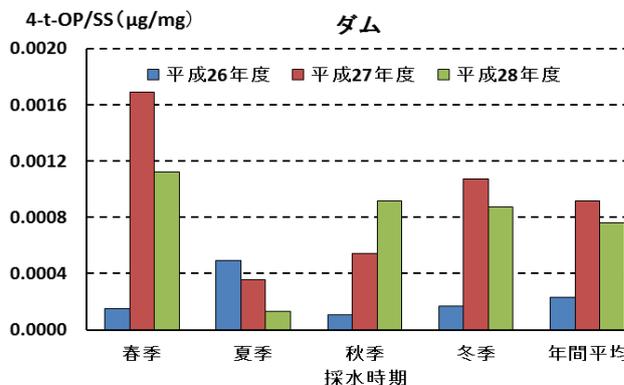


図 3 季節毎の 4-t-OP と SS の濃度比 (ダム)

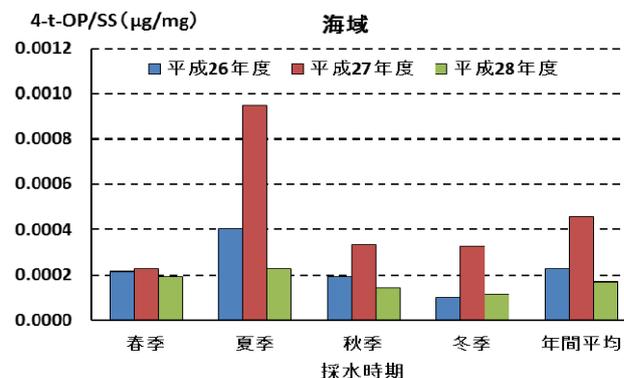


図 4 季節毎の 4-t-OP と SS の濃度比 (海域)

表5 年度毎の季節別のSS平均濃度

採水年度	時期	春季	夏季	秋季	冬季	年間平均
	検体数	n = 85	n = 85	n = 85	n = 85	n = 340
平成26年度	河川	12.6	30.6	128.5	32.9	51.1
平成27年度	SS濃度	18.9	11.6	10.6	19.4	15.1
平成28年度	(mg/L)	13.6	9.4	12.0	11.9	11.7
平成26年度	ダム	13.8	4.1	4.2	5.4	6.9
平成27年度	SS濃度	1.8	6.8	6.9	5.2	5.2
平成28年度	(mg/L)	2.9	11.2	5.0	3.7	5.7
平成26年度	海域	9.8	8.0	8.8	16.0	10.6
平成27年度	SS濃度	12.5	6.6	11.5	8.0	9.6
平成28年度	(mg/L)	14.3	11.0	14.8	16.1	14.0

4 まとめ

4-*t*-OPを平成26年度から28年度まで季節毎に分析した結果、以下のことが分かった。

- 1) 定量下限値 (0.0004 µg/L) 以上の地点の割合は、平成26年度は74%、27年度は76%、28年度は75%であり、水生生物保全のための最も厳しい指針値 0.4 µg/L を超えた地点はなかった。
- 2) ダムと海域で、4-*t*-OP濃度の鉛直分布を検討した結果、海域では、ほとんど差がなかったが、ダムでは、表層より底層の4-*t*-OPの値が高くなっていった。これは、4-*t*-OPがSSに吸着しており、ダムでは、対流が穏やかなため、表層から底層への移送が起こっていると考えられる。

(英文要旨)

Survey on 4-*tert*-octylphenol in public water area (rivers, dams and the sea) in Fukuoka Prefecture

Kazuhiro FUJIKAWA, Satoko NAGASHIMA, Nobuhiro SHIMIZU, Yuko ISHIBASHI

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

We surveyed the 4-*tert*-octylphenol (4-*t*-OP) concentrations in public water area in Fukuoka Prefecture. The 4-*t*-OP concentrations measured at 122 locations were < 0.0004–0.15 µg/L (*n* = 488) in 2014, < 0.0004–0.027 µg/L (*n* = 488) in 2015, and < 0.0004–0.18 µg/L (*n* = 488) in 2016. None of the samples exceeded the guidance level of 0.4 µg/L for the protection of aquatic creatures. The proportion of samples that 4-*t*-OP was detected in was 74% in 2014, 76% in 2015, and 75% in 2016. We examined the distribution of 4-*t*-OP among different water layers in a dam and the sea, and found that the concentrations in the dam bottom layer were higher than those in the surface layer. We also examined the relationship between 4-*t*-OP and suspended solids, and found that 4-*t*-OP adsorbed on suspended solids in the dam.

[Key words ; 4-*tert*-Octylphenol(4-*t*-OP) , Gas Chromatography Mass Spectrometry(GC/MS) , Solid phase extraction , Water Quality Standard to protect Aquatic Creatures]

- 3) 河川、ダム、海域の調査地点区分に分けて、4-*t*-OPとSSとの関係について検討した結果、ダムでは、SSにより多くの4-*t*-OPが吸着していると考えられた。また、4-*t*-OP濃度/SS濃度の季節変化は、ダムでは夏季に低く、海域では夏季に高い傾向が見られた。

参考文献

- 1) 74. p-オクチルフェノール：化学物質ファクトシート、環境省、2012.
- 2) [6] 4-*t*-オクチルフェノール：化学物質の環境リスク評価 第2巻、環境省、2003.
- 3) 水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について：平成25年3月、環水大水発第1303272号付表1、2015.
- 4) 藤川和浩ら：福岡県保健環境研究所年報第41号、97-100、2014.
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成20年度版）
- 6) 佐来栄治ら：三重県北部河川のアルキルフェノール類とビスフェノールAについて(第2報)、三重県保健環境研究所年報第1号、2000.
- 7) PHENOL, 4-(1,1,3,3-TETRAMETHYLBUTYL) : OECD SIDS, Initial Assessment Report , 1995.