

4. 水道用資機材からの溶出に関する調査

4. 1 溶出調査

4. 1. 1 調査目的

本調査は、人に対する内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち水道水に含まれる可能性のあるもの等について、その水道用資機材からの溶出量を明らかにし、水道水を通じた暴露量を評価するための情報を整備することを目的とした。

4. 1. 2 調査内容

水道用資機材からの内分泌かく乱物質等の溶出量を把握するため、代表的な水道用資機材として、現在生産されているもの 20 種 36 品目（管 10 種 19 品目、塗料 5 種 8 品目、その他 5 種 9 品目）及び現在生産されていないが過去に使用実績のあるもの 2 種 3 品目（いずれも塗料）、合計 22 種 39 品目を対象に、水による溶出試験を行った。

4. 1. 3 調査対象物質

人に対する内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち、水道水に含まれる可能性のあるもののほか、これらの化学物質の分解生成物等を含む 32 物質を選定した。これらは、水道水の実態調査で対象とした 33 物質から人畜由来ホルモン（ 17β -エストラジオール）を除いたものである。

表-4. 1 調査対象物質

| 調査対象物質の分類 | 調査対象物質名 | 用途 |
|--------------------------|--|--|
| フタル酸類(7物質) | フタル酸ジ-2-エチルヘキシル | 可塑剤 (ビニール系合成樹脂, セルロースエステル, ゴムなどに使用) |
| | フタル酸ジ-n-ブチル | |
| | フタル酸-n-ブチルベンジル | |
| | フタル酸ジシクロヘキシル | |
| | フタル酸ジエチル | |
| | フタル酸ジペンチル | |
| | フタル酸ジ-n-プロピル | |
| アジピン酸類(1物質) | アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル | 耐寒性可塑剤 (塩化ビニル樹脂に使用) |
| アルキルフェノール類(15物質) | ニルフェノール | 界面活性剤 油溶性フェノール樹脂の合成原料 |
| | 4-n-ニルフェノール | |
| | 4-オクチルフェノール | |
| | 4-tert-オクチルフェノール | |
| | ビスフェノール A | ポリカーボネート, エポキシ樹脂の原料 塩化ビニル安定剤 |
| | 4-ヒドロキシフェニル | 合成樹脂原料 |
| | 3-ヒドロキシフェニル | 各種合成原料 |
| | 2-ヒドロキシフェニル | 酸化防止剤, 防腐剤 |
| | 2-tert-ブチルフェノール | 油溶性フェノール樹脂の合成原料 安定剤原料 (塩化ビニル用) |
| | 2-sec-ブチルフェノール | |
| | 3-tert-ブチルフェノール | |
| | 4-tert-ブチルフェノール | |
| | 4-sec-ブチルフェノール | |
| | 4-エチルフェノール | 酸化防止剤 |
| フェノール | 合成樹脂原料, 可塑剤の原料, 界面活性剤の原料, ビスフェノールAの原料 | |
| スチレン 2 量体, 3 量体 (6物質) | 1,3-ジフェニルプロパン | スチレン樹脂の中間体 |
| | cis-1,2-ジフェニルシクロブタン | |
| | 2,4-ジフェニル 1-ブテン | |
| | trans-1,2-ジフェニルシクロブタン | |
| | 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン | |
| | 1e-フェニル-4e(1'-フェニルエチル)テトラリン | |
| 揮発性炭化水素類 (3物質) | 塩化ビニルモノマー | 塩化ビニル樹脂原料 |
| | スチレンモノマー | スチレン樹脂原料 |
| | イソクロトリリン | エポキシ樹脂原料, 可塑剤, 安定剤 |

4. 1. 4 調査方法

(1) 調査対象資機材

多くの資機材については、異なるメーカーの同種資機材を対象とし、資材名を A・B 等の記号により区別した。調査対象資機材のうち、No.22 のコールタールエナメル塗装の品目は、現在生産されていないが過去に使用実績があるため、参考までに調査対象とした。なお、No.21 のタールエポキシ樹脂は、現在では外面塗装のみに用いられている。

(2) 溶出試験試料

管は生産されている最小径実管の一部を切断したものとし、塗料はすべてガラス片に塗装・乾燥した試験片とした。その他の資機材は、商品形態そのまま又はその一部を切断したものを試料とした。

調査対象資機材と、溶出試験に用いた試料の形状、サイズ、接水面積比及び接水方法は表-4.2 のとおりである。

表-4. 2 調査対象資機材の形状、サイズ、接水面積比及び接水方法

| 番号 | 調査対象資機材名 | 品目数 | 形状 | サイズ | 接触面積比 ^{注1} (cm ² /L) | 溶出方法 ^{注2} |
|------|-------------------------------|-----|--------|-------------------------|---|--------------------|
| 1 | エポキシ樹脂管 | 2 | 管 | φ75mm×1m | 533 | 充填 |
| 2 | エポキシ樹脂粉体塗装管 | 2 | 管 | φ75mm×1m | 533 | 充填 |
| 3 | ポリプロピレン管 | 2 | 管 | φ20mm×1m | 2,000 | 充填 |
| 4 | 配水用ポリエチレン管 | 2 | 管 | φ50mm×1m | 800 | 充填 |
| 5 | 架橋ポリエチレン管 | 2 | 管 | φ20mm×1m | 2,000 | 充填 |
| 6 | 硬質塩化ビニルライニング鋼管 | 2 | 管 | φ20mm×1m | 2,000 | 充填 |
| 7 | ポリエチレン粉体ライニング鋼管 | 2 | 管 | φ20mm×1m | 2,000 | 充填 |
| 8 | 硬質塩化ビニル管 | 2 | 管 | φ20mm×1m | 2,000 | 充填 |
| 9 | 給水用ポリエチレン管 | 2 | 管 | φ20mm×5m | 2,000 | 充填 |
| 10 | ポリエチレンとポリエステル繊維によるライニング材を施した管 | 1 | 管 | φ105mm×0.6m | 800 | 充填 |
| 11 | 強化プラスチック樹脂製品 | 2 | 容器 | 22cm×27cm×13cm | 270 | 充填 |
| 12-1 | 沈降装置 A | 1 | 試験片 | 一辺6cm×22cm | 500 | 浸せき |
| 12-2 | 沈降装置 B | 1 | 試験片 | 縦22cm×横10cm× 厚さ1.5mm | 500 | 浸せき |
| 12-3 | 沈降装置 C | 1 | 試験片 | 縦22cm×横10cm× 高さ6cm | 500 | 浸せき |
| 13 | ポリプロピレン製充填材 | 1 | 試験片 | — | 500 | 浸せき |
| 14 | 生物接触装置 | 1 | 試験片 | 一辺1.5cm×20cm | 500 | 浸せき |
| 15 | 合成ゴム (SBR) 製品 | 2 | 試験片 | 30mm×50mm | 20 | 浸せき |
| 16 | 液状エポキシ樹脂 | 2 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 17 | 液状エポキシ樹脂 (無溶剤型) | 2 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 18 | コンクリート水槽用エポキシ樹脂塗装 | 2 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 19 | 管更正用ライニング材 | 1 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 20 | 管更正工事用液状二液性エポキシ樹脂 | 1 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 21 | タールエポキシ樹脂 | 2 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 22 | エポキシ樹脂塗装 | 1 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |

注1：接触面積比とは接触面積の接触容積に対する比をいう。接触面積とは器具、部品又は材料が水又は浸出用液と接触する部分の表面積をいう。接触容積とは器具、部品又は材料が水又は浸出用液の容積をいう。

注2：溶出方法は 4. 2 溶出方法を参照。

注3：形状については、強化プラスチック樹脂製品は、縦 22cm×横 27cm×高さ 13cm の容器、傾斜管は、合成樹脂板を成形した正六角柱の筒（一辺 6cm、高さ 22cm）をハニコーム状に結合したもので、傾斜板は縦 22cm×横 10cm×厚さ 1.5mm の合成樹脂板、ラビリンスユニットプレートは合成樹脂板を直角に折り曲げたもの二つを結合した形状（縦 22cm×横 10cm×高さ 6cm）、ポリプロピレン製充填材は直径 2cm のリングを等間隔でドーナツ状に結合したもので、生物接触装置は合成樹脂板を成形した正六角柱の筒（一辺 1.5cm、高さ 20cm）をハニコーム状に結合したものをを用いた。

4. 2 溶出方法

4. 2. 1 溶出操作

資機材メーカーから提供をうけた水洗済の試料を改めて試験室で水道水によって洗浄し、さらに溶出試験に用いる供試水によって洗浄してから溶出試験を行った。

溶出試験は、充填法又は浸せき法のいずれかによった（表-4.1 参照）。管及び容器状の試料については充填法を適用した。このうち前者の場合には、試料内部に供試水を入れて端部をポリエチレンフィルムで包んだシリコン栓を用いて封をし、後者の場合には、試料内部に供試水を満たしてアルミホイルでふたをした。塗料塗装片及びその他の試料については浸せき法を適用した。この場合には、すりあわせ広口ガラス容器を供試水で満たし、その中に試料を浸せきさせた。このあと、恒温器（23℃）または室温（18～22℃）で16時間静置したのち、供試水を取り出して調査対象物質の濃度（試験区）を測定した。試料のうち、管の一部（口径20mm及び50mmのもの）、ゴム及び塗料については、溶出操作の段階から2重試験を行った。また、フタル酸類及びアジピン酸類については汚染の影響を受けやすいので、可能な範囲で追加試験を行った。

これとは別に、充填法及び浸せき法のそれぞれの場合について、対照試験を平行して行い、調査対象物質の濃度（対照区）を測定した。

供試水には、調査対象物質の濃度が十分に低いことを確認したのち、ガラスビン入りのミネラルウォーター（富士ミネラルウォーター）を用いた。

なお、接水面積比等の溶出試験条件は、厚生省告示法111号（平成9年）、JIS S 3200-7（1997）、JWWA K 135等を参考にして決定した。また溶出試験は専門の試験機関において行った。

溶出試験条件について表-4.3 に示した。

表-4.3 溶出試験条件

| | 充填法 (管状及び容器状) | 浸せき法 (塗装ガラス片及び試験片) |
|--------|--|---|
| 溶出割合 | 管 $\phi 75\text{mm}$: 1L 当たり 533 cm^2 $\phi 50\text{mm}$: 1L 当たり 800 cm^2 $\phi 20\text{mm}$: 1L 当たり 2,000 cm^2 容器 1L 当たり 270 cm^2 | 1L 当たり 500 cm^2 を標準とする。 ただし、合成ゴム製品については 1L 当たり 20 cm^2 とする。 |
| 試験容器*1 | — | 3L または 5L 容の広口擦り合わせガ ラス容器 |
| 対照区 | 供試水を他のガラスびんに移し換 え、密閉して 16 時間静置 | 供試水を試験容器に入れ、同条件で 16 時間静置 |
| 時間 | 16 時間 | |
| 供試水*2 | 市販ミネラルウォーター (富士ミネラルウォーター：地下水) | |
| 温度 | 23°C 又は室温 (18°C ~ 22°C) | 23°C |

*1 アセトンで洗浄し、室温で 60 分間乾燥させた後、速やかに試験に用いた。

*2 調査対象物質を完全に含まないものが得られなかったため、調査対象物質が低濃度で
 品質が安定しており、かつ多量の入手が可能なミネラルウォーターを選定した。

4. 2. 2 試験回数

溶出試験は原則として一回とした。

ただしフタル酸類及びアジピン酸類は対照区に検出されることが事前の調査で判明していた。そのため、試料数が十分に入手できた資機材（口径 20, 50 mm 管, ゴム及び塗料）は溶出操作からの同時二重試験を行った（表-4.4 参照）。なお、溶出試験液の分析はそれぞれ $n=2$ で操作した。

表-4. 4 同時二重試験を実施した資機材

| 番号 | 資機材名 | 形状 | サイズ | 接触面積比 (cm^2/L) | 溶出方法 |
|----|------------------------|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|------|
| 3 | ポリブテン管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 1\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 4 | 配水用ポリフェン管 A, B | 管 | $\phi 50\text{mm} \times 1\text{m}$ | 800 | 充填 |
| 5 | 架橋ポリフェン管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 1\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 6 | 硬質塩化ビニルライニング鋼管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 1\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 7 | ポリフェン粉体ライニング鋼管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 1\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 8 | 硬質塩化ビニル管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 1\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 9 | 給水用ポリフェン管 A, B | 管 | $\phi 20\text{mm} \times 5\text{m}$ | 2,000 | 充填 |
| 15 | 合成ゴム (SBR) 製品 A, B | 試験片 | 30mm×50mm | 20 | 浸せき |
| 16 | 液状エポキシ樹脂 A, B | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 17 | 液状エポキシ樹脂 (無溶剤型) A, B | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 18 | コンクリート水槽用エポキシ樹脂塗装 A, B | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 19 | 管更正用ライニング材 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 20 | 管更正工事用液状二液性エポキシ樹脂 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 21 | タールエポキシ樹脂 A, B | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |
| 22 | エポキシ樹脂塗料 | 塗装ガラス片 | 120mm×70mm | 500 | 浸せき |

4. 2. 3 洗浄操作

資機材メーカーから提供を受けた水洗済みの試料を、改めて試験室で水道水によって以下のように洗浄後、供試水で3回すすいだ。

a. 直径 50mm 以上の管

管端の一方にポリエチレンフィルムで覆ったシリコン栓を施し、フレキシブルパイプを用いて水道水を1時間流水した(図-4.1)。

b. 直径 20 mm (全長 1m) の管

資機材をポリエチレン製の容器内に静置し、水道水を1時間流水した(図-4.2)。

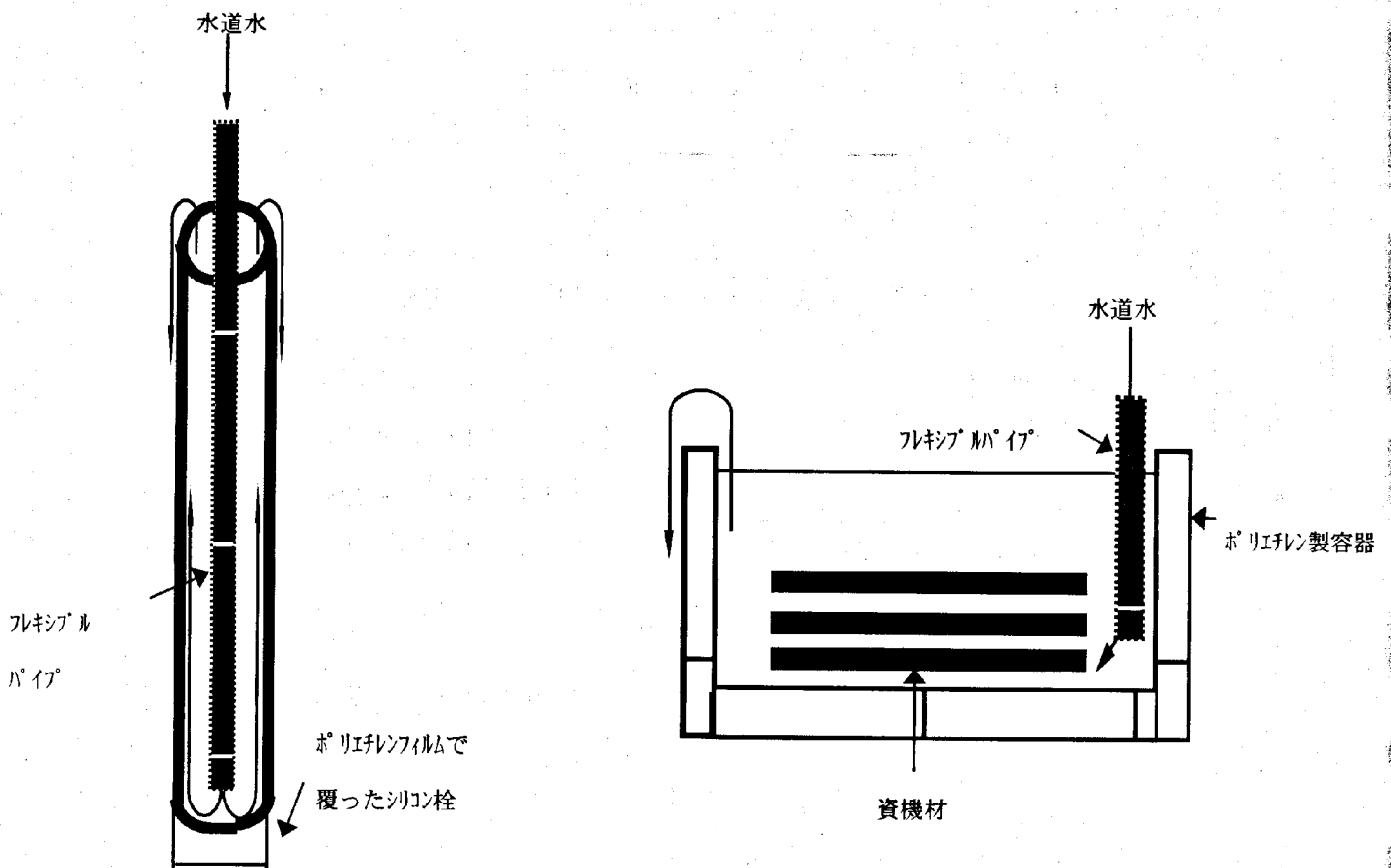


図-4.2

直径 20 mm (全長 1m) の管の洗浄方法

図-4.1 直径 50mm 以上の管の洗浄方法

c. 直径 20mm (全長 5m) の管

フレキシブルパイプを用いて給水栓に資機材を接続したのち、水道水を 1 時間通水した (図-4.3)。

d. 塗装ガラス片及び、試験片

資機材をポリエチレン製の容器内に静置し、水道水を 1 時間流水した (図-4.4)。

e. 容器

資機材内に水道水を 1 時間流水した (図-4.5)。

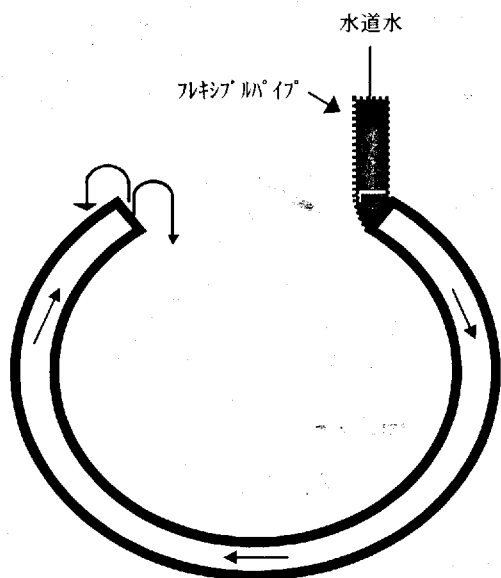


図-4.3

直径 20mm (全長 5m) の洗浄方法

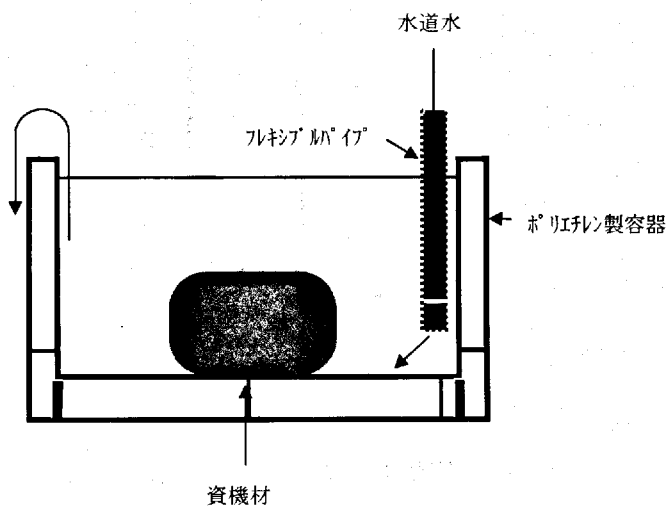


図-4.4

塗装ガラス片及び、試験片の洗浄方法

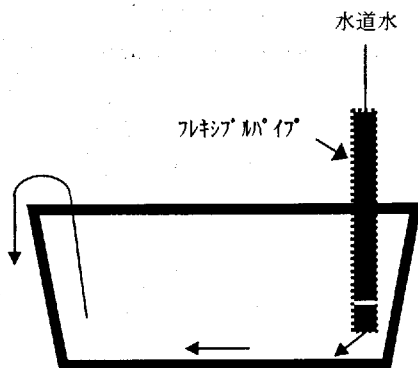


図-4.5

容器の洗浄方法

4. 2. 4 溶出方法

a. 充填法

管状の資機材は管端部の一方にポリエチレンフィルムで覆ったシリコン栓の蓋をして管内に供試水を満たし、他方をアルミホイルで覆った（図-4.6）。ただし、全長 5m の管状の資機材は、管内に水を満たし、両端部をアルミホイルで覆った（図-4.7）。容器状の資機材は容器に水を満たし、アルミホイルで覆った（図-4.8）。供試水をガラスびんから他のガラスびんに移し換え、アルミホイルで密閉し対照水とした。

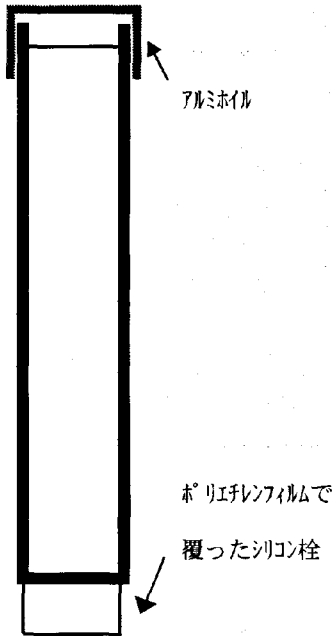


図-4.6

管状の資機材の溶出方法

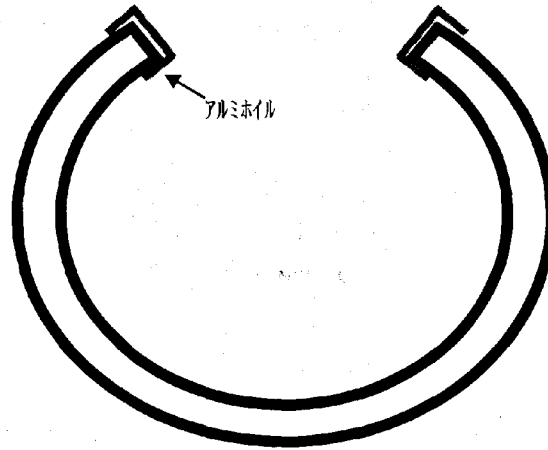


図-4.7

管状の資機材の溶出方法

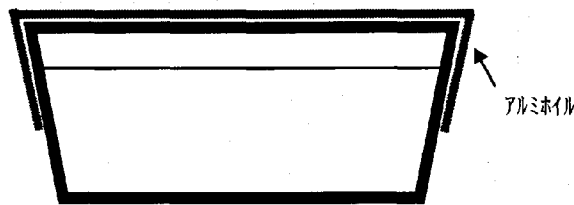


図-4.8

容器の溶出方法