

## 報 文

## 大阪市内公共用水域におけるノニルフェノール、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸およびその塩の存在実態について

大方正倫、市原真紀子、藤原康博、先山孝則

## Presence of nonylphenol and LAS in public waters of Osaka city

Masanori OKATA, Makiko ICHIHARA, Yasuhiro FUJIWARA and Takanori SAKIYAMA

## Abstract

The presence of nonylphenol (NP) and linear alkylbenzene sulfonic acid and its salts (LAS) was investigated in public waters of Osaka city. We measured concentrations of NP and LAS using gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) and liquid chromatograph-tandem mass spectrometer (LC-MS/MS), respectively. The results showed that the concentrations of NP and LAS in public waters of Osaka city were below water quality standards. Relatively high concentration of NP and LAS in Neyagawa basin indicated the influence of raw sewage and effluent from wastewater treatment plants.

**Key words:** nonylphenol, LAS, water quality standard

## I はじめに

環境基本法第 16 条に基づき定められている公共用水域の水質汚濁に係る環境基準には、27 項目の「人の健康の保護に関する環境基準」と 13 項目の「生活環境の保全に関する環境基準」がある[1]。水質汚濁防止法では、公共用水域の水質の汚濁の状況を常時監視することを定め、環境基準項目はその対象として位置づけられている。

この環境基準の中で比較的新しい項目に、ノニルフェノール(以下、「NP」という)と直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(以下、「LAS」という)がある。NP は、主として工業用の界面活性剤として用いられるノニルフェノールエトキシレート(以下、「NPnEO」という)の合成原料であり[2]、平成 24 年 8 月に環境基準項目に追加された。また、LAS は、主として家庭の洗濯用洗剤の界面活性剤として使用される物質であり[3]、平成 25 年 3 月に環境基準項目に追加された。NP、LAS とともに、「生活環境の保全に関する環境基準」の中の「水生生物の保全に係る環境基準」として位置づけられ、生活環境を構成する有用な水生生物およびその餌生物ならびにそれらの生息または生育環境の保全を目的として設定されている。国内の公共用水域における最新(平成 30 年度)の測定結果によると、環境基準達成率は、NP が 100%、LAS が 99.6%である[4]。

これまで大阪市内水域においても、NP や LAS の常時監視が行われ、我々はその水質分析を担当してきた。

そこで本報では、その結果についてまとめ、大阪市内水域における NP と LAS の地理的濃度分布や季節的濃度変動などの実態について考察した。

## II 方法

## 1) 試料の採取

## (1) 測定地点および試料

大阪府が定める「公共用水域の水質測定計画」に基づき、図 1 および表 1 に示す 27 地点を対象とした。試料は、水質調査方法[5]に準拠して採取したものを用いた。なお、河川域では、原則、順流時に採取されている。

## (2) 測定回数

## ① NP

平成 25 年度から測定を開始しており、本報では、令和元年度までの計 7 年間の測定結果を対象とした。測定回数は、平成 28 年度までは、類型指定がなされている地点のうち、環境基準点は年 12 回(毎月)、準環境基準点は年 4 回(5 月、8 月、11 月、2 月)、類型指定がなされていない地点のうち、河川域は年 1 回(8 月)、大阪湾海域は年 4 回(5 月、8 月、11 月、2 月)が原則であり、測定を開始した平成 25 年度のみ、一部の地点で増減があった。一方、平成 29 年度からは、類型指定がなされている地点のうち、環境基準点は年 4 回(5 月、8 月、11 月、2 月)、準環境基準点は年 2 回(8 月、2 月)であり、類型指定がなされていない地点は年 1 回(8 月)であった(詳細は、表 1 および表 5 を参照)。

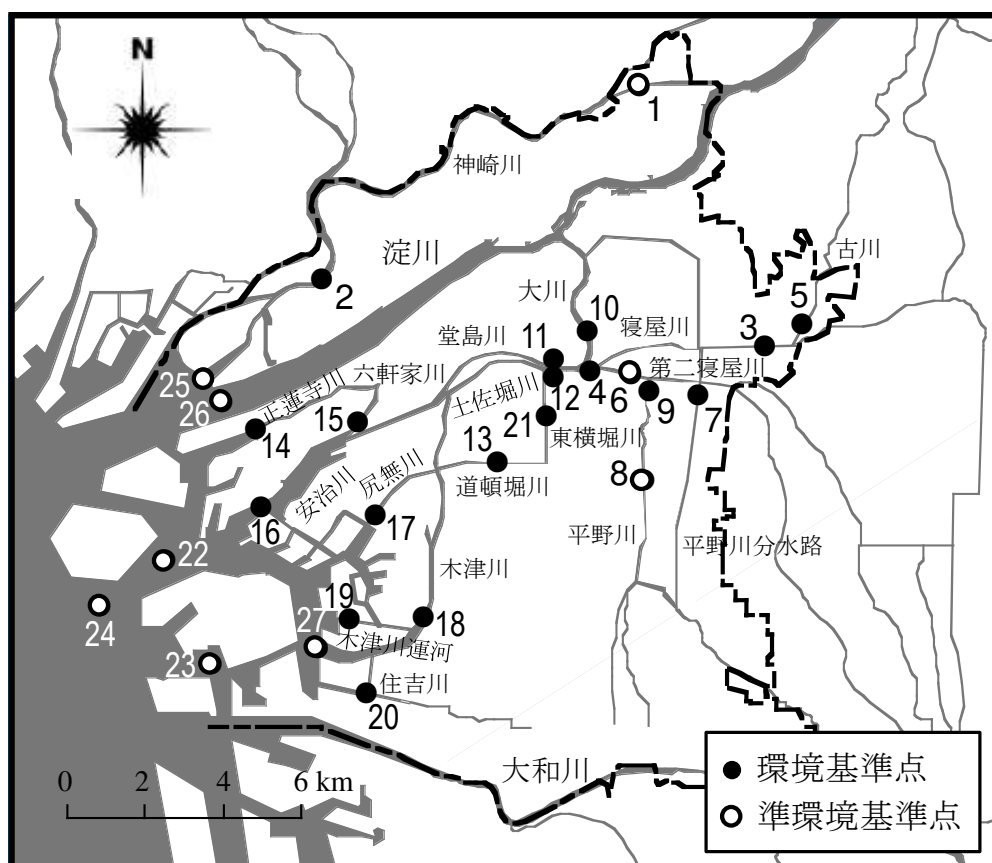


図1 大阪市内水域の測定地点

表1 測定地点の詳細および測定項目の累計測定回数

| 地点番号 | 地点名            | 水域名   | 河川名    | 水生生物の保全に係る<br>環境基準の類型指定 | 累計測定回数 |     |
|------|----------------|-------|--------|-------------------------|--------|-----|
|      |                |       |        |                         | NP     | LAS |
| △ 1  | 小松橋            | 神崎川   | 神崎川    | 生物B                     | 23     | 12  |
| ○ 2  | 千船橋            | 神崎川   | 神崎川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 3  | 今津橋            | 寝屋川   | 寝屋川    | 指定なし                    | 7      | 6   |
| ○ 4  | 京橋             | 寝屋川   | 寝屋川    | 指定なし                    | 7      | 6   |
| ○ 5  | 徳栄橋            | 寝屋川   | 古川     | 指定なし                    | 7      | 6   |
| △ 6  | 下城見橋           | 寝屋川   | 第二寝屋川  | 指定なし                    | 7      | 6   |
| ○ 7  | 天王田大橋          | 寝屋川   | 平野川分水路 | 指定なし                    | 7      | 6   |
| △ 8  | 南弁天橋           | 寝屋川   | 平野川    | 指定なし                    | 9      | 6   |
| ○ 9  | 城見橋            | 寝屋川   | 平野川    | 指定なし                    | 9      | 6   |
| ○ 10 | 桜宮橋            | 市内河川  | 大川     | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 11 | 天神橋(右岸)        | 市内河川  | 堂島川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 12 | 天神橋(左岸)        | 市内河川  | 土佐堀川   | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 13 | 大黒橋            | 市内河川  | 道頓堀川   | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 14 | 北港大橋下流 700 m   | 市内河川  | 正蓮寺川   | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 15 | 春日出橋           | 市内河川  | 六軒家川   | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 16 | 天保山渡           | 市内河川  | 安治川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 17 | 甚兵衛渡           | 市内河川  | 尻無川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 18 | 千本松渡           | 市内河川  | 木津川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 19 | 船町渡            | 市内河川  | 木津川運河  | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 20 | 住之江大橋下流 1100 m | 市内河川  | 住吉川    | 生物B                     | 60     | 24  |
| ○ 21 | 本町橋            | 市内河川  | 東横堀川   | 生物B                     | 60     | 24  |
| △ 22 | 大阪港 No.5 ブイ跡   | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |
| △ 23 | 南港             | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |
| △ 24 | 大阪港関門外         | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |
| △ 25 | 神崎川河口中央        | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |
| △ 26 | 淀川河口中央         | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |
| △ 27 | 木津川河口中央        | (大阪湾) | (大阪湾)  | 指定なし                    | 19     | 12  |

注. 地点番号横の○印は環境基準点、△印は準環境基準点を意味する。

## ② LAS

平成 26 年度から測定を開始しており、本報では、令和元年度までの計 6 年間の測定結果を対象とした。測定回数は、類型指定がなされている地点のうち、環境基準点は年 4 回(5 月、8 月、11 月、2 月)、準環境基準点は年 2 回(8 月、2 月)であり、類型指定がなされていない地点のうち、河川域は年 1 回(8 月)、大阪湾海域は年 2 回(8 月、2 月)であった(詳細は、表 1 および表 6 を参照)。

## 2) 分析

環境庁告示[1]の付表(以下、「告示付表」という)に準拠し、以下の分析方法とした。いずれも空試験の結果を差し引いて試料中の対象物質の濃度を算出した。

|       |                                                                                                                                                                                                                 |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試料    | 500 mL                                                                                                                                                                                                          |
|       | 1 mol/L 塩酸にて pH 3 に調整<br>0.5 mg/L サロゲート溶液 100 μL 添加<br>(4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノール- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> )                                                                                                |
| 固相抽出  | ジールサイエンス製 InertSep Slim-J PLS-3<br>コンディショニング:<br>ジクロロメタン、メタノール、超純水 各 10 mL<br>通水速度: 20 mL/min<br>洗浄: 超純水 20 mL                                                                                                  |
| 水分除去  | 遠心分離 3000 rpm で 3 min                                                                                                                                                                                           |
| 脱水・溶出 | Waters製 Sep-Pak Dry<br>(ジクロロメタン 10 mL で洗浄済み)<br>を下方に連結し、ジクロロメタン 10 mL で溶出                                                                                                                                       |
| 濃縮    | 窒素ガス吹付にて乾固直前まで<br>ジクロロメタン 25 μL で溶解                                                                                                                                                                             |
| 転溶    | ヘキサン 1 mL 添加                                                                                                                                                                                                    |
| 精製    | Waters製 Sep-Pak Plus Silica<br>コンディショニング:<br>ジクロロメタン/ヘキサン(3:2) 10 mL、ヘキサン 10 mL<br>試料負荷: 試料溶液(ヘキサン) 1 mL 全量<br>洗浄: 試料溶液の試験管をヘキサン 1 mL で<br>3回洗浄し、洗液を負荷<br>前捨て: ヘキサン 6 mL を負荷<br>溶出: ジクロロメタン/ヘキサン(3:2) 15 mL で溶出 |
| 濃縮    | 窒素ガス吹付にて 1 mL 以下まで<br>5 mg/L 内標準液(ノニルフェノール-d <sub>4</sub> ) 10 μL 添加                                                                                                                                            |
| 定容    | ヘキサンで 1 mL に定容                                                                                                                                                                                                  |
| GC-MS |                                                                                                                                                                                                                 |

図 2 NP の試験操作フロー

## (1) NP

試験操作フローおよびガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)での測定条件を、それぞれ図 2 および表 2 に示す。13 種類の異性体(NP1~NP13)を測定対象とし、モニターイオンは告示付表の通りとした。

表 2 NP の GC-MS 測定条件

|            |                                                                                                      |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 装置         | Agilent製 6890 (GC), 5973N (MS)                                                                       |
| カラム        | Agilent製 VF-5MS, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm<br>または HP-5MS UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm                   |
| カラム温度      | 70°C (1 min) → 20°C/min → 120°C (0 min)<br>→ 5°C/min → 200°C (0 min) → 20°C/min<br>→ 280°C (2.5 min) |
| ガス流量       | He, 1.0 mL/min                                                                                       |
| 注入方法       | スプリットレス                                                                                              |
| 注入口温度      | 280°C                                                                                                |
| 注入量        | 2 μL                                                                                                 |
| インターフェイス温度 | 280°C                                                                                                |
| イオン源温度     | 240°C                                                                                                |
| 四重極温度      | 150°C                                                                                                |
| イオン化法      | EI法, 70 eV                                                                                           |
| 検出モード      | SIM                                                                                                  |

## (2) LAS

試験操作フローおよび液体クロマトグラフィータンデム型質量分析計(LC-MS/MS)での測定条件を、それぞ

|          |                                                                                                   |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試料       | 50 mL                                                                                             |
| 固相抽出     | 富士フィルム和光純薬製<br>Presep-C C18(ODS)<br>コンディショニング:<br>メタノール、超純水 各 10 mL<br>マニホールドで通水<br>洗浄: 超純水 30 mL |
| 水分除去     | 吸引 5 min                                                                                          |
| 溶出       | メタノール 5 mL                                                                                        |
| 定容       | メタノールで 10 mL に定容                                                                                  |
| 分取       | 1 mL と 5 mL を分取<br>それぞれを以下の操作に供する                                                                 |
| 濃縮       | 窒素ガス吹付にて乾固<br>1 mg/L 内標準液 50 μL 添加<br>(オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム)                                        |
| 定容       | アセトリル/水(7:3)で 1 mL に定容                                                                            |
| LC-MS/MS |                                                                                                   |

図 3 LAS の試験操作フロー

れ図3および表3、表4に示す。5種類の同族体(C<sub>10</sub>～C<sub>14</sub>)を測定対象とし、モニターイオンは告示付表の通りとした。

表3 LASのLC-MS/MS測定条件(～平成28年度)

|        |                                                                                                           |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 装置     | Waters製 ACQUITY UPLC (LC),<br>Xevo TQ MS (MS)                                                             |
| カラム    | ジューエルサイエンス製 InertSustain C18<br>(3 μm, 2.1 × 150 mm) または<br>東ソー製 TSK-gel ODS-100S<br>(5 μm, 2.0 × 150 mm) |
| 移動相    | A: 5 mmol/L アンモニア水溶液<br>B: 5 mmol/L アンモニア・メタノール溶液                                                         |
| グラジエント | B 70% Isocratic (20 min)                                                                                  |
| 流速     | 0.2 mL/min                                                                                                |
| 注入量    | 5 μL                                                                                                      |
| カラム温度  | 40℃                                                                                                       |
| イオン化法  | ESI Negative                                                                                              |

表4 LASのLC-MS/MS測定条件(平成29年度～)

|        |                                                                      |
|--------|----------------------------------------------------------------------|
| 装置     | Agilent製 1290 または SCIEX製 ExionLC (LC),<br>SCIEX製 TripleQuad4500 (MS) |
| カラム    | CERI製 L-column2 ODS (2 μm, 2.1 × 150 mm)                             |
| 移動相    | A: ギ酸 (0.1 v/v%) ・<br>ギ酸アンモニウム水溶液 (10 mmol/L)<br>B: アセトニトリル          |
| グラジエント | B 70% (0-15 min) → 100% (15-25 min)<br>→ 70% (25-32 min)             |
| 流速     | 0.2 mL/min                                                           |
| 注入量    | 5 μL                                                                 |
| カラム温度  | 40℃                                                                  |
| イオン化法  | ESI Negative                                                         |

### 3) 測定結果における数値の取扱い

環境庁水質保全局長通知[6]に従い、年間平均値を計算した。年間平均値の計算に当たっては、有効数字を2桁までとし、その下の桁を四捨五入した。報告下限値の桁を下回る桁が残る場合は、四捨五入して報告下限値の桁までとした。月別の測定値に報告下限値未満の数値がある場合については、報告下限値の数値として取り扱い、年間平均値を計算した。ただし、月別の測定値のすべてが報告下限値未満の場合は、年間平均値も報告下限値未満とした。

## III 結果と考察

### 1) 検出濃度

NPおよびLASの測定結果をそれぞれ表5および表6にまとめた。

#### (1) NP

大阪市の公共用水域において、NPの年平均濃度は、

<0.00006～0.0015 mg/Lの範囲であり、類型指定の有無にかかわらず、測定対象としたすべての地点で、河川水域の類型「生物B」の環境基準値 0.002 mg/Lを下回っていた。したがって、類型指定されている地点において、NPは測定開始以降毎年、環境基準を達成していた。類型指定されている地点において、年平均値としての最大値は 0.00050 mg/Lと、環境基準値の25%であり、月別の測定値の67%は報告下限値 0.00006 mg/L以上であった。なお、月別の測定値としても、環境基準値 0.002 mg/Lを超過していたものはなかった。

#### (2) LAS

大阪市の公共用水域において、LASの年平均濃度は、<0.0006～0.33 mg/Lの範囲であったが、類型指定されている地点については、河川水域の類型「生物B」の環境基準値 0.05 mg/Lを下回っていた。したがって、類型指定されている地点において、LASは測定開始以降毎年、環境基準を達成していた。類型指定されている地点において、年平均値としての最大値は 0.040 mg/Lと、環境基準値の80%であり、月別の測定値の75%は報告下限値 0.0006 mg/L以上であった。なお、月別の測定値として、環境基準値 0.05 mg/Lを超過していたものは2つあった(平成27年8月の小松橋(地点1)と天神橋左岸(地点12)、いずれも 0.069 mg/L)。

一方で、類型指定されていない地点については、寝屋川水域の5地点で、河川水域の類型「生物B」の環境基準値 0.05 mg/Lを超過した年度があった。ただし、連続した年度で超過することはなく、突発的な負荷があった可能性がある。いずれの地点も測定回数が年1回であるために、詳細な濃度変動は把握できていない。よって、同地点のLASによる汚染状況を把握するには、より詳細な調査が必要だと考えられる。

### 2) 地理的な濃度分布

NPおよびLASのそれぞれについて、対象とした7年間および6年間の平均値の地理的濃度分布を図4および図5にまとめた。これらの図から、両物質ともに、寝屋川水域(寝屋川、第二寝屋川、平野川、平野川分水路)にて濃度が比較的高い傾向にあることがわかった。寝屋川水域は、上流域(大阪市外)に下水道の接続率が比較的低い地域が存在する[7]ため、未処理下水の影響を受けていると考えられる。また、大阪市内河川の中でも特に寝屋川水域は、下水処理水の影響を強く受けているとされる[8]。NP、NPの前駆物質となるNPnEOとLASはいずれも、標準的な下水処理での除去率の高いものの、下水処理水中にも低濃度ながら存在していることが報告されている[9-10]。したがって、NPとLASが寝屋川水域で濃度が高かった理由の一つとして、下水や下水処理水からの影響が考えられる。ただし、ここでも上記1)と同様、寝屋川水域ではいずれの地点も測定回数が年1回であることに注意が必要である。

### 3) 季節的な濃度変動

LAS については、図 6 のように、本町橋(地点 21)と大黒橋(地点 13)で、特に平成 28 年度までは 2 月に濃度が高くなる傾向がみられた。水温が高く微生物分解が活発となる夏季に低く、冬季に高いという傾向が報告され

ており[11-12]、それに一致するものであった。しかしながら、その他の地点では、特に季節的な傾向はみられなかった。本町橋と大黒橋のある東横堀川と道頓堀川は、大阪市内河川の中でも滞留時間が長いと考えられ、夏季を中心に微生物分解の影響が大きく、LAS 濃度が低

表 5 NP の測定結果および年間測定回数

| 地点番号   | 地点名            | 測定結果(単位:mg/L、年間平均値)および年間測定回数(括弧内) |               |              |               |              |              |              |  |  |  |
|--------|----------------|-----------------------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--|--|--|
|        |                | 平成25年度                            | 平成26年度        | 平成27年度       | 平成28年度        | 平成29年度       | 平成30年度       | 令和元年度        |  |  |  |
| * △ 1  | 小松橋            | 0.00006 (5)                       | <0.00006 (4)  | 0.00007 (4)  | <0.00006 (4)  | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) |  |  |  |
| * ○ 2  | 千船橋            | 0.00016 (12)                      | 0.00011 (12)  | 0.00018 (12) | 0.00010 (12)  | 0.00006 (4)  | <0.00006 (4) | 0.00006 (4)  |  |  |  |
| ○ 3    | 今津橋            | 0.00045 (1)                       | 0.00034 (1)   | 0.00020 (1)  | 0.00033 (1)   | 0.00017 (1)  | 0.00018 (1)  | 0.00014 (1)  |  |  |  |
| ○ 4    | 京橋             | 0.00016 (1)                       | <0.00006 (1)  | 0.00037 (1)  | 0.00017 (1)   | <0.00006 (1) | <0.00006 (1) | 0.00046 (1)  |  |  |  |
| ○ 5    | 徳栄橋            | 0.00032 (1)                       | 0.00092 (1)   | 0.00038 (1)  | 0.00032 (1)   | 0.00021 (1)  | 0.00026 (1)  | 0.00024 (1)  |  |  |  |
| △ 6    | 下城見橋           | 0.00075 (1)                       | 0.00051 (1)   | 0.00050 (1)  | 0.00020 (1)   | 0.00056 (1)  | 0.00065 (1)  | 0.00033 (1)  |  |  |  |
| ○ 7    | 天王田大橋          | 0.0010 (1)                        | 0.00057 (1)   | 0.00071 (1)  | 0.00008 (1)   | 0.00025 (1)  | 0.00064 (1)  | 0.00066 (1)  |  |  |  |
| △ 8    | 南弁天橋           | 0.0013 (3)                        | 0.00047 (1)   | 0.00063 (1)  | 0.00045 (1)   | 0.00052 (1)  | 0.00060 (1)  | 0.00085 (1)  |  |  |  |
| ○ 9    | 城見橋            | 0.0010 (3)                        | 0.00061 (1)   | 0.00061 (1)  | 0.00021 (1)   | 0.00087 (1)  | 0.00090 (1)  | 0.0015 (1)   |  |  |  |
| * ○ 10 | 桜宮橋            | 0.00006 (12)                      | <0.00006 (12) | 0.00008 (12) | <0.00006 (12) | <0.00006 (4) | <0.00006 (4) | <0.00006 (4) |  |  |  |
| * ○ 11 | 天神橋(右岸)        | 0.00011 (12)                      | 0.00010 (12)  | 0.00022 (12) | 0.00014 (12)  | 0.00010 (4)  | 0.00008 (4)  | 0.00008 (4)  |  |  |  |
| * ○ 12 | 天神橋(左岸)        | 0.00018 (12)                      | 0.00012 (12)  | 0.00026 (12) | 0.00026 (12)  | 0.00019 (4)  | 0.00008 (4)  | 0.00013 (4)  |  |  |  |
| * ○ 13 | 大黒橋            | 0.00040 (12)                      | 0.00030 (12)  | 0.00042 (12) | 0.00041 (12)  | 0.00038 (4)  | 0.00012 (4)  | 0.00016 (4)  |  |  |  |
| * ○ 14 | 北港大橋下流 700 m   | 0.00008 (12)                      | 0.00006 (12)  | 0.00012 (12) | 0.00006 (12)  | <0.00006 (4) | <0.00006 (4) | <0.00006 (4) |  |  |  |
| * ○ 15 | 春日出橋           | 0.00010 (12)                      | 0.00006 (12)  | 0.00012 (12) | 0.00008 (12)  | 0.00008 (4)  | <0.00006 (4) | 0.00007 (4)  |  |  |  |
| * ○ 16 | 天保山渡           | 0.00010 (12)                      | 0.00006 (12)  | 0.00012 (12) | 0.00010 (12)  | 0.00006 (4)  | <0.00006 (4) | 0.00008 (4)  |  |  |  |
| * ○ 17 | 甚兵衛渡           | 0.00023 (12)                      | 0.00009 (12)  | 0.00028 (12) | 0.00016 (12)  | 0.00012 (4)  | 0.00007 (4)  | 0.00009 (4)  |  |  |  |
| * ○ 18 | 千本松渡           | 0.00017 (12)                      | 0.00010 (12)  | 0.00019 (12) | 0.00015 (12)  | 0.00011 (4)  | 0.00006 (4)  | 0.00010 (4)  |  |  |  |
| * ○ 19 | 船町渡            | 0.00012 (12)                      | 0.00010 (12)  | 0.00016 (12) | 0.00011 (12)  | 0.00008 (4)  | <0.00006 (4) | 0.00007 (4)  |  |  |  |
| * ○ 20 | 住之江大橋下流 1100 m | 0.00023 (12)                      | 0.00017 (12)  | 0.00017 (12) | 0.00026 (12)  | 0.00009 (4)  | 0.00010 (4)  | 0.00007 (4)  |  |  |  |
| * ○ 21 | 本町橋            | 0.00023 (12)                      | 0.00024 (12)  | 0.00030 (12) | 0.00050 (12)  | 0.00020 (4)  | 0.00017 (4)  | 0.00016 (4)  |  |  |  |
| △ 22   | 大阪港 No.5 ブイ跡   | 0.00013 (1)                       | 0.00008 (4)   | 0.00011 (4)  | 0.00006 (4)   | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) |  |  |  |
| △ 23   | 南港             | 0.00012 (1)                       | 0.00006 (4)   | 0.00008 (4)  | <0.00006 (4)  | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) |  |  |  |
| △ 24   | 大阪港閘門外         | 0.00008 (1)                       | <0.00006 (4)  | 0.00007 (4)  | 0.00007 (4)   | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) |  |  |  |
| △ 25   | 神崎川河口中央        | 0.00016 (1)                       | 0.00007 (4)   | 0.00013 (4)  | 0.00006 (4)   | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | 0.00007 (2)  |  |  |  |
| △ 26   | 淀川河口中央         | <0.00006 (1)                      | 0.00006 (4)   | 0.00006 (4)  | <0.00006 (4)  | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) | <0.00006 (2) |  |  |  |
| △ 27   | 木津川河口中央        | 0.00018 (1)                       | 0.00008 (4)   | 0.00019 (4)  | 0.00013 (4)   | 0.00013 (2)  | 0.00009 (2)  | 0.00010 (2)  |  |  |  |

注: 地点番号横の\*印は、水生生物の保全に係る環境基準の類型指定がなされていることを意味する。  
また、○印は環境基準点を意味する。

表 6 LAS の測定結果および年間測定回数

| 地点番号   | 地点名            | 測定結果(単位:mg/L、年間平均値) |              |         |         |         |             | 年間測定回数 |
|--------|----------------|---------------------|--------------|---------|---------|---------|-------------|--------|
|        |                | 平成26年度              | 平成27年度       | 平成28年度  | 平成29年度  | 平成30年度  | 令和元年度       |        |
| * △ 1  | 小松橋            | 0.0063              | 0.040        | 0.0011  | 0.0057  | 0.0028  | 0.0010      | 2      |
| * ○ 2  | 千船橋            | 0.0073              | 0.0084       | 0.0060  | 0.0021  | 0.0063  | 0.0030      | 4      |
| ○ 3    | 今津橋            | 0.040               | 0.027        | <0.0006 | 0.0010  | 0.0014  | 0.038       | 1      |
| ○ 4    | 京橋             | 0.0011              | <b>0.064</b> | <0.0006 | 0.0041  | <0.0006 | 0.044       | 1      |
| ○ 5    | 徳栄橋            | <b>0.13</b>         | <0.0006      | 0.0006  | 0.0014  | 0.0012  | <b>0.33</b> | 1      |
| △ 6    | 下城見橋           | 0.0027              | <b>0.051</b> | <0.0006 | 0.020   | 0.0006  | 0.0033      | 1      |
| ○ 7    | 天王田大橋          | 0.037               | <b>0.087</b> | <0.0006 | <0.0006 | 0.0007  | 0.021       | 1      |
| △ 8    | 南弁天橋           | 0.0019              | <b>0.073</b> | <0.0006 | 0.0042  | 0.0015  | 0.0024      | 1      |
| ○ 9    | 城見橋            | 0.0007              | 0.0084       | <0.0006 | 0.0010  | <0.0006 | 0.013       | 1      |
| * ○ 10 | 桜宮橋            | 0.0012              | 0.0030       | 0.0007  | 0.0011  | 0.0019  | 0.0053      | 4      |
| * ○ 11 | 天神橋(右岸)        | 0.0042              | 0.017        | 0.0041  | 0.0041  | 0.0076  | 0.0036      | 4      |
| * ○ 12 | 天神橋(左岸)        | 0.0045              | 0.026        | 0.012   | 0.0093  | 0.0042  | 0.0075      | 4      |
| * ○ 13 | 大黒橋            | 0.0034              | 0.0077       | 0.0046  | 0.0010  | 0.0027  | 0.0008      | 4      |
| * ○ 14 | 北港大橋下流 700 m   | 0.0066              | 0.0048       | 0.0012  | 0.0020  | 0.0038  | 0.0034      | 4      |
| * ○ 15 | 春日出橋           | 0.0057              | 0.0079       | 0.0037  | 0.0012  | 0.0025  | 0.0027      | 4      |
| * ○ 16 | 天保山渡           | 0.0054              | 0.0098       | 0.0044  | 0.0011  | 0.0034  | 0.0022      | 4      |
| * ○ 17 | 甚兵衛渡           | 0.0076              | 0.0094       | 0.0048  | 0.0017  | 0.0013  | 0.0024      | 4      |
| * ○ 18 | 千本松渡           | 0.0097              | 0.026        | 0.0052  | 0.0021  | 0.0047  | 0.0028      | 4      |
| * ○ 19 | 船町渡            | 0.0069              | 0.0042       | 0.0017  | 0.0019  | 0.0007  | 0.0055      | 4      |
| * ○ 20 | 住之江大橋下流 1100 m | 0.0053              | 0.011        | 0.0029  | 0.0012  | 0.011   | 0.0056      | 4      |
| * ○ 21 | 本町橋            | 0.0090              | 0.014        | 0.015   | 0.0045  | 0.0049  | 0.0040      | 4      |
| △ 22   | 大阪港 No.5 ブイ跡   | 0.0045              | 0.0014       | 0.0013  | 0.0017  | 0.0007  | 0.0032      | 2      |
| △ 23   | 南港             | 0.0030              | 0.0046       | 0.0008  | 0.0013  | 0.0048  | 0.0008      | 2      |
| △ 24   | 大阪港関門外         | 0.0045              | <0.0006      | 0.0011  | 0.0007  | 0.0010  | <0.0006     | 2      |
| △ 25   | 神崎川河口中央        | 0.0051              | 0.0016       | 0.0017  | 0.0016  | 0.0049  | 0.0016      | 2      |
| △ 26   | 淀川河口中央         | 0.0068              | 0.0007       | 0.0006  | <0.0006 | <0.0006 | <0.0006     | 2      |
| △ 27   | 木津川河口中央        | 0.0089              | 0.011        | 0.0034  | 0.0045  | 0.0022  | 0.0019      | 2      |

注. 地点番号横の\*印は、水生生物の保全に係る環境基準の類型指定がなされていることを意味する。

また、○印は環境基準点、△印は準環境基準点を意味する。

測定結果の下線は、類型指定「生物B」の場合の環境基準値(0.05 mg/L)を超過していることを意味する。

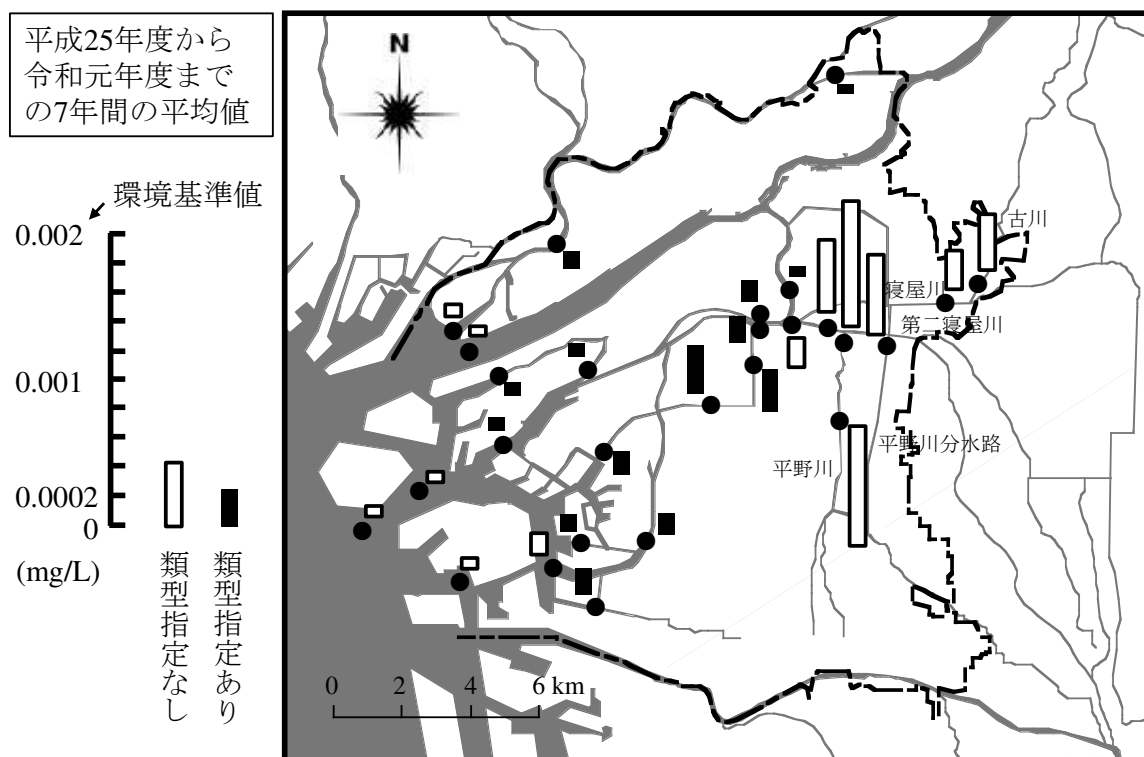


図 4 NP の地理的濃度分布

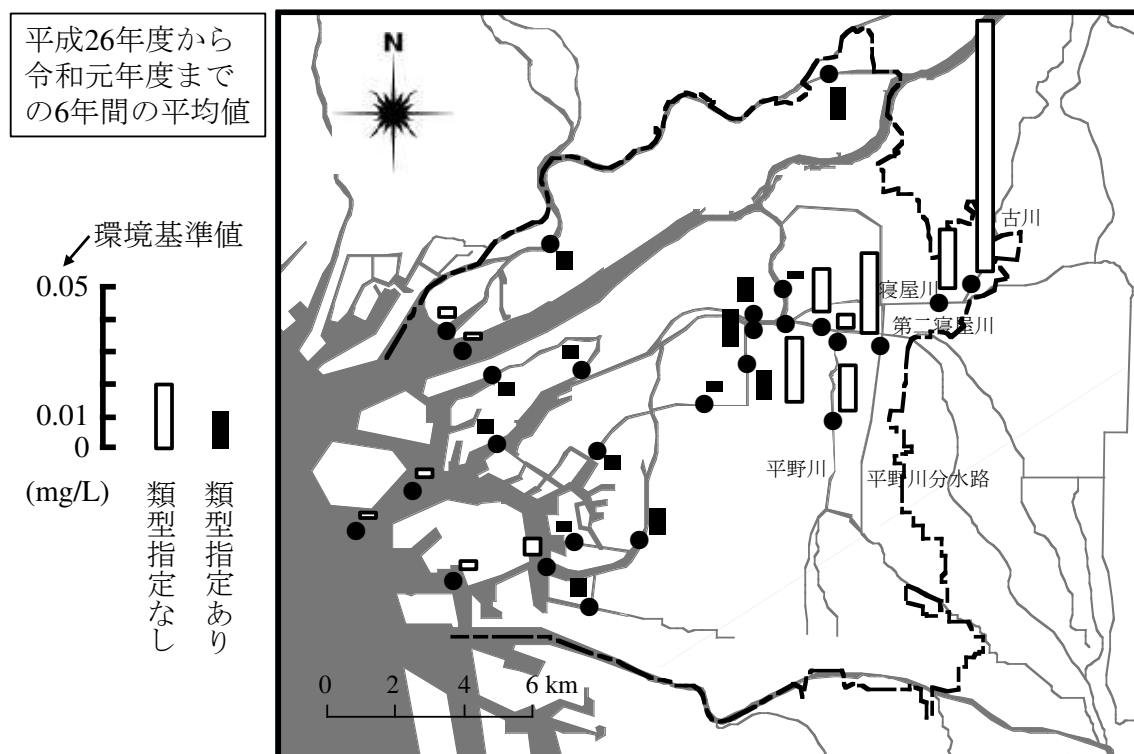


図5 LASの地理的濃度分布

くなると推測される。

一方、NPについては、いずれの地点も濃度に季節的な特徴はみられなかった。

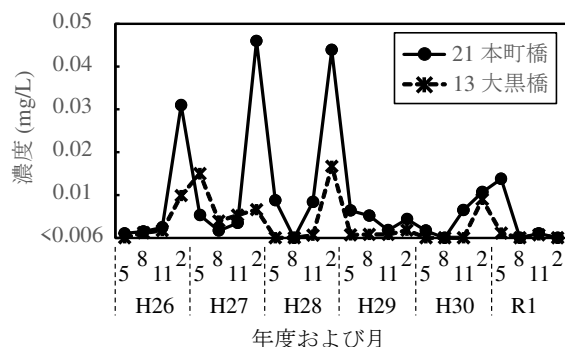


図6 LAS濃度の季節変動

#### 4) 全国の測定結果との比較

NPおよびLASのそれぞれについて、平成30年度の全国[4]と大阪市内の公共用水域(河川および海域のみ、類型指定されていない水域も含む)での測定結果を比較するため、濃度の分布状況(地点数とその割合)を図7および図8にまとめた。両物質とも、全国における測定結果に比べて大阪市内における測定結果の方が、高濃度側の濃度区分に分布する地点数の割合が高かった。したがって、大阪市内の公共用水域におけるNPとLASの検出濃度レベルは、全国レベルに比べて高いことがわかった。

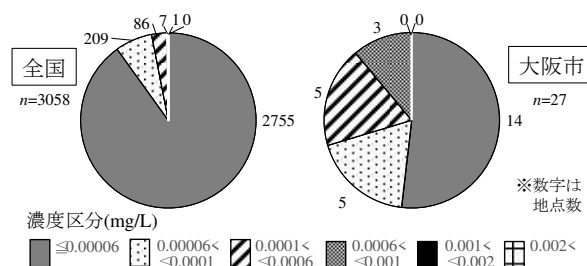


図7 NP濃度の分布状況  
(全国および大阪市内水域の地点数とその割合)

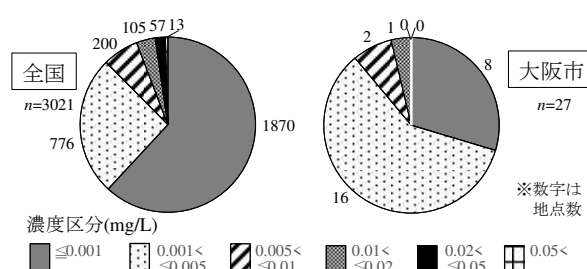


図8 LAS濃度の分布状況  
(全国および大阪市内水域の地点数とその割合)

#### 5) NPの異性体組成

類型指定されている環境基準点の平成29年度～令和元年度の3年間の測定データから、地点別にNPの異性体組成比の平均値を算出し、図9にまとめた。天神橋左岸(地点12)と住之江大橋下流1100m(地点20)で

は NP2 が最も高い割合を占めたが、その他の地点では NP3 が最も高い割合を占めた。また、類型指定されている環境基準点全体としては、NP の異性体組成比の平均値は、NP3 と NP2 が 10% を超えた。この傾向は、福岡県内の河川を対象とした藤川ら[13]の報告と一致していた。このことから、両地域で同じような組成の NP が使用され、河川中での生分解等の影響も同様であったと推測される。

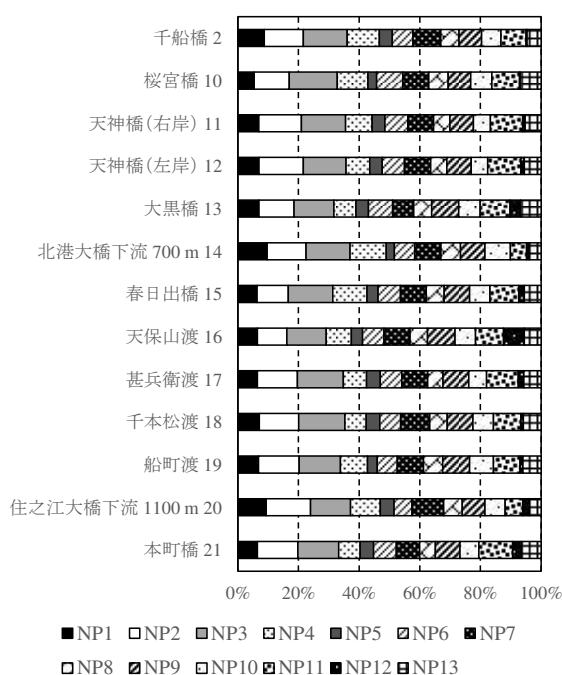


図 9 地点別の NP の異性体組成比  
(平成 29 年度～令和元年度)

## 6) LAS の同族体組成

類型指定されている環境基準点の平成 29 年度～令和元年度の 3 年間の測定データから、地点別に LAS の同族体組成比の平均値を算出し、図 10 にまとめた。大黒橋(地点 13)のみで C<sub>12</sub> が最も高い割合を占めたが、その他の地点では C<sub>11</sub> が最も高い割合を占めた。また、類型指定されている環境基準点全体としては、LAS の同族体組成比の平均値は、C<sub>10</sub>:C<sub>11</sub>:C<sub>12</sub>:C<sub>13</sub>:C<sub>14</sub>=15:40:27:17:0 となり、C<sub>11</sub> が最も多くを占めていた。家庭用洗剤中の LAS の同族体組成比は、C<sub>10</sub>:C<sub>11</sub>:C<sub>12</sub>:C<sub>13</sub>:C<sub>14</sub>=10:30:40:20:0 との報告[14]があり、本測定結果はそれに比べてアルキル鎖の炭素数がやや小さい傾向がみられた。LAS の分解性はアルキル鎖が長いほど高いこと[15]から、この結果は河川中での分解等の影響を受けたためと考えられる。なお、高田ら[12]は、LAS の同族体組成の季節変化について、冬季に比べ夏季に長鎖同族体の相対的な割合が減少する傾向を見出しているが、当該 3 年間の結果からはそのような傾向は確認できなかった。ただし、LAS 濃度に季節変動が見られた平成 28 年度の

本町橋(地点 21)については、夏季に長鎖同族体の相対的な割合が減少する傾向が見られた。

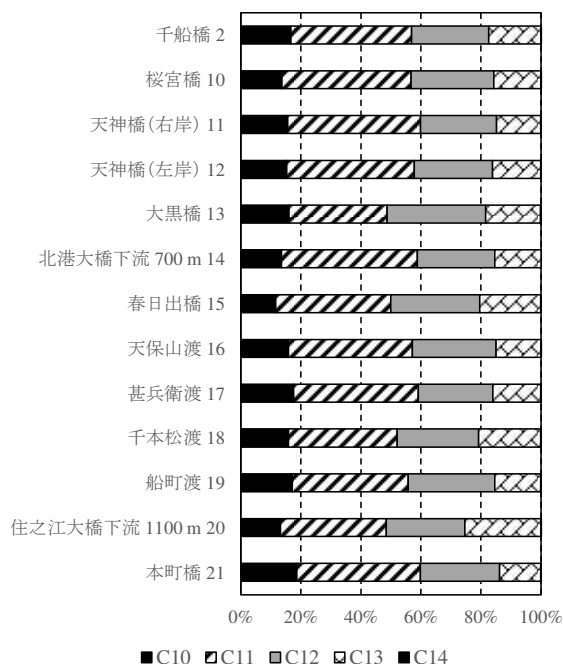


図 10 地点別の LAS の同族体組成比  
(平成 29 年度～令和元年度)

## IV まとめ

大阪市内公共用水域における NP および LAS の濃度を測定した。その結果、類型指定されている地点において、NP と LAS とともに、環境基準を達成していることを確認した。地理的濃度分布に関しては、NP、LAS とともに、寝屋川水域(寝屋川、第二寝屋川、平野川、平野川分水路)にて濃度が比較的高い傾向にあることがわかった。その理由として、未処理下水や下水処理水からの影響が考えられた。季節的な濃度変動に関しては、LAS については一部の地点で冬季に濃度が高くなる傾向があったが、NP については濃度に季節的な特徴はみられなかった。

**謝辞** 本研究のデータは、市環境局環境管理部環境管理課からの委託業務において得られたものである。調査にご協力いただいた関係者の皆さまに御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 環境庁. 水質汚濁に係る環境基準(昭和 46 年 12 月 28 日付け告示第 59 号)
- 2) 環境省. ノニルフェノール及びノニルフェノールエトキシレートに関する参考資料(中央環境審議会水環境部会(第 44 回)配布資料).

- <http://www.env.go.jp/council/09water/y090-44b/ref03-2.pdf>
- 3) 環境省. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)に関する参考資料(中央環境審議会水環境部会(第44回)配布資料).  
<http://www.env.go.jp/council/09water/y090-44b/ref03-3.pdf>
- 4) 環境省水・大気環境局. 平成30年度公共用水域水質測定結果.  
<http://www.env.go.jp/press/files/jp/113086.pdf>
- 5) 環境庁水質保全局長通達. 水質調査方法(昭和46年9月30日環水管30号)
- 6) 環境庁水質保全局長通知. 公共用水域水質測定結果の報告について(平成5年3月29日環水規第51号)
- 7) 寝屋川流域協議会水環境部会. 寝屋川流域水環境改善計画中間評価.  
<http://www.pref.osaka.lg.jp/attach/10447/00105262/neyagawaryuuikimizukankyokaizenkeikakucyuukannhyouka.pdf>
- 8) 新矢将尚. 大阪市内河川における有機性汚濁の動向. 生活衛生 2007; **51**(6): 391-398.
- 9) 酒井真美、二宮勝幸. ノニルフェノール関連物質の下水処理における挙動調査.  
[https://www.city.yokohama.lg.jp/kurashi/machizukuri-kankyo/kasen-gesuido/gesuido/shori/sokutei/chosa/report.files/0030\\_20180827.pdf](https://www.city.yokohama.lg.jp/kurashi/machizukuri-kankyo/kasen-gesuido/gesuido/shori/sokutei/chosa/report.files/0030_20180827.pdf)
- 10) 金子陽輔、小森行也、岡本誠一郎、南山瑞彦. 下水処理水中に存在する直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の生態リスク評価と微生物担体処理による除去. 土木技術資料 2016; **58**(12): 32-35.
- 11) 菊地幹夫、渡辺のぶ子、小河原道正、紺野良子、桜井博、中島秀和. 東京都内河川水中の界面活性剤の濃度分布と挙動. 水質汚濁研究 1988; **11**(4): 248-256.
- 12) 高田秀重、石渡良志. 多摩川(調布堰)河川水中の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の挙動. 水質汚濁研究 1988; **11**(9): 569-576.
- 13) 藤川和浩、永島聡子、志水信弘、石橋融子. 福岡県内公共用水域におけるノニルフェノールの実態調査について. 福岡県保健環境研究所年報 2017; **44**: 94-97.
- 14) 志水信弘、古閑豊和、森山紗好、土田大輔、藤川和浩、田中義人. 家庭用洗剤の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(LAS)含有量と排出源単位に関する検討. 福岡県保健環境研究所年報 2015; **42**: 80-85.
- 15) 古武家善成. 兵庫県内河川におけるLASの濃度とその同族体・異性体の存在割合. 陸水学雑誌 1985; **46**(4): 279-286.
- (WEB サイトの内容は 2020 年 7 月 22 日に確認した)