

XI 研 究

当課では、水質に係る調査、研究を実施しております。令和3年度は、全国会議（水道研究発表会）、日本水道協会関西地方支部第65回研究発表会において発表しました。

- 1 令和3年度の研究発表
 - 全国会議（水道研究発表会）
大津市における PFOS 等の検出状況
 - 関西地方支部研究発表会
大津市企業局における農薬類の
検査について
～農薬類分析検出事例等報告～

大津市における PFOS 等の検出状況

大津市企業局 ○橋詰 和典 吉田 稔

1 はじめに

厚生労働省からの通知（令和 2 年 3 月 30 日付け生食発 0330 第 2 号）により、令和 2 年 4 月 1 日からペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）（以下、PFOS 等という。）が要検討項目から水質管理目標設定項目（目標値：50 ng/L）に位置付けが変更されたため、大津市企業局では令和 2 年度から PFOS 等について検査を開始した。また、水源である琵琶湖、琵琶湖に流入する河川及び浄水処理過程での PFOS 等の検出状況について調査を実施した。本報告では、PFOS 等に関する検査及び調査で得られた知見について紹介する。

2 測定方法

『水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について』の別添 4「水質管理目標設定項目の検査方法」に基づき測定した。また、高速液体クロマトグラフ質量分析計では、リテンションギャップ法を採用し、機器及び移動相による影響が最小限になるようにした。なお、原水等の懸濁物を含む試料は、ガラス繊維ろ紙（孔径 1µm）でろ過後に固相抽出を行った。

3 測定結果

(1) 各浄水場

本市の 6 か所の浄水場における原水及び栓水について、冬期（令和 3 年 3 月）の測定結果は表 1、夏期（令和 3 年 8 月）の測定結果は表 2 のとおりであり、全ての浄水場で PFOS 等が検出された。

原水では、測定結果に浄水場系統及び季節による顕著な差は見られなかった。栓水では、測定結果に浄水場系統及び季節による差が見られたが、活性炭処理の影響と推測される。PFOS 等の合算値は、水質管理目標値の 10 分の 1 である 5 ng/L 程度までであり、水道水の安全性に問題はなかった。

表 1 冬期の各浄水場の測定結果 (単位：ng/L)

水域	浄水場	原水			栓水		
		PFOS	PFOA	合算値	PFOS	PFOA	合算値
北湖	比良	0.7	3.6	4.3	0.9	3.5	4.4
	八屋戸	0.7	3.8	4.5	0.8	3.6	4.4
	真野	0.7	3.9	4.6	1.0	3.8	4.8
南湖	柳が崎	0.9	4.0	4.9	0.6	3.0	3.6
	膳所	0.9	4.0	4.9	0.8	3.5	4.3
	新瀬田	0.9	4.2	5.1	0.9	3.9	4.8

表 2 夏期の各浄水場の測定結果 (単位：ng/L)

水域	浄水場	原水			栓水		
		PFOS	PFOA	合算値	PFOS	PFOA	合算値
北湖	比良	2.2	4.4	6.6	0.9	3.3	4.2
	八屋戸	1.9	4.3	6.2	<0.5	<0.5	<0.5
	真野	0.8	3.1	3.9	<0.5	2.0	2.0
南湖	柳が崎	0.8	3.7	4.5	1.1	4.4	5.5
	膳所	1.0	3.6	4.6	0.9	3.7	4.6
	新瀬田	0.7	3.5	4.2	<0.5	0.6	0.6

(2) 琵琶湖

各浄水場の原水からPFOS等が検出されたため、水源である琵琶湖の状況を調査した。調査は12地点(北湖1地点、南湖11地点)で実施し、測定結果は表3のとおりである。

表3 琵琶湖でのPFOS等の測定結果

(単位: ng/L)

地点	PFOS	PFOA	合算値	地点	PFOS	PFOA	合算値
琵琶湖大橋	0.7	3.3	4.0	由美浜	0.8	3.2	4.0
雄琴港沖	0.7	3.4	4.1	膳所沖	0.8	3.6	4.4
坂本沖	0.7	3.4	4.1	瀬田川	0.7	3.1	3.8
際川沖	0.7	5.4	6.1	草津川河口	1.1	4.7	5.8
柳が崎沖	0.7	3.3	4.0	赤野井湾	3.2	6.9	10.1
三井寺沖	0.7	3.3	4.0	野洲川河口	0.9	6.3	7.2

琵琶湖において閉鎖性の高い水域である赤野井湾で最高濃度を検出し、PFOS等の合算値が10 ng/Lを超えた。他の地点では、野洲川河口でやや高濃度であった。

(3) 流入河川

琵琶湖での調査において、地点により測定値に差が見られたため、PFOS等の供給経路と

表4 河川でのPFOS等の測定結果

(単位: ng/L)

地点	PFOS	PFOA	合算値	地点	PFOS	PFOA	合算値
和邇川	2.3	11.8	14.1	草津川	4.2	18.9	23.1
真野川	1.1	3.7	4.8	葉山川	3.5	15.5	19.0
雄琴川	<0.5	3.3	3.3	守山川	3.6	12.4	16.0
柳川	0.9	16.4	17.3	野洲川	0.8	6.8	7.6

推定される河川についても調査を実施した。調査は琵琶湖に流入する河川8地点(北湖3地点、南湖5地点)で実施し、測定結果は表4のとおりである。

測定値は、地点により大きな差が見られ、特にPFOAの差が顕著であった。また、市街部を流れる河川で高い傾向があった。

(4) 浄水処理過程

(1)の浄水場の測定結果から、PFOS等が活性炭処理により低減されることが示唆された。そのため、浄水処理過程でのPFOS等の挙動を調査した。調査は、特徴的な処理工程をしている柳が崎浄水場及び新瀬田浄水場で実施した。なお、柳が崎浄水場では図1のとおり、急速ろ過処理と緩速ろ過処理を併用しており、臭気対策として生物接触ろ過処理を行っている。また、新瀬田浄水場では図2のとおり、急速ろ過処理後に粒状活性炭ろ過処理を行っており、PFOS等がほとんど検出されなかった。浄水処理過程でのPFOS等の挙動を図3及び図4に示す。

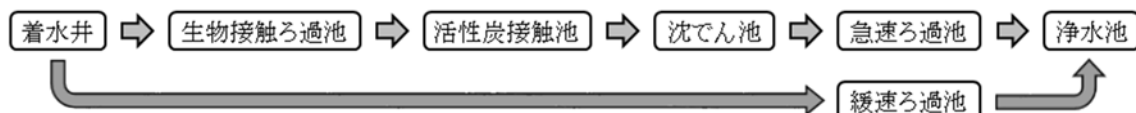


図1 柳が崎浄水場の処理工程



図2 新瀬田浄水場の処理工程

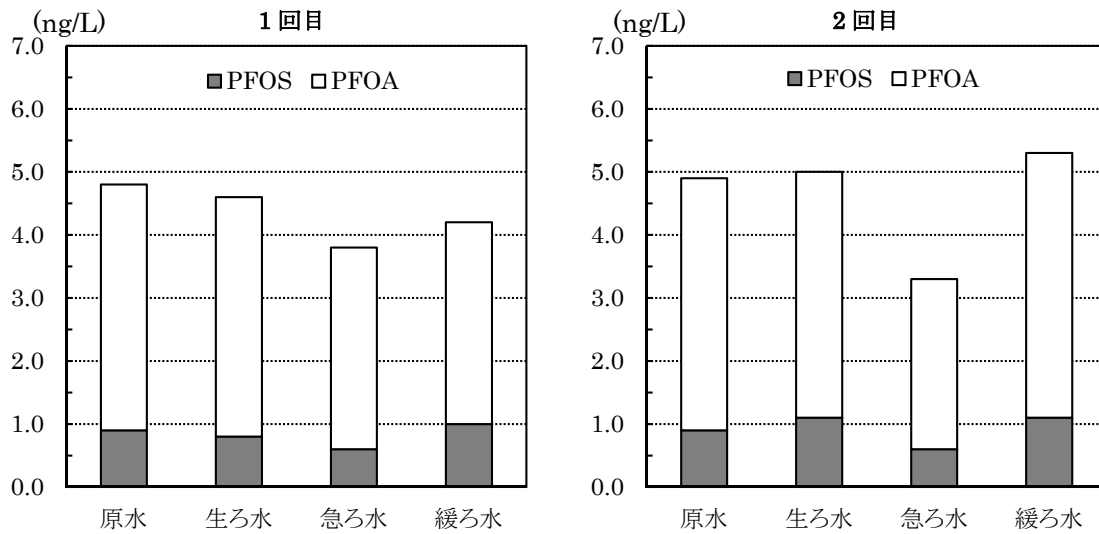


図3 柳が崎浄水場での挙動

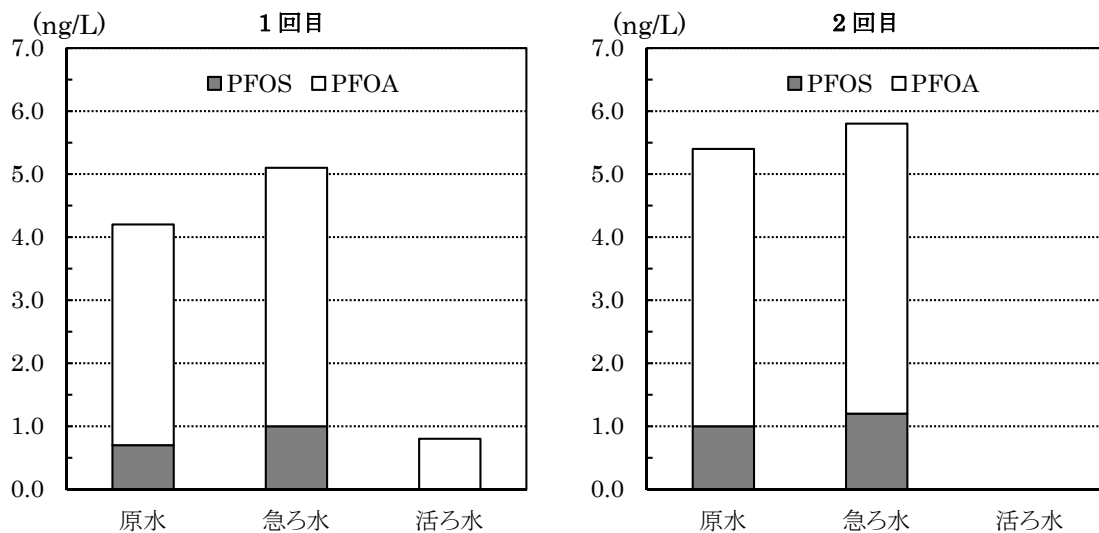


図4 新瀬田浄水場での挙動

① 生物接触ろ過

柳が崎浄水場の生物接触ろ過水（生ろ水）の PFOS 等は、原水の値と差異が見られなかった。PFOS 等は、環境中での安定性が高く、生分解性が低いとされている¹⁾。そのため、PFOS 等は生物処理では除去が困難と推定される。

② 急速ろ過

新瀬田浄水場では、急速ろ過水（急ろ水）の PFOS 等は原水から減少しなかった。一方、柳が崎浄水場では、急ろ水で減少した。測定時に、柳が崎浄水場では粉末活性炭（Dry）を注入しており、PFOS 等は粉末活性炭に吸着される²⁾ため、吸着除去されたと推定される。また、粉末活性炭

処理を実施していない新瀬田浄水場において、急ろ水で PFOS 等が減少していないため、凝集沈でんー急速ろ過処理のみでは PFOS 等が除去される可能性は低い。

③ 緩速ろ過

柳が崎浄水場の緩速ろ過水（緩ろ水）の PFOS 等は、原水より微減する場合と微増する場合があった。PFOS 等は土壤に吸着される³⁾ため、緩速ろ過池中の土壤粒子又はろ過砂に吸着された可能性があるが、増加する場合もあり、詳細は不明である。また、緩速ろ過処理では、生物の作用により有機物は分解されるが、生物接触ろ過池と同様に PFOS 等が分解される可能性は低い。

④ 粒状活性炭ろ過

新瀬田浄水場の粒状活性炭ろ過水（活ろ水）では、PFOS 等がほとんど検出されなかった。PFOS 等が粒状活性炭に吸着除去されたと判断している。

4 おわりに

本市の浄水場、水源である琵琶湖及び琵琶湖の流入河川について PFOS 等の測定を行い、次の知見が得られた。

- (1) 浄水場の栓水から PFOS 等が検出されたが、その濃度は水質管理目標値の 10 分の 1 程度であり、水道水の安全性に問題はなかった。
- (2) 水源の琵琶湖では、閉鎖性の高い赤野井湾で PFOS 等の濃度が最も高かった。
- (3) 琵琶湖の流入河川では、PFOS 等は市街部を流れる河川のほうが高い傾向が見られた。
- (4) 浄水処理過程では、活性炭処理で PFOS 等の除去が期待できる。

今後は粉末活性炭の注入率による除去効果の差及び前塩素注入の有無による差について調査を行い、浄水場で対応可能な PFOS 等の濃度について検証を進めていきたい。

5 引用文献

- 1) 中央環境審議会；水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第 5 次答申），中環審第 1120 号，2020
- 2) 木村功二ほか；粉末活性炭による残留性有機フッ素化合物類の吸着除去特性および影響要因の検討，環境工学研究論文集，Vol.45，pp.301-308，2008
- 3) 西野貴裕ほか；東京都内地下水における有機フッ素化合物の汚染実態と土壤浸透実験における挙動の考察，環境化学，Vol.25 No.3，pp.149-160，2015

大津市企業局における農薬類検査について

～農薬類分析検出事例等報告～

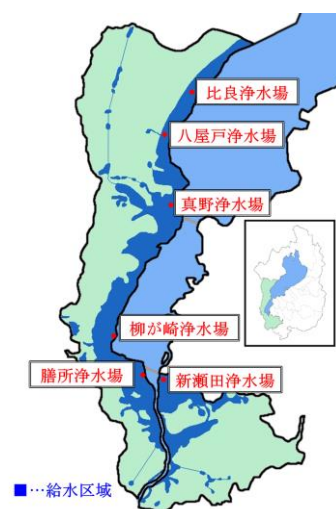
大津市企業局 ○堀野 善孝 吉田 稔
橋詰 和典 竹内 洋祐

1. はじめに

大津市の水道事業は、現在、琵琶湖を水源とする 6 つの浄水場を有し、給水人口およそ 34.4 万人を対象に、一日平均 11.1 万 m³、最大 12.5 万 m³の水道水を給水している。

令和 3 年度水質検査計画においては、水質管理目標設定項目の測定方法(平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号)(最終改正 令和 3 年 3 月 26 日薬生水発 0326 第 1 号)に基づき、目標 15 「農薬類」を 1 回/年以上検査することと定めており、自己分析可能な農薬類の検査を行っている。

今回、これまで実施してきた農薬類検査の結果について、考察を行ったので、その結果を報告する。



2. 検査の経緯

「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について(平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号)」により、平成 16 年 4 月 1 日付で総農薬方式による「農薬類」として水質管理目標設定項目に位置付けられた対象 101 項目のうち、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下 GC-MS)による一斉分析法により 71 項目について分析を行っていた。分析できないものについては委託していた。

平成 25 年 4 月 1 日付の「農薬類分類の見直しについて(平成 25 年 3 月 28 日付健水発 0328 第 4 号)」により、分類の見直しが行われ、対象 120 項目となり、そのうちの 75 項目について GC-MS による一斉分析法により分析を行っていた。また、平成 28 年度には液体クロマトグラフ質量分析計(以下 LC-MS/MS)を導入したため、LC-MS/MS による一斉分析法等にも対応可能になった。

現在は、水質管理目標設定項目 目標 15 「農薬類」の対象農薬リスト掲載農薬類(以下「対象農薬類」とする) 114 項目について、検査を実施している。

3. 検査詳細(採水地点・検査頻度・分析方法及び農薬項目数等)

(1) 採水地点及び検体数

市内 6 浄水場(比良浄水場・八屋戸浄水場・真野浄水場・柳が崎浄水場・膳所浄水場・新瀬田浄水場)の原水、給水栓水及び京都市から受水している藤尾地区追分の給水栓水の 13 検体を検査対象としている。

(2) 検査頻度

令和3年度は水質検査計画において、農薬類の検査回数について見直しを行い1回/年以上（前年度までは、2回/年以上）行うことになっているが、例年通り、6月及び8月に計2回の農薬類の検査を行った。

(3) 分析方法及び分析可能農薬類数

分析可能な分析方法及び分析できていない分析方法は表1、表2のとおり。

表1 分析可能な分析方法及び対象農薬類の数

分類	分析方法	対象農薬類の数
別添方法5 及び別添方法5-2	固相抽出－GC-MS法	70物質
別添方法7	パージ・トラップ（以下PT）－GC-MS法	1物質
別添方法20 及び別添方法20-2	LC-MS/MS法	35物質
別添方法22	※分析はLC-MS/MS法による分析	2物質
		計108物質

表2 分析できていない分析方法及び対象農薬類

分類	分析方法	対象農薬類
別添方法21	固相抽出－LC-MS法	イミノクタジン・パラコート・ジクワット (3物質)
別添方法23	PT－GC-MS法	ダゾメット・メタム及びメチルイソチオシアネート (1物質)
別添方法24	ヘッドスペース－GC-MS法	ジチオカルバメート系農薬 (1物質)
別添方法25	固相抽出－GC-MS法	プロチオホス (1物質)
		計6物質

分析ができていない対象農薬類については、分析方法がそれぞれ分かれているとおり、個別に分析が必要となっている。分析装置が整備されていないものや、他とは異なった前処理や分析条件での分析が必要となり、保有の機器では分析できる体制が整っていないため、分析は不可能となっている。分析が必要な場合は委託している。

3. 検出状況について

(1) 目標値の1/100未満であるが、定量下限を超えて検出されているもの

直近5か年に検出した農薬類は表3のとおり。ただし、全検体における年度別の最大値を列挙しており、全浄水場の原水及び給水栓水で一様に検出されているとは限らない。

検出状況を調べた結果、多くが原水での検出となっていることが分かった。また、対象農薬類 114 物質に対して検出される農薬類は限られており、同じ農薬類が繰り返し検出される傾向が分かった。

特にイソプロチオラン(殺菌剤)、シメトリン(除草剤)、ピロキロン(殺菌剤)、プロモブチド(除草剤)については、ほぼ毎年検出されており、検出頻度が高い。また、全浄水場の原水において検出されることが分かった。

プロモブチド(除草剤)については表4に示すとおり1回目検査において検出濃度が高い傾向があり、季節性のようなものが見られた。また、原水と給水栓水で同等に検出されている事例が見られた。原水でプロモブチドが検

出された時の給水栓水の検出状況を表5に示す。

原水と給水栓水で同等濃度での検出がある事例(H30.6)が全浄水場でみられることから、プロモブチドは急速ろ過処理方式だけでは除去できていないと考えられる。しかし、毎年同様ではなく、原水では検出されたものが給水栓水では全く検出されていない事例(H29.6及びR3.8)もあった。また、全浄水場の原水において検出されたプロモブチドが、比良・八屋戸浄水場の給水栓水では原水と同等に検出されたものの、他の真野、柳が崎、膳所及び新瀬田浄水場の給水栓水では、ほとんど検出されないといった事例(R3.6)も確認

表3 農薬類の検出状況(目標値の1/100未満 年度最大値) (mg/L)

農薬名	目標値	H29	H30	R1	R2	R3
イソプロチオラン	0.3	0.00002	0.00001	0.00003	0.00004	0.00002
グリホサート	2	N.D.	0.00015	N.D.	N.D.	N.D.
シメジン	0.003	N.D.	0.00001	N.D.	N.D.	N.D.
ジメタトリン	0.02	0.00001	N.D.	N.D.	N.D.	0.00001
シメトリン	0.03	0.00005	0.00004	0.00004	N.D.	0.00004
タイムロン	0.8	N.D.	0.00005	N.D.	N.D.	N.D.
ピラクロニル	0.01	N.D.	0.00006	N.D.	N.D.	N.D.
ピロキロン	0.05	0.00007	0.00006	0.00005	0.00004	0.00003
MPPキソニスルホキソト*	0.006	0.00001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
フレチラコール	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00001
フェリムリン	0.05	N.D.	0.00006	N.D.	N.D.	N.D.
プロモブチド*	0.1	0.00038	0.00025	0.0002	0.0001	0.00032
ベニミル	0.02	N.D.	0.00004	N.D.	N.D.	N.D.
ベンゾフェナップ	0.005	N.D.	N.D.	N.D.	0.00001	N.D.
ペンタゾン	0.2	0.00031	0.00031	N.D.	0.0002	N.D.
メコプロップ	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	0.0002	N.D.
メフェナセト	0.02	0.00002	0.00004	0.00004	N.D.	N.D.
メブロニル	0.1	0.00001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

*検出されていない農薬類についてはN.D.とする。

表4 各浄水場原水におけるプロモブチドの検出状況(1回目/2回目) (mg/L)

原水	H29(6月/9月)	H30(6月/9月)	R1(7月/9月)	R2(7月/9月)	R3(6月/8月)
比良	0.00019 / 0.00012	0.00017 / 0.0001	0.0001 / <0.0001	<0.0001 / <0.0001	0.00019 / 0.00010
八屋戸	0.00019 / 0.00011	0.00017 / 0.0001	0.0001 / <0.0001	<0.0001 / 0.00010	0.00018 / <0.00010
真野	0.00020 / 0.00011	0.00017 / 0.0001	0.0001 / <0.0001	<0.0001 / 0.00010	0.00020 / 0.00014
柳が崎	0.00024 / <0.0001	0.00019 / <0.0001	0.0002 / <0.0001	0.00010 / <0.0001	0.00024 / 0.00013
膳所	0.00038 / 0.00010	0.00023 / <0.0001	0.0002 / <0.0001	<0.0001 / <0.0001	0.00031 / 0.00013
新瀬田	0.00037 / 0.00010	0.00023 / <0.0001	0.0002 / <0.0001	0.00011 / <0.0001	0.00032 / 0.00013

表5 原水でプロモブチドが検出された時の給水栓水における検出状況 (mg/L)

	H29.6(原水/栓水)	H30.6(原水/栓水)	R3.6(原水/栓水)	R3.8(原水/栓水)
比良	0.00019 / <0.0001	0.00017 / 0.00019	0.00019 / 0.00016	0.00010 / <0.0001
八屋戸	0.00019 / <0.0001	0.00017 / 0.00016	0.00018 / 0.00018	<0.0001 / <0.0001
真野	0.00020 / <0.0001	0.00017 / 0.00018	0.00020 / <0.0001	0.00014 / <0.0001
柳が崎	0.00024 / <0.0001	0.00019 / 0.00012	0.00024 / <0.0001	0.00013 / <0.0001
膳所	0.00038 / <0.0001	0.00023 / 0.00017	0.00031 / <0.0001	0.00013 / <0.0001
新瀬田	0.00037 / <0.0001	0.00023 / 0.00025	0.00032 / <0.0001	0.00013 / <0.0001

された。この時期はびわ湖でかび臭物質が発生する時期と重なっており、浄水場によってはかび臭対策として、粉末活性炭または粒状活性炭ろ過処理を実施している。平成 29 年度はかび臭物質の発生が早く、6 月の時点で全浄水場とも活性炭処理を行っていた。また、平成 30 年度はかび臭物質の発生が遅く、6 月は全浄水場とも活性炭処理を行っていなかった。令和 3 年度の 6 月は南湖を中心にかび臭が発生しており、比良・八屋戸浄水場は活性炭処理を行っていないが、8 月は北湖でもかび臭物質が発生し、全浄水場とも活性炭処理を行っていた。そのため、かび臭対策の活性炭処理によりブロモブチドも併せて除去できていると考えられる。

(2) 目標値の 1/100 を超えて検出された農薬類について

平成 29 年 4 月 1 日付けで対象農薬類に新たにテフリルトリオンが追加され、平成 30 年度より分析項目に追

原水	H30(6月/9月)	R1(7月/9月)	R2(7月/9月)	R3(6月/8月)
比良	0.00014 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	<0.00002 / 0.00011	0.00009 / 0.00005
八屋戸	0.00016 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	<0.00002 / 0.00010	0.00006 / 0.00005
真野	0.00013 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	<0.00002 / 0.00012	0.00008 / 0.00008
柳が崎	0.00016 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	0.00003 / 0.00011	0.00013 / 0.00005
膳所	0.00018 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	0.00002 / 0.00011	0.00005 / 0.00007
新瀬田	0.00015 / <0.00002	<0.00002 / <0.00002	0.00003 / 0.00010	0.00005 / 0.00006

加している。目標値は 0.002mg/L であるが、表 6 に示すとおり原水において目標値の 1/100 を超えて検出される事例が全浄水場で発生している。検出濃度は最大 0.00018 mg/L であり、目標値 0.002mg/L の 10% 程度の検出である。全浄水場の給水栓水においては全て 0.00002 mg/L 未満と除去されており、問題とはなっていない。

5. 今後の課題

GC-MS における農薬類分析においては、他分析の誘導体化試薬が農薬類分析に悪影響を及ぼすため、専用カラム等に交換し分析を行うのが望ましい。本市では農薬類専用の GC-MS は持っておらず、水質基準項目検査に使用している機器を併用して分析を行っている。水質基準項目検査の合間を縫って農薬類の検査を行っているため、汎用カラムでの分析を行っており精度の確保に苦慮している。また、農薬類は逐次改正方式をとられており、最新の知見により、新たな農薬類の追加や、代謝物の測定の新追加など常に見直しが行われている。このことに対応するためには分析の可否から検討を行う必要があり、時間を要すことから、日頃より動向を見据えて準備していく必要がある。

さらに、農薬類を常に精度よく分析するためには、農薬類分析専用機器の設置や、分析担当者の確保など、農薬類に特化した分析や検討を行える環境整備が必要であると考えられる。