

総括研究報告書

内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴露等に関する調査研究

主任研究者 国包 章一 国立公衆衛生院水道工学部 部長

研究要旨 ヒトに対して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ている可能性のあるものなど 33 物質について、水道水における存在状況を把握するとともに、水道用資機材からの溶出量等を明らかにし、水道水を通じたヒトへの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て、水道の現場調査、水道用資機材の溶出試験等を行った。また、空気を通じたヒトへの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て、いくつかの化学物質による空気の汚染状況に関しても現場調査を併せて行った。代表的な水道として 25 浄水場を選び実態調査した結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が水道原水から 7 物質、浄水場出口の浄水から 5 物質、給水栓水から 2 物質が、いずれも定量下限値以上の濃度で検出された。また、水道用資機材を用いた溶出試験の結果、フタル酸類、アルキルフェノール類等 17 物質が、それぞれいくつかの資機材について低濃度で溶出することが認められた。標準物質を用いた別の実験から、これらの化学物質のうちアルキルフェノール類等は水道における塩素消毒によって水中の残留塩素と反応し、検出されなくなることが確認された。さらに、水道水等のエストロゲン様活性の評価方法についても検討した。このほか、空気に関する現場調査の結果、室内空気及び室外空気からフタル酸類等の物質が、定量下限値以上の濃度で検出された。これらの化学物質による水道水や空気の汚染実態及び水道の浄水過程における挙動を解明するためには、今後さらに調査研究が必要であると考えられる。

分担研究者 安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 部長
一戸 正憲 (社)日本水道協会工務部 主幹
伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 助教授
亀井 翼 北海道大学大学院工学研究科 助教授
八木 美雄 (財)水道技術研究センター 技監

A. 研究目的

水道水の汚染は、環境汚染に由来する水源起因の場合と水道システム自体に起因する場合に大別されるが、水道水中における内分泌かく乱化学物質の種類、存在量、起源等はほとんど未解明と言ってよい状況にある。農薬や樹脂添加剤等の内分泌かく乱化学物質につ

いては、食品を通じての摂取による暴露のほか、水環境を経由して水源起源の汚染物質として水道水中に含まれ、その結果として水道水の摂取による暴露がもたらされることがまず考えられる。そのため、これらの化学物質については単にその使用実態や環境中への排出量等を把握するだけでなく、水道水中における存在状況とともに、水道原水中における存在状況や浄水過程における挙動等について、その実態を詳細に把握することが把握することが重要となる。

また、水道システム自体に起因する物質としては、水道用資機材に用いられている樹脂・塗料の原材料として使用されている物質が考えられる。これらの物質が水道水中に溶出することがあるとすれば、水道システム自体に起因するものとして見過ごすことができないので、水道分野独自の問題として調査研究を行う必要がある。

一方、厚生省生活衛生局においては「内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会」を設置し、内分泌かく乱化学物質の食品、水、大気等を介した暴露による健康影響について検討課題の整理、個別物質の具体的な調査検討を行うこととしている。

以上のことから、本調査研究においては、ヒトに対して内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち、環境汚染に由来する水道起因の物質及び水道システムに起因する物質等について水道水中の存在状況等を明らかにし、同検討会における検討に資するものである。

なお、本調査研究では、内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質に対する空気を通じた暴露についても明らかにすることを併せて目的とした。

B. 研究方法

1. 水道水等の汚染状況に関する現場調査

水道水における内分泌かく乱化学物質等の存在状況を把握するため、ヒトに対して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として、フタル酸類、アジピン酸類、アルキルフェノール類、スチレン2量体・3量体、17 β -エストラジオール等の33物質を調査対象物質として選定した。次に、水中に低濃度で存在するこれらの物質を高精度で測定するための分析方法につき検討した。

この結果に基づき、代表的な水道として25浄水場を選び、それぞれについて水道原水（河川水、湖沼水、ダム水、地下水）、浄水（浄水場出口の水）及び給水栓水（蛇口から供給される水）を各1か所ずつ各1回採取して、あらかじめ検討した分析方法によって水質の測定を行った。

2. 水道用資機材からの溶出に関する調査

水道用資機材からの内分泌かく乱化学物質等の溶出量を把握するため、ヒトに対して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として、前記1の調査対象物質から17 β -エストラジオールを除いた32物質を調査対象物質として選定した。次に、これらの物質を対象とした水道用資機材の最適な溶出試験方法につき検討した。

この結果に基づき、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

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、合計22種39品目を選び、あらかじめ検討した方法によってそれぞれ水による溶出試験を行った。また、試料水の分析には前記1で検討した方法を用いた。

このほか、水中における残留塩素と調査対象物質との反応性についても別に検討した。

3. 水道水等の内分泌かく乱作用評価手法の検討

水道水における内分泌かく乱化学物質のヒトに及ぼす影響を評価するための試験法として、蛍光偏光度法、酵母 Two-hybrid 法、及び、遺伝子導入ヒト乳がん由来細胞 (MVLN アッセイ) 法の 3 法について、水道水に含まれる可能性のある化学物質を対象にエストロゲン様活性の応答を調べた。

また、ある浄水場における水道原水、凝集沈殿ろ過水、塩素処理済み水道水に対して、浄水過程での内分泌かく乱作用の変化を、酵母 Two-hybrid 法により比較検討した。

4. 空気の汚染状況に関する調査

空気中における内分泌かく乱化学物質等の存在状況を把握するため、まず、調査対象物質として、ヒトに対して内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうち空気に含まれる可能性のあるもの等10物質を選定した。次に、空気中に低濃度で存在するこれらの物質を高精度で測定するための捕集方法及び分析方法につき検討した。

この結果に基づき、試験的に7地点を選び、これらの地点における室内及び室外空気を、あらかじめ検討した方法によってそれぞれ捕集して分析した。

C. 研究結果及び考察

1. 水道水等の汚染状況に関する現場調査

調査対象物質として選定した33物質を高精度で測定できる条件を確立した。

これらの測定方法を用いて、水道水中における調査対象物質の存在状況につき実態調査した結果、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が水道原水から7物質、浄水から5物質、給水栓水から2物質が、それぞれ定量下限値以上の濃度で検出された。水道原水での濃度は、すでに他機関により公表されている公共用水域での測定値より低かった。

2. 水道用資機材からの溶出に関する調査

調査対象物質として選定した32物質の最適な溶出試験条件を確立した。

この試験方法と前記1で確立した試料水の分析条件を用いて、水道用資機材22種39品目の溶出試験を行った結果、フタル酸類、アルキルフェノール類等17物質が、それぞれいくつかの品目について低濃度で溶出することが認められた。

また、水中での残留塩素と調査対象物質の標準試薬との反応性について別に検討した結果、フタル酸類は残留塩素と反応しないが、アルキルフェノール類は残留塩素と容易に反応して検出されなくなることが確認された。

3. 水道水等の内分泌かく乱作用評価手法の検討

蛍光偏光度法、酵母Two-hybrid法及びMVLNアッセイ法を用いて、いくつかのフェノール類化合物について比較検討した結果、4-n-ノニルフェノール、ビスフェノールA、4-t-ブ

チルフェノールなどがエストロゲン様活性を示し、その強弱の程度や順位等に関して3法で類似の傾向が見られた。

また、ある浄水場の浄水過程において内分泌かく乱作用の変化を酵母 Two-hybrid 法によって検討した結果、原水ではエストロゲン様活性が認められたが、凝集沈殿・ろ過水では原水の約 1/2 にまで減少し、さらに塩素消毒後の浄水ではエストロゲン活性が認められなくなった。

4. 空気の汚染状況に関する調査

空気中のフタル酸エステル類等 10 物質の捕集方法と分析方法について操作時の汚染原因の把握と汚染の低減化方策の検討を行い、高精度の捕集・分析方法を確立した。

この捕集・分析方法を用いて、室内及び室外空気中におけるフタル酸エステル類等の存在状況につき調査した結果、室内空気中でフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル等が高い存在量を示した。また、室内濃度は室外濃度に比較して高い値であった。

D. 結論

ヒトに対して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ている可能性のあるもの等33物質について、水道水における存在状況を把握するとともに、水道用資機材からの溶出量等を明らかにするため、水道の現場実態調査、水道用資機材の溶出試験等を行った。この結果、実態調査では、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が水道原水から7物質、浄水から5物質、給水栓水から2物質、いずれも定量下限値以上の濃度で検出された。しかし、いずれの場合もその濃度レベルは極めて低く、この結果をもって直ちに問題とすべき状況ではないと考えられる。また、水道用資機材を用いた溶出試験の結果、フタル酸類、アルキルフェノール類等17物質が、それぞれ低濃度で溶出することが認められた。

さらに、水道水等のエストロゲン様活性の評価方法について検討するため、蛍光偏光度法、酵母 Two-hybrid 法及び MVLN アッセイ法につき比較検討した。

このほか、室内及び室外空気中におけるフタル酸エステル類等の存在状況につき調査した結果、室内空気中でフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル等が高い存在量を示した。

今回の調査研究は限られた条件のもとで行ったものであり、これらの化学物質による水道水や空気の汚染実態及び水道の浄水過程における挙動等の解明のためには、今後さらに詳細な調査研究が必要であると考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表

- ・ 国包章一(1999) 内分泌攪乱作用を疑われている化学物質の水道における実態調査、水環境学会誌、Vol. 22, pp.633-635.
- ・ Y. Matsui, A. Yuasa, Y. Furuya and T. Kamei(1998) Dynamic analysis of coagulation with alum and PACl, J. American Water Works Association, Vol.90, No.10, pp.96-106.

- ・ N. Tambo and T. Kamei(1998) Coagulation and flocculation on water quality matrix, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.37, No.10, pp.31-41.
- ・ 伊藤禎彦(1998) 環境ホルモン問題とその取り組みについて、*エネルギー・資源*, Vol.19, No.5, pp.387-391.

2. 学会発表

- ・ 西村哲治、埴岡伸光、神野透人、安藤正典、金子裕美、武田健、西川淳一、西原力(1999) 酵母 Two-hybrid System 法によるフェノール類のエストロゲン様活性の検討、第 33 回水環境学会年会講演集
- ・ 鎌田素之、亀井翼、真柄泰基、西川淳一、西原力(1999) 非イオン界面活性剤の生分解性過程におけるエストロゲン活性に関する研究、第 33 回水環境学会年会講演集、p.393.
- ・ Y. Magara, T. Kamei and S. Kunikane(1999) Study on environmental endocrine disrupting chemicals in water supply, *Proc. of 5th US-Japan Governmental Conference on Water Quality Management*, Colorado Springs, USA.
- ・ H. Sumitomo, S. Itoh, and H. Ueda(1998) Detection of Endocrine disrupting effect of humic acid in water by reporter gene assay, *Proc. of fourth Kansai-Quebec International Workshop in Environmental Sciences*, pp.6-7, Montreal.
- ・ 伊藤禎彦、植田洋行(1998) 水中フミン物質の女性ホルモン様作用のレポーター遺伝子試験による検出、*日本内分泌攪乱化学物質学会第一回研究発表会要旨集*、p.31.
- ・ 住友恒、伊藤禎彦、植田洋行、長坂俊樹、中西岳(1999) 水道原水中のエストロゲン様作用の検出に関する実験、第 50 回全国水道研究発表会講演集、pp.556-557.
- ・ 住友恒、伊藤禎彦、植田洋行、長坂俊樹、藤井健生(1999) 水道原水のエストロゲン様作用に対する塩素およびオゾン処理の影響、第 50 回全国水道研究発表会講演集、pp.552-553.
- ・ 胡建英、増田修一、浅見真理、相澤貴子(1999) 物理化学特性による外因性内分泌攪乱化学物質の活性評価、第 33 回日本水環境学会年会講演集、pp.286.
- ・ 澤田恵枝、増田修一、守田康彦、浅見真理、胡建英、相澤貴子(1999) 非イオン界面活性剤(APE) の分析法について、第 50 回全国水道研究発表会講演集、pp.578-579.
- ・ 胡建英、守田康彦、増田修一、相澤貴子(1999) フェノール類物質のエストロゲン受容体結合活性に関する構造活性相関、1999 計算化学討論会、日本化学プログラム交換機構(JCPE).
- ・ Y. Magara, T. Aizawa, M. Ando, M. Morita, H. Ito, Y. Seki, T. Matumura(1999) Determination of Low Dioxins and PCBs concentration in ambient water using volume in situ" pre-concentration system, *Proc. of "Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs-Dioxin" Symposium*, Vol.40, pp.205-210, Venice, Italy.

研究班の構成

主任研究者

国立公衆衛生院水道工学部長

国 包 章 一

分担研究者

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長

安 藤 正 典

(社)日本水道協会工務部主幹

一 戸 正 憲

京都大学大学院工学研究科助教授

伊 藤 禎 彦

北海道大学大学院工学研究科助教授

亀 井 翼

(財)水道技術研究センター技監

八 木 美 雄

研究協力者

国立公衆衛生院水道工学部水質管理室長

相 澤 貴 子

札幌市水道局工務部水質試験所長

大 谷 倫 子

国立公衆衛生院水道工学部水道計画室長

北 澤 弘 美

大阪市水道局工務部水質試験所所長

小 笹 泰

東京都水道局浄水部水質担当課長

佐 藤 親 房

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長

西 村 哲 治

広島市水道局配水部水質管理課長

広 田 忠 彦

福岡県南広域水道企業団水質センター所長

松 本 尚 久

新潟市水道局技術部水質管理課長

山 垣 浩 司

北海道大学大学院工学研究科教授

眞 柄 泰 基

調査担当機関

(財)日本食品分析センター

(財)千葉県薬剤師会検査センター

グリーンブルー (株)

研究分担及び報告書執筆分担

総括班（第1、2、7、8章執筆担当）

国立公衆衛生院水道工学部長	国	包	章	一
北海道大学大学院工学研究科教授	眞	柄	泰	基

分析方法及び溶出試験方法検討班（第3、4章一部執筆担当）

国立公衆衛生院水道工学部水質管理室長	相	澤	貴	子
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長	安	藤	正	典
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長	西	村	哲	治
（財）日本食品分析センター				
（財）千葉県薬剤師会検査センター				

現場調査班（第3章一部執筆担当）

（社）日本水道協会工務部主幹	一	戸	正	憲
札幌市水道局工務部水質試験所長	大	谷	倫	子
北海道大学大学院工学研究科助教授	亀	井	翼	
国立公衆衛生院水道工学部長	国	包	章	一
大阪市水道局工務部水質試験所所長	小	笹	泰	
東京都水道局浄水部水質担当課長	佐	藤	親	房
広島市水道局配水部水質管理課長	広	田	忠	彦
福岡県南広域水道企業団水質センター所長	松	本	尚	久
新潟市水道局技術部水質管理課長	山	垣	浩	司
（財）千葉県薬剤師会検査センター				

溶出試験班（第4章一部執筆担当）

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長	安	藤	正	典
京都大学大学院工学研究科助教授	伊	藤	禎	彦
国立公衆衛生院水道工学部水道計画室長	北	澤	弘	美
国立公衆衛生院水道工学部長	国	包	章	一
（財）水道技術研究センター技監	八	木	美	雄
（財）日本食品分析センター				

評価手法検討班（第5章執筆担当）

国立公衆衛生院水道工学部水質管理室長	相	澤	貴	子
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長	安	藤	正	典
京都大学大学院工学研究科助教授	伊	藤	禎	彦
北海道大学大学院工学研究科助教授	亀	井	翼	
国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長	西	村	哲	治

空気調査班（第6章執筆担当）

国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部長 グリーンブルー（株）	安	藤	正	典
------------------------------------	---	---	---	---