

内分泌かく乱化学物質の水道水中の挙動と対策等に関する調査研究  
資機材からの溶出特性の調査報告書（平成11年度）

分担研究者 （財）水道技術研究センター  
調査事業部長 大原憲司

## 1 調査目的

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、水道水に含まれている可能性のある物質について水道用資機材からの溶出特性を明らかにし、水道水を通じた暴露量の評価に必要な科学的情報を整備する。

## 2 調査計画

本調査では、水道管として使用される管からの対象物質の溶出傾向を時系列的に測定することを目的として溶出試験を行うと共に、これを補完するための通水試験を実施する。

今回実験では、平成10年度の厚生科学研究「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）の実験結果を踏まえ、7種の資機材（供試管）を選定し、各々に2つの異なるメーカーから提供を受けた。実験装置では、これをA、Bの2系列としてメーカー別の7種を直列に設置し、水道水を各系列別に定流量で通水する。

なお、本実験装置は、東京都水道局の協力を得て、玉川水処理実験場内に設置した。

### 1) 溶出試験

溶出試験は以下のとおりである。

- ①供試管は新管とする。
- ②水道水を一定の流量で通水する。
- ③実験開始時点から一定の期間を経過した時点で供試管を取り外し、これを溶出試験に供する。
- ④供試管にミネラルウォーターを満たし、 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で16時間接触させて供試水とする。

### 2) 通水試験

通水試験は、流入水とA、B系統の流出水を供試水とする。

### 3) 実験スケジュール

実験期間は平成11年度から平成13年度の3年間であるが、通水期間は2ヵ年とする。

平成11年度は、平成12年2月10日から調査を開始し、通水前（0ヵ月）と1ヵ月後（3月13日）に溶出試験と通水試験を実施した。

なお、平成12年度以降の試験は年間2回程度とする予定である。

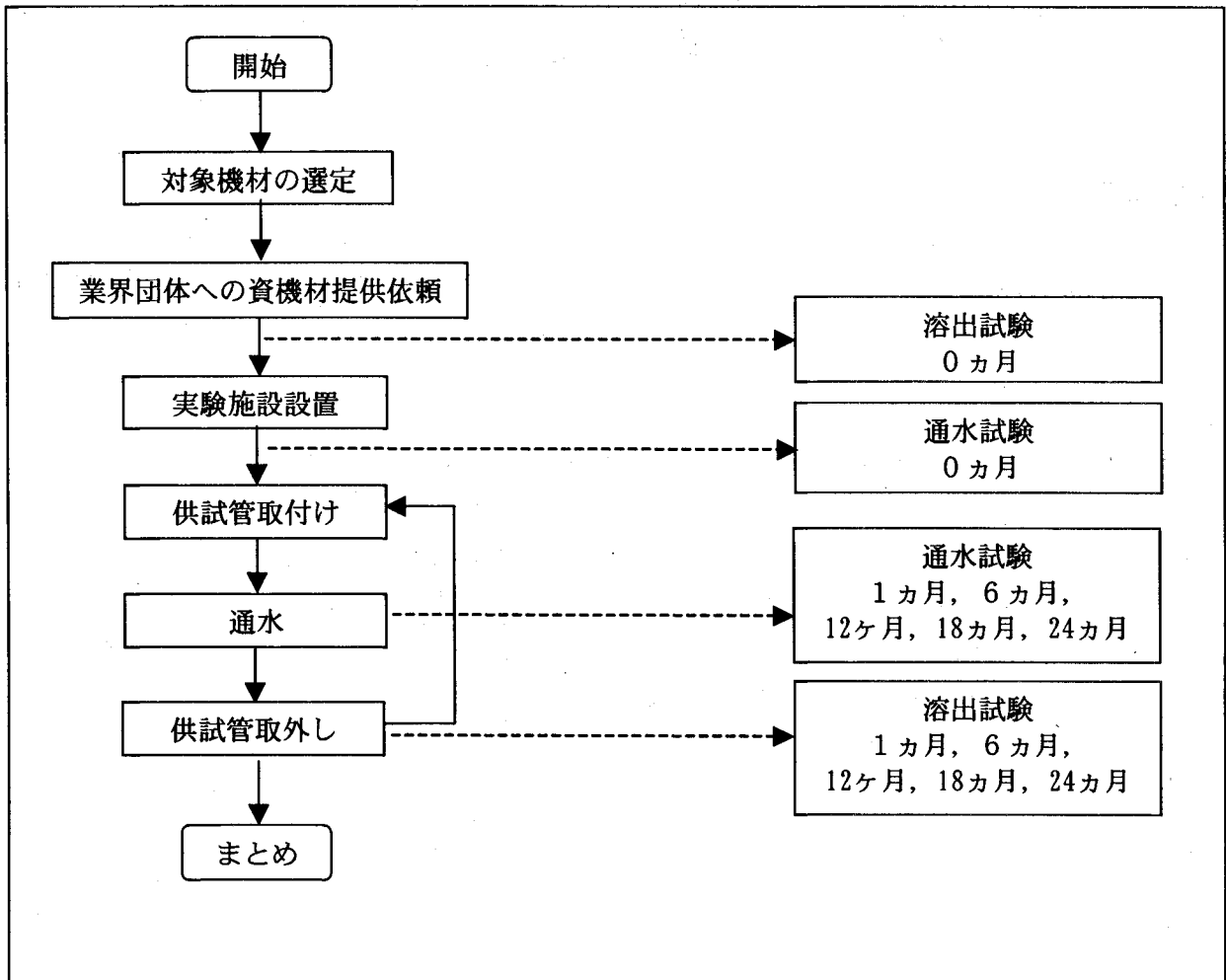


図 2-1 調査フロー

### 3 調査方法

#### 3.1 調査対象物質

平成10年度の調査結果を基に、溶出の認められた以下の4物質を対象とする。

表 3-1 調査対象物質

分類	調査対象物質
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-n-ブチル
アルキルフェノール類	ノニルフェノール ビスフェノールA

### 3.2 分析方法

分析方法の概要を表-3に示す。詳細は【資料-1】に示す。

表 3-2 分析方法の概要

分類	調査対象物質名	試験方法
フタル酸 エステル類 (2物質)	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-n-ブチル	ヘキサン抽出後、濃縮して GC/MS-SIM 法で測定
アルキルフ ェノール類 (2物質)	ノニルフェノール	ジクロロメタン抽出、シリカゲル カラム クロマトグラフィー精製、TMS 化して GC/MS-SIS 法で測定
	ビスフェノール A	ジクロロメタン抽出、脱水、濃縮 LC/MS-SIM 法で測定

### 3.3 調査対象資機材

調査対象資機材は、①平成10年度調査で前記4物質の溶出が認められていること②水道管としての使用量が多いこと③水道水との接触率が大きいこと等を勘案して表 3-3に示す7種類の管材を選定した。これらの7種類について異なる2つのメーカーより提供を受け、調査対象資機材、すなわち供試管とした。供試管の概要を【資料-2】【資料-3】に示す。また、これら機材の配置、実験装置の概要を図 3-1に示す。

表 3-3 調査対象資機材 (供試管)

試料番号	調査対象資機材 (供試管)	形状寸法
1-A	エポキシ樹脂粉体塗装管 (ダクトイル 鋳鉄管) (DIP)	φ75×500
1-B		
2-A	硬質塩化ビニルライニング鋼管 (SGP-V)	φ40×2000
2-B		
3-A	ポリエチレン粉体ライニング鋼管 (SGP-P)	φ40×2000
3-B		
4-A	給水用ポリエチレン管 (PE)	φ40×2000
4-B		
5-A	硬質塩化ビニル管 (VP)	φ40×2000
5-B		
6-A	ポリブテン管 (PBP)	φ20×2000
6-B		
7-A	架橋ポリエチレン管 (XPEP)	φ20×2000
7-B		

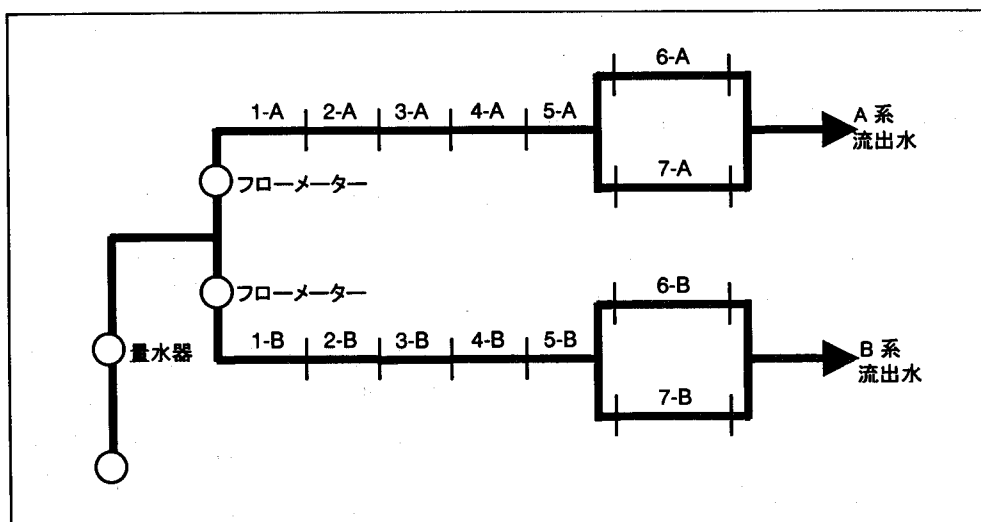


図 3-1 実験装置の概要

### 3.4 溶出試験

溶出試験に用いる水は、調査対象とする物質濃度が十分低いことを確認したガラスビン入りミネラルウォーターとした。試験操作は以下のとおりである。

- ① 供試管をミネラルウォーターで3回洗浄する。
- ② 内径40mmおよび75mmの供試管は、図 3-2に示すように、一方の端部をポリエチレンフィルムで包んだシリコン栓を、他端はアルミホイルで覆って封をする。また、内径20mmの供試管については、両端部をアルミホイルで覆って封をする。
- ③ ミネラルウォーターを満したガラスびんの口をアルミホイルで覆って対照区とした。
- ④ 管内にミネラルウォーターを満し、室温（ $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ）で16時間静置して供試水とした。

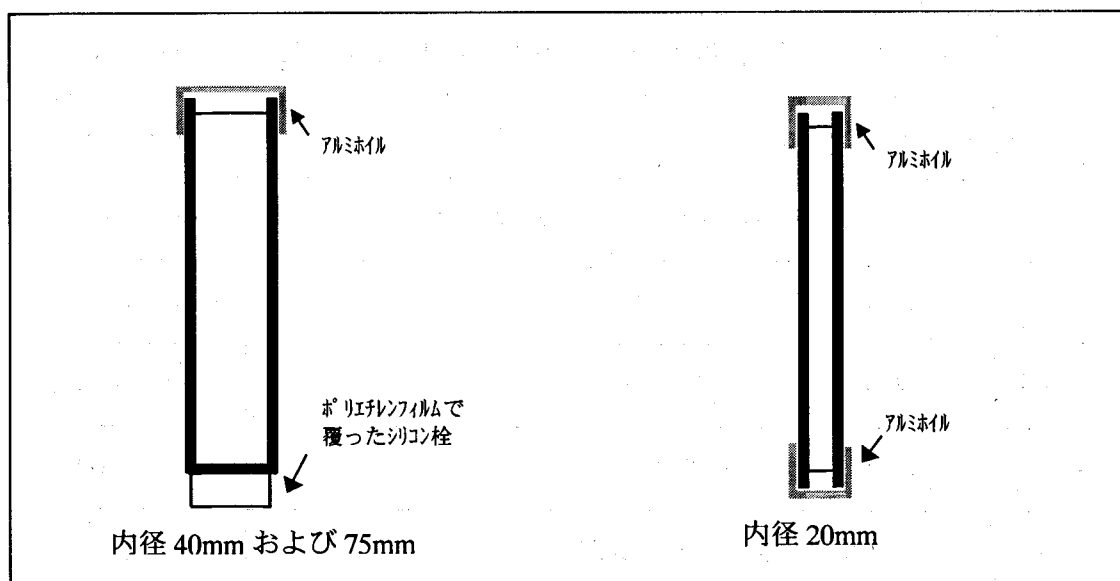


図 3-2 溶出操作

### 3.5 通水試験

通水試験は、実験施設に供給される流入水（水道水）と各系列を通過した後の流出水を供試水とする。  
 なお、0ヵ月の試料は、1時間通水後の流入水と、流出水とした。

## 4 分析結果

### 4.1 溶出試験結果

溶出試験の0ヵ月、及び1ヶ月後の分析結果を表4-1、表4-2に示す。

表4-1 通水開始前（0ヶ月）溶出試験結果

試料番号		フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ノニルフェノール	ビスフェノールA
1-A	φ75	ND	ND	ND	0.02 μg/L (0.38 μg/m <sup>2</sup> )
1-B	φ75	0.6 μg/L (11 μg/m <sup>2</sup> )	ND	ND	ND
2-A	φ40	ND	ND	ND	0.01 μg/L (0.10 μg/m <sup>2</sup> )
2-B	φ40	ND	ND	ND	ND
3-A	φ40	ND	ND	0.86 μg/L (8.6 μg/m <sup>2</sup> )	0.11 μg/L (1.10 μg/m <sup>2</sup> )
3-B	φ40	0.4 μg/L (4.0 μg/m <sup>2</sup> )	1.3 μg/L (13 μg/m <sup>2</sup> )	ND	0.06 μg/L (0.60 μg/m <sup>2</sup> )
4-A	φ40	ND	ND	ND	ND
4-B	φ40	ND	ND	0.08 μg/L (0.80 μg/m <sup>2</sup> )	溶出せず
5-A	φ40	ND	0.44 μg/L (4.4 μg/m <sup>2</sup> )	1.2 μg/L (12 μg/m <sup>2</sup> )	溶出せず
5-B	φ40	ND	ND	ND	ND
6-A	φ20	ND	ND	ND	ND
6-B	φ20	ND	ND	ND	ND
7-A	φ20	1.8 μg/L (9.0 μg/m <sup>2</sup> )	ND	ND	0.02 μg/L (0.10 μg/m <sup>2</sup> )
7-B	φ20	ND	ND	ND	ND
溶出下限値		0.4 μg/L	0.40 μg/L	0.08 μg/L	0.01 μg/L

ND：溶出下限値以下

( )内は単位接水面積当たりの溶出量

注1) 溶出下限値

本調査では、試験区と対象区の測定値の差が溶出下限値を上回った場合について溶出ありとした。  
溶出下限値の算出方法は「5.3 溶出下限値の設定」に示す。

注2) 単位接水面積当たりの溶出量

調査対象とした供試管は、口径が異なることから、溶出試験における接水面積も異なっている。  
このため、単位接水面積当たりの溶出量 ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) で比較した。

表 4-2 1ヶ月後溶出試験結果

試料番号		フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ニルフェノール	ビスフェノールA
1-A	φ75	ND	ND	ND	ND
1-B	φ75	1.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ (23 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	ND	ND	ND
2-A	φ40	ND	ND	ND	ND
2-B	φ40	ND	ND	ND	ND
3-A	φ40	ND	ND	0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$ (1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	0.02 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )
3-B	φ40	1.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (10 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ )	ND	ND	ND
4-A	φ40	ND	ND	ND	ND
4-B	φ40	ND	ND	ND	ND
5-A	φ40	ND	ND	ND	ND
5-B	φ40	ND	ND	ND	ND
6-A	φ20	ND	ND	ND	ND
6-B	φ20	ND	ND	ND	ND
7-A	φ20	ND	ND	ND	ND
7-B	φ20	ND	ND	ND	ND
溶出下限値		0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.40 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.08 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.01 $\mu\text{g}/\text{L}$

ND：溶出下限値以下

( )内は単位接水面積当たりの溶出量

## 4.2 通水試験結果

通水試験結果のうち、通水開始前（0ヵ月）時点の試験結果を表 4-3及び表 4-4に示す。また、通水1ヵ月後の試験結果を表 4-5及び表 4-6に示す。

表 4-3 採水時（0ヵ月）の水質

採水日	0ヵ月後（設置直後） 平成12年2月10日		
試料名	水道水	A系列	B系列
水温 [°C]	9.3	9.5	9.4
外観	色	無	無
	濁り	無	無
臭気	無	無	無
残留塩素 [mg/L]	0.6	0.5	0.5
pH	7.4	7.1	7.2

表 4-4 通水開始前（0ヵ月）の通水試験結果

試料番号	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ノニルフェノール	ビスフェノールA
水道水	ND	ND	ND	ND
A系列	ND	ND	ND	ND
B系列	ND	ND	ND	ND
定量下限値	0.3 μg/L	0.2 μg/L	0.1 μg/L	0.01 μg/L

表 4-5 1ヵ月後の採水時の水質

採水日		1ヵ月後 平成 12年 3月 13日		
試料名		水道水	A 系列	B 系列
水温 [°C]		9.0	8.0	9.0
外観	色	無	無	無
	濁り	無	無	無
臭気		無	無	無
残留塩素 [mg/L]		0.4	0.4	0.4
pH		7.4	7.6	7.6

表 4-6 1ヶ月後の通水試験結果

試料番号	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	フタル酸ジ-n-ブチル	ニルフェノール	ビスフェノールA
水道水	ND	ND	ND	ND
A 系列	ND	ND	ND	ND
B 系列	0.3 $\mu\text{g/L}$	ND	ND	ND
定量下限値	0.3 $\mu\text{g/L}$	0.2 $\mu\text{g/L}$	0.1 $\mu\text{g/L}$	0.01 $\mu\text{g/L}$



### 4.3 まとめ

#### 4.3.1 溶出試験結果

溶出試験において対象物質が検出された供試管を表 4-7に示す。

表 4-7 溶出試験結果

項目	溶出 下限値 μg/L	供試管名	0 カ月		1 カ月後	
			溶出 濃度 μg/L	単位接水面 積溶出量 μg/m <sup>2</sup>	溶出 濃度 μg/L	単位接水面 積溶出量 μg/m <sup>2</sup>
フタル酸 ジ-2- エチル ヘキシル	0.4	1-B エポキシ樹脂粉体塗装管	0.6	11	1.2	23
		3-B ポリエチレン粉体ライニング鋼管	0.4	4.0	1.0	10
		7-A 架橋ポリエチレン管	1.8	9.0	ND	ND
フタル酸 ジ- n-ブチル	0.4	3-B ポリエチレン粉体ライニング鋼管	1.3	13	ND	ND
		5-A 硬質塩化ビニル管	0.44	4.4	ND	ND
ノニル フェノール	0.08	3-A ポリエチレン粉体ライニング鋼管	0.86	8.6	0.17	1.7
		4-B 給水用ポリエチレン管	0.08	0.80	ND	ND
		5-A 硬質塩化ビニル管	1.2	12	ND	ND
ビス フェノール A	0.01	1-A エポキシ樹脂粉体塗装管	0.02	0.38	ND	ND
		2-A 硬質塩化ビニルライニング鋼管	0.01	0.10	ND	ND
		3-A ポリエチレン粉体ライニング鋼管	0.11	1.10	0.02	0.2
		3-B ポリエチレン粉体ライニング鋼管	0.06	0.60	ND	ND
		7-A 架橋ポリエチレン管	0.02	0.10	ND	ND

- ① フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、0ヶ月で1-B（エポキシ樹脂粉体塗装管）、3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）、7-A（架橋ポリエチレン管）に溶出が確認された。1ヶ月後には1-B（エポキシ樹脂粉体塗装管）、3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）が2~2.5倍に増加している。しかし、7-A（架橋ポリエチレン管）は溶出していない。  
7-A（架橋ポリエチレン管）は、0ヵ月での溶出はあったが、1ヵ月後には溶出していない。
- ② フタル酸ジ-n-ブチルは、0ヵ月で3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）と5-A（硬質塩化ビニル管）に溶出が確認されたが、1ヶ月後には溶出していない。
- ③ ノニルフェノールは、0ヶ月で3-A（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）、4-B（給水用ポリエチレン管）、5-A（硬質塩化ビニル管）で溶出が確認された。1ヶ月後には、3-A（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）では1/5程度に減少し、他の2種は溶出していない。
- ④ ビスフェノールAは、0ヵ月で、1-A（エポキシ樹脂粉体塗装管）、2-A（硬質塩化ビニルライニング鋼管）、3-A、3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）、7-A（架橋ポリエチレン管）の5本の供試管で溶出が確認された。1ヶ月後には、3-A（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）で1/3に減少し、他は溶出していない。

以上のことから、現時点総括的に次のことがいえる。

- ① ポリエチレン粉体ライニング鋼管は、3-Aではノニルフェノール、ビスフェノールAが、3-Bでは、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノールAの溶出が確認された。ビスフェノールAは、メーカーの異なるA、Bで溶出が確認されているが、他の管種でA、Bともに検出しているものはない。
- ② 1-B（エポキシ樹脂粉体塗装管）、3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルの溶出量は、1ヶ月後に2~2.5倍に増加しており、今後の動向に留意する必要がある。

#### 4.3.2 通水試験結果

通水試験の結果を表 4-10に示す。

表 4-10 通水試験結果

検出項目	定量下限値	試料番号	0 ヶ月後	1 ヶ月後
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.3 $\mu\text{g/L}$	水道水	ND	ND
		A系列	ND	ND
		B系列	ND	0.3 $\mu\text{g/L}$
フタル酸ジ-n-ブチル	0.2 $\mu\text{g/L}$	水道水	ND	ND
		A系列	ND	ND
		B系列	ND	ND

0 ヶ月では検出されなかったB系列のフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが1 ヶ月後に0.3  $\mu\text{g/L}$ 検出している。これは、溶出試験の結果から推定すると、B系列の1-B（エポキシ樹脂粉体塗装管）、3-B（ポリエチレン粉体ライニング鋼管）の濃度が0 ヶ月に比べ1 ヶ月後には2～2.5倍に増加していることに起因していると考えられる。この関連性については今後の測定結果を見ていくものとする。

## 5 精度管理

### 5.1 定量下限値の設定

定量下限値は、各調査対象物質について下記のa., b., c.により算出し設定し、a., b., c.で得られた計算値のうち、最大値と目標下限値を比較し、最大値が目標下限値より大きい場合はこの値を定量下限値とした。また、最大値が目標下限値より小さい場合は目標下限値を定量下限値とした。表 5-1に定量下限値の設定結果を示す。

- 目標下限値付近の標準溶液の5回繰り返し測定した測定値の標準偏差 (s) の10倍値
- 測定毎に測定している操作ブランク値の標準偏差 (s) の10倍値
- 測定毎に測定している操作ブランク値の平均値の3倍値

表 5-1 定量下限値の設定結果

[単位：μg/L]

調査対象物質名	目標下限値	a.	b.	c.	定量下限値
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.05	0.0021	0.2848	0.1772	0.3
フタル酸ジ-n-ブチル	0.05	0.0016	0.1723	0.1028	0.2
ノルフェノール	0.1	0.06	< 0.01	< 0.01	0.1
ビスフェノール A	0.01	0.055	0.0045	0.0135	0.01

### 5.2 検出下限値の設定

検出下限値は、定量下限値の3分の1とした。ただし、検出下限値が検量線濃度の最低濃度以下となる場合は、検量線の最低濃度を検出下限値とした。検出下限値を表 5-2に示す。

表 5-2 検出下限値

調査対象物質名	検出下限値
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.1 μg/L
フタル酸ジ-n-ブチル	0.07 μg/L
ノルフェノール	0.05 μg/L
ビスフェノール A	0.01 μg/L

### 5.3 溶出下限値の設定

溶出試験結果に基づき調査対象物質の溶出の有無を判断する際の基準として、溶出下限値を設定した。試験区と対照区の測定値の差が溶出下限値以上の場合は、試験区と対照区の測定値の差を溶出量とした。試験区と対照区の測定値の差が溶出下限値に満たない場合には「溶出せず」とした。

溶出下限値は以下の方法により設定した。溶出下限値を表 5-3に示す。

a. 調査対象項目ごとに、対照区的全測定値の標準偏差 (s) を求め、その6倍の値 (6s) を溶出下限値とした。標準偏差を求める際に、対照区の測定値が検出下限値未満の場合には、検出下限値×0.5 を測定値として算出した。

b. 前記 a において、該当する対照区の測定値がすべて検出下限値未満の場合には、検出下限値を溶出下限値とした。この場合にも、該当する対照区の測定値は (検出下限値×0.5) を用いた。したがって、この場合「溶出する」と判断された試験区の測定値の最小値は、検出下限値×1.5の値となる。ただし、検出下限値×1.5の値と定量下限値を比較し、定量下限値が大きい場合には、定量下限値から 検出下限値×0.5を差し引いた値を溶出下限値とした。

注) 上記 a において、対照区の標準偏差 (s) の6倍を溶出下限値とした根拠は以下のとおりである。

対照区の試験を繰り返し行ったとき、それぞれの測定値がいずれも正規分布するものと仮定する。それぞれの測定値の99 %までは (平均値±3s) 又は (平均値±3s') の範囲に分布する。したがって、対照区の測定値と試験区の測定値の間に (3s±3s') 以上の差がある場合に、明らかに「溶出する」と判断できる。なお、この場合、試験区の測定値の標準偏差 (s') として、十分に溶出濃度が低い試料について測定値の標準偏差を採用すべきであるが、この値は実際には求められないので、これを対照区測定値の標準偏差 (s) と置き換えることにより、(3s±3s') を6sと読み替えて溶出下限値とした。

表 5-3 溶出下限値

調査対象物質名	溶出下限値
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.4 μg/L
フタル酸ジ-n-ブチル	0.4 μg/L
ニルフェノール	0.08 μg/L
ビスフェノール A	0.01 μg/L

#### 5.4 溶出濃度の算出及び単位接水面積当たりの溶出量 (μg/m<sup>2</sup>) の算出

試験区と対照区の測定値の差として、溶出濃度 (μg/L) を求めた。対照区の測定値が検出下限値未満の場合には、検出下限値×0.5の値を用いた。溶出下限値以上の溶出濃度について、溶出試験における接水面積比から、供試管の単位接水面積当たりの溶出量 (μg/m<sup>2</sup>) を算出した。

単位接水面積当たりの溶出量は、以下の算式により、溶出量を管内溶出面積と管内容量の比で除して算出する。

$$(\text{単位接水面積当たりの溶出量}) = (\text{溶出量}) / [(\text{管内溶出面積}) / (\text{管内容量})]$$

$$\begin{aligned} \bullet \text{管内溶出面積 [m}^2\text{]} &= 2 \times 3.14 \times (\phi \div 1000 \div 2) \times L = 3.14 \times 10^{-3} \times \phi \times L \\ \text{管内容量 [m}^3\text{]} &= 3.14 \times (\phi \div 1000 \div 2)^2 \times L = 7.85 \times 10^{-7} \times \phi^2 \times L \end{aligned}$$

## 5.5 数値の取扱い

測定値は有効数字2桁とし、検出下限値の位に丸めた。溶出試験における溶出量の算出では、試験区及び対照区の測定値をそれぞれ有効数字2桁で、検出下限値の位に丸めたうえ、試験区と対照区の差を溶出下限値の位に丸めた。数値の丸め方はJIS Z 8401(数字の丸め方)に従った。

## 5.6 精度管理

日常の分析時の精度管理として、以下の事項について実施した。実施状況を表 5-4に示した。

- ① 機器の感度変動：10試料あるいは分析単位ごとに検量線の中央付近の標準溶液を注入した。
- ② 検量線の相関係数：検出下限値付近の濃度を含む異なる5濃度の標準溶液を測定し、得られた検量線の相関係数をもとめた。
- ③ 添加回収試験：分析ごとに供試水を用いて、定量下限値の5～10倍量を添加し回収試験を実施した。

表 5-4 精度管理実施状況

調査対象物質名	機器の感度変動	検量線の相関係数	添加回収試験
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	1.384 ~10.79	0.9994 ~0.9999	78~125 %
フタル酸ジ-n-ブチル	0.2090 ~9.998	0.9999 ~0.9999	72~108 %
ニルフェノール	1.230 ~8.762	0.9989 ~0.9994	83~120 %
ビスフェノール A	0.72 ~10.36	0.9999 ~0.9999	56~117%