

# 厚生科学研究費補助金

## 平成11年度報告書

### (分担研究) 水道用塗料中の化学物質に関する研究

国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部 安藤正典

はじめに

内分泌かく乱化学物質が疑われる化学物質の環境での存在については多くの報告がなされている。その結果、環境での存在が無視し得ない状況であることが明らかにされるに伴い次世代に影響を与える可能性に対しても大きな危惧がなされている。この事実は、水道においても同様な危惧がなされたことから、水道用資機材についてその溶出に関する研究がなされたところである。しかしながら、昨年検討の結果、内分泌かく乱化学物質が多く利用されている水道用資機材、特に水道用塗料からの溶出量は極めて微量であることを報告した。今年度は、内分泌かく乱化学物質が水道用塗料に多く利用されているにもかかわらず、溶出量が少ないことの原因を探るための基礎的情報として組成や配合割合について検討した。水道用塗料は日本水道協会でも多くのものが安全性の面から規格化され、そこに使用するモノマーを限定し、規定している。そこで本報告では、水道用塗料として規定している塗料の組成とモノマーについて述べる。

#### 1. 日本水道協会における水道用塗料の衛生性設定の経緯

わが国における水道管あるいは貯水池等の内面塗装は、古くから行われていた。しかし、水道の普及に伴い、水道管の赤水対策、破損防止、あるいは老朽化等、土木工学ばかりでなく水質の面から内面の塗装について検討すべきとの要望が強くだされるようになり、塗装剤の材質あるいは塗装方法の統一化の必要性が認識されてきた。このため、日本水道協会では管の内面塗装剤あるいは塗装方法の規格としてタールエポキシ樹脂塗料の規格(JWWA K115-1974)を昭和49年に制定し、管類、弁類、水槽及び鋼管継手部の内面塗装の物理的、化学的な塗膜の品質の統一化を行った。

しかしながら、昭和58年(1983年)にアメリカEPAのNTP(National Toxicology Program)は、タールエポキシ樹脂塗料中に硬化剤として使用される4,4'-メチレンジアニリン(MDA)に発癌性を有するを見出し、MDAの使用に問題をなげかけた。これを契機として、昭和60年(7月9日付け、朝日、読売新聞)(1985年)には、北海道消費者連盟が札幌市水道局に対して公開質問状を提出し、工事の中止を求めた。また、これとは別に、昭和60年(11月14日付け、毎日新聞夕刊)には、給水栓末端の水道水中から多環芳香族炭化水素の一種であるジベンゾフランの塩素化物が検出されたことが報じられた。

このような状況から、厚生省では建築物維持管理資機材の衛生安全性確保手法の策定に関する研究を開始した。一方、日本水道協会では急速各種の委員会を設置し、硬化剤であるMDAの分析方法の開発を行い、水道管更生用エポキシ樹脂塗料の溶出方法の確立を行った。さらに、タールエポキシ樹脂塗料中のタール及び多環芳香族炭化水素の概要と毒性の文献学的調査、管更生用エポキシ樹脂塗料塗装方法の手引の作成等、タールエポキシ樹

脂塗料問題に対する一連の対策を効じてきた。これらの対策の一環として、日本水道協会では昭和 63 年には衛生常設調査委員会の中に水道用塗料等衛生調査専門委員会を設置し、エポキシ樹脂塗料の衛生に関する規格について検討し、平成元年 12 月に設置された工務常設調査委員会の中の水道用エポキシ樹脂塗料塗装方法規格制定専門委員会に報告する資料の作成を行ってきた。

また、平成元年 3 月には MDA が化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)において指定化学物質に指定された。

なお、EPA では有害物質規制法 T S C A (Toxic Substance control Act) 中の物質に指定した。

表-1 エポキシ樹脂等に関する経緯

1974. 5.14	日本水道協会 水道用タールエポキシ樹脂塗料塗装方法 JWWA K 115 を制定
1983. 4.20	EPA, NTP の実験結果より MDA の発癌性を発表
1983. 4.30	EPA, T O S C A (Toxic Substance Control Act) の物質に指定
1985. 7. 9	厚生省企画課, 管更生工事に使用するエポキシ樹脂硬化剤の検討
1985. 7.29	北海道消費者連盟, エポキシ樹脂水道管更生工事の中止を求める
1985.11.14	日本水道協会, タールエポキシ樹脂塗料の MDA 分析方法を検討
1988. 3. 1	給水栓末端の水道水から塩素化ジベンゾフラン検出
1988.12. 9	日本水道協会, 衛生常設調査委員会, 水道用塗料等衛生調査専門委員会設置
1989. 8. 3	日本水道協会, 工務常設調査委員会, 水道用エポキシ樹脂塗料塗装方法規格制定専門委員会設置
	日本水道協会, 水道用液状エポキシ樹脂塗料塗装方法 JWWA K 135 を制定
	日本水道協会, タールエポキシ樹脂塗料の水に接する面への使用を禁止

## 2. 日本における水道用塗料の規格

### 1.1 種類

水道用の塗料としては、アクリル樹脂及び塩化ビニル樹脂(ダクタイル鋳鉄管及び鋼管のモルタルライニング管)、アスファルト及びコールタールエナメル(鋼管)、エポキシ樹脂(粉体塗装-ダクタイル鋳鉄管、鋳鉄製管継手、鋼管、仕切弁)、エポキシ樹

脂（鋼管）、タールエポキシ樹脂（ダクタイル鋳鉄管、鋼管、異形管、バルブ）、黒ワニス（バルブ）、ポリエチレン樹脂（粉体塗装－鋼管）があり、関連する規格としては次のようなものがあった。

1) 日本工業規格

- ① ダクタイル鋳鉄管モルタルライニング JIS A 5314-1984
- ② 水輸送塗覆装鋼管 JIS G 3443-1987
- ③ 水輸送塗覆装鋼管の異形管 JIS G 3451-1987
- ④ 水道用鋼管アスファルト塗覆装方法 JIS G 3491-1977
- ⑤ 水道用鋼管コールタールエナメル塗覆装方法 JIS G 3492-1977
- ⑥ ダクタイル鋳鉄管内面エポキシ樹脂粉体塗装 JIS G 5528-1984

2) 日本水道協会規格

- ① 水道用鋼管モルタルライニング JWVA A 109-1979
- ② 水道用ダクタイル鋳鉄管内面エポキシ樹脂粉体塗装 JWVA G 112-1980
- ③ 水道用塗覆装鋼管 JWVA G 117-1989
- ④ 水道用塗覆装鋼管の異形管 JWVA G 118-1989
- ⑤ 水道用タールエポキシ樹脂塗料塗装方法 JWVA K 115-1974
- ⑥ 水道用樹脂コーティング管継手 JWVA K 117-1974
- ⑦ 水道用黒ワニス JWVA K 125-1979
- ⑧ 水道用ポリエチレン粉体ライニング鋼管 JWVA K 132-1986
- ⑨ 水道用液状エポキシ樹脂塗料塗装方法 JWVA K 135-1989

3) 日本水道鋼管協会規格

- ① 水道用鋼管モルタルライニング WSP 001-1973
- ② 水道用鋼管エポキシ樹脂塗料塗装方法 WSP 040-1988

4) 水道バルブ工業会規格

- ① 水道用仕切弁内面エポキシ樹脂粉体塗装方法 JWVA 101-1981

1.2 規格の衛生性評価

日本水道協会における水道用タールエポキシ樹脂塗料塗装方法規格（JWVA K 115-1974）の衛生に関する規格を抜粋すると、「1.適用範囲として、水道に使用する管類、弁類及び水槽の内面、鋼管の工事現場における継手部（呼び径 80A 以上）。2.塗料として、完全乾燥後、衛生上無害であり、水質に悪影響を与えないもので、2.1 組成として、エポキシ樹脂、石油系ピッチューメン、硬化剤及び顔料を主原料とする反応形のもので、硬化エポキシ樹脂として 30 % 以上を含む。2.2 塗料の品質は表 1 に示すようである。」すなわち、品質が、容器の中での状態、混合性、作業性、乾燥時間、塗膜の外観、曲げ試験、低温・高温繰り返し試験、付着性試験、塩水噴霧試験及び表 2 の溶出試験となっていた。

表－2 溶出試験項目

試 験 項 目	規 格 値
濁 色 度 度	0.5 度以下 1 度以下

過マンガン酸カリウム消費量	2ppm 以下
残留塩素の減量	0.7ppm 以下
フェノール類	0.005ppm 以下
ア        ミ        ン	検出しないこと。
シ        ア        ン	検出しないこと。
臭 気 及 び 味	異常でないこと。

### 1.3 溶出試験項目

品質の中の溶出試験項目は、表-3に示すように、官能的試験として濁度及び色度、有機物の溶出項目として過マンガン酸カリウム消費量、被酸化性物質の指標としての残留塩素の減量、樹脂成分としてのフェノール類、アミン、シアン、並びに溶剤試験として臭気及び味等があげられていた。

#### 2) 溶出試験

「水道用鋼管エポキシ樹脂内外面塗料塗装方法」規格の中で、溶出試験に当たる項目として、水抽出物の重量及び味、臭気を規定している。規定値としては、水抽出物の重量は  $0.00078\text{mg} / \text{mm}^2$  以下、味はないこと、臭気は臭気強度(TON) 3以下であることとなっている。

### 3. 規格化された水道用塗料

現在、日本水道協会で規格化されている水道用塗料は、液状エポキシ樹脂塗料、水道送・配水管更生用無溶剤形二液性エポキシ樹脂塗料、コンクリート水道内面エポキシ塗料等であり、現在、無溶剤形エポキシ樹脂塗料及び現場溶接部用無溶剤形エポキシ塗料等が検討されている。その特徴は表3、4に示すように種々の水道送・配水システムに利用しやすいような塗料が開発されている。

### 4. 各塗料の組成と配合割合

各塗料におけるモノマーの組成の概要は表5に示した。また、配合割合及び毒性情報は、無溶剤が他エポキシ樹脂塗料は表6、7に、内面エポキシ樹脂塗料は表8、9に、水道用コンクリート槽ライニング原材料として不飽和ポリエステル樹脂及びビニルエステル樹脂塗料は表10に示した。これからも分かるようにモノマーの混合割合は、一元的に水道水中の存在量から推定できるものではないことは明らかである。ただし、これら多くの内分泌かく乱化学物質が使用されているにもかかわらず、昨年度の溶出試験で極めて微量であったことから、これらのエポキシ樹脂塗料はモノマーを残留させない混合割合であったことを裏付けるものである。