

平成12年度厚生科学研究費補助金

(生活安全総合研究事業)

研究課題名

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研究

総括研究報告書

平成13年3月

主任研究者 国包章一 (国立公衆衛生院)

総括研究報告書

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 内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうちフタル酸ジ-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及びノニルフェノールの4物質と農薬類を主に取り上げ、その水道水中における挙動と対策等に関する研究を昨年度に引き続いて実施した。浄水処理過程における挙動及び除去対策に関しては、昨年度と同様に浄水場2箇所の実験プラントを用いて浄水処理実験を各1又は2回行い、通常の浄水処理及び高度浄水処理のいずれの場合も、上記フタル酸類等の4物質がよく除去されることを確認するとともに、単位処理プロセスごとの各物質の除去性能についても明らかにした。また、内分泌かく乱作用の疑いのある農薬20種の過去約10年間における出荷量が多くは減少傾向にあること、並びに、水域の汚染状況に関する最近のいくつかの調査結果から、これらの農薬の中で検出頻度が高いのは、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)、カルバリル (NAC)、シマジン (CAT)、ベノミル及びメソミルの5農薬であることを明らかにした。水道用資機材からの溶出特性及び溶出防止対策に関しては、浄水場に2系統の配水管連続通水実験設備を設置し、配水管7種14品目からのフタル酸類等4物質の溶出量の経時変化を昨年度に引き続いて調べた。この結果、通水開始後6ヶ月を経過した時点で、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール及びビスフェノールAはそれぞれ1種1品目の管から溶出したが、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの溶出はいずれの管でも認められず、さらに1年経過後には、これら4物質の溶出がいずれの管においても認められなかった。水道水等の内分泌かく乱作用の評価に関しては、蛍光偏光度法、酵母Two-Hybrid法及びMVLNアッセイ法につき昨年度に引き続いて基礎的検討を行うとともに、塩素処理に伴うエストロゲン様活性の変化等につき各方法で検討した。水道原水中のビスフェノールAが、塩素処理によって2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノールAに変化することを、現場での浄水処理実験で確認した。また、ビスフェノールAの塩素処理副生成物である2-クロロビスフェノールA、2,2'-ジクロロビスフェノールA、2,2',6-トリクロロビスフェノールA及び2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノールAは、蛍光偏光度法によるエストロゲン様活性がビスフェノールAよりも高いことを明らかにした。このほか、ノニルフェノールの塩素処理によって、モノクロロノニルフェノール、ジクロロノニルフェノール、トリクロロノニルフェノール等が生成されることを確認した。

分担研究者 相澤 貴子 国立公衆衛生院水道工学部 室長
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
伊藤 禎彦 京都大学大学院工学研究科 助教授
金垣 康雄 (財)水道技術研究センター 部長
亀井 翼 北海道大学大学院工学研究科 助教授
高木 博夫 国立環境研究所地域環境研究グループ
主任研究員
西村 哲治 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部 室長
米沢 龍夫 (社)日本水道協会工務部 課長

A. 研究目的

内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質の中で、水道原水や水道水中に比較的高い頻度で検出されるものとしては、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 及びノニルフェノールの 4 物質と農薬類がある。水道水の内分泌かく乱化学物質による汚染は、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。これらのうち水源汚染に由来する農薬や樹脂添加剤等の化学物質については、水道水中における存在状況とともに、その使用実態や環境中への排出量、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詳細に把握し、その除去対策等についても検討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、水道管等の水道用資機材に用いられている樹脂・塗料の原材料や添加剤がある。これらの物質が問題となる程度にまで水道水中に溶出するとすれば、それに対する取り組みについても早急に検討する必要がある。

これらのことから、本研究は、内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質を対象に、以下のようなことを目的として実施するものである。

- 1) これらの物質の浄水処理過程における挙動を明らかにするとともに、その除去及び制御技術につき検討する。
- 2) これらの物質の水道管等水道用資機材からの溶出特性を明らかにするとともに、その防止対策につき検討する。
- 3) 水道原水や水道水の内分泌かく乱作用の評価手法を確立するとともに、その適用可能性を明らかにする。

なお、本研究では、内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質として、水道原水及び水道水中で比較的高い頻度で検出される、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 及びノニルフェノールの 4 物質と農薬類を主に取り上げることにする。

B. 研究方法

1. 浄水処理過程における挙動及び除去対策

(1) 浄水処理過程におけるフタル酸類等の挙動

東京都水道局玉川浄水場及び大阪市水道局柴島浄水場の実験プラントを用いて昨年度と同様な浄水処理実験を行い、それぞれについて原水、凝集沈澱処理水、砂ろ過水、浄水等、各処理工程ごとの試料水を採取して、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール及びビスフェノール A の濃度を測定した。これらの実験では、原水をそのまま用いた場合のほか、これらの 4 物質を最大 $5\mu\text{g/l}$ まで原水に同時に添加した場合についても検討した。なお、これらの実験は、玉川浄水場では平成 12 年 11 月の 1 回だけ、柴島浄水場では平成 12 年 11 月と同 13 年 1 月の 2 回の都合 3 回行った。

(2) 農薬の使用実態とその水道水源等における検出状況

環境省（旧環境庁）SPEED98 に登録されている農薬のうち登録農薬 20 種を取り上げ、農薬要覧を用いて 1992-2000 年度の全国出荷量データを整理してその経年変化につき検討するとともに、2000 年度については都道府県別出荷量データも整理して地域ごとの出荷傾向を検討した。また、水道水源等の汚染状況に関する最近のいくつかの調査結果に基づき、上記の各農薬の検出状況につき整理した。

2. 水道用資機材からの溶出特性及び溶出防止対策

国内の水道で広く使用されている配水管 7 種 14 品目を調査対象として選び、各配水管からのフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール及びビスフェノール A 溶出量の経時変化を調べるための実験を昨年度に開始し、本年度もこの実験を継続して実施した。この実験では、東京都水道局玉川浄水場の構内にこれらの配水管を、各管種ごとにメーカーを変えて 2 品目を選び、それぞれ直列に接続した実験設備を 2 系列設け、残留塩素を含む水道水を常時連続的に通水している。そして、一定期間ごとに配水管を取り外して試験室に搬入し、一般的な試験条件下で溶出試験して各配水管ごとの溶出量を測定している。実験予定期間は 2 年間である。

2 年度目に当たる本年度は、通水開始後 6 ヶ月間を経過した平成 12 年 8 月、及び、同 1 年間を経過した 13 年 2 月の 2 回にわたって溶出試験を行った。

3. 水道水等の内分泌かく乱作用の評価

(1) 蛍光偏光度法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

東京都水道局玉川浄水場及び大阪市水道局柴島浄水場の実験プラントにおいて、浄水処理実験を行った際の各浄水処理過程におけるエストロゲン様活性の変化につき、蛍光偏光度法を用いて検討した。

(2) 酵母 Two-Hybrid 法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

酵母 Two-Hybrid 法による水道水等のエストロゲン様活性の評価に関して、S9mix 添加による代謝活性化の効果等につき検討するとともに、塩素処理によるエストロゲン様活性の変化につき酵母 Two-Hybrid 法を用いて検討した。

(3) MVLN アッセイ法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

遺伝子導入ヒト乳がん由来細胞を用いた MVLN アッセイ法によるエストロゲン様活性の評価に関して、適切な試料前処理・濃縮方法につき検討するとともに、フミン酸溶液の塩

素処理によるクロロフェノールの生成特性につき検討した。

(4) アルキルフェノール類の塩素処理に伴う副生成物とそのエストロゲン様活性

東京都水道局玉川浄水場及び大阪市水道局柴島浄水場の実験プラントにおいて、浄水処理実験を行った際の各浄水処理過程におけるビスフェノール A 塩素処理副生成物の濃度変化、並びに、蛍光偏光度法によるビスフェノール A 塩素処理副生成物のエストロゲン様活性についても検討した。また、ノニルフェノールの塩素処理副生成物について、化学分析法及び分子軌道法により検討した。

C. 研究結果及び考察

1. 浄水処理過程における挙動及び除去対策

(1) 浄水処理過程におけるフタル酸類等の挙動

2 つの浄水場の実験プラントを用いた 4 物質の添加実験等の結果、前塩素処理－凝集沈澱－砂ろ過による通常処理においては、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノール及びビスフェノール A の 3 物質はいずれもほぼ 100%除去されたが、フタル酸ジ-n-ブチルだけは全く除去されないことがわかった。また、凝集沈澱－砂ろ過－オゾン処理－生物活性炭処理－砂ろ過、及び、中オゾン処理－砂ろ過－後オゾン処理－生物活性炭処理による高度浄水処理においては、いずれの場合もこれらの 4 物質がほぼ 100%除去されることがわかった。また、各物質について単位処理プロセスごとの除去性能を見てみると、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは凝集沈澱、砂ろ過及び生物活性炭処理で、フタル酸ジ-n-ブチルは砂ろ過（前塩素処理なしの場合に限る）及び生物活性炭処理で、ノニルフェノールとビスフェノール A は前塩素処理、砂ろ過及びオゾン処理で、それぞれ良く除去されることがわかった。しかしながら、フタル酸ジ-n-ブチルは、前塩素処理をした後の砂ろ過では全く除去されず、前塩素処理の有無による除去率の著しい相違が何によるものかは明らかでない。

以上のような本年度の実験結果は、昨年度の実験結果とほぼ同様であった。

(2) 農薬の使用実態とその水道水源等における検出状況

内分泌かく乱作用の疑いのある登録農薬 20 種の全国出荷量につき整理したところ、1992-1999 年度の年間出荷量の最大値に対する 2000 年度の出荷量は、6 農薬が 20-40%、7 農薬が 50-60%、4 農薬が 70%台に減少していることがわかった。さらに、2000 年度の都道府県別データから、これらの出荷量の地域的な傾向を明らかにした。

また、水道水源等の汚染状況に関する最近のいくつかの調査において、これらの農薬の内検出頻度が高いのは、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)、カルバリル (NAC)、シマジン (CAT)、ベノミル及びメソミルの 5 農薬であり、ケルセン、ジネブ、シペメトリン、フェンバレレート、ベルメトリン、マンゼブ、マンネブ及びメトリブジンの 8 農薬は全く検出されていなかった。しかしながら、マンゼブやマンネブは使用量も多いので継続的な調査が必要と考えられた。

2. 水道用資機材からの溶出特性及び溶出防止対策

浄水場に設置した 2 系統の配水管連続通水実験設備を用いて、昨年度に引き続き、配水管 7 種 14 品目からのフタル酸類等 4 物質の溶出量の経時変化を調べた結果、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノール及びビスフェノール A の溶出が認められた管が 6 ヶ月後にはそれぞれ 1 種 1 品目ずつあったが、1 年後にはいずれの管でもこれらの溶出が認められなくなった。また、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、6 ヶ月後及び 1 年後のいずれの場合も、全ての管でこれらの溶出が認められなかった。

6 ヶ月後に溶出が認められた管の内、ノニルフェノール又はビスフェノール A の溶出が認められた管は、いずれも通水開始時と 1 ヶ月後にもこれらの溶出が認められていた管であり、各々の溶出量は通水開始時から見ると減少する傾向にあった。しかしながら、6 ヶ月後に限ってフタル酸ジ-n-ブチルの溶出が認められた管は、通水開始時と 1 ヶ月後にはその溶出が認められていなかった管であり、この時点で初めてその溶出が認められるようになった原因については明らかでない。なお、この管は、平成 10 年度に実施した新管を用いた溶出試験において、フタル酸ジ-n-ブチルのかなり高い濃度の溶出が認められている。

3. 水道水等の内分泌かく乱作用の評価

(1) 蛍光偏光度法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

2 つの浄水場の実験プラントでの浄水処理過程におけるエストロゲン様活性の変化につき、蛍光偏光度法により評価した結果、昨年度と同様に、オゾン処理及び生物活性炭処理による活性の減少が顕著に認められた。

(2) 酵母 Two-Hybrid 法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

水道水等の酵母 Two-Hybrid 法によるエストロゲン様活性の評価においては、そのままではエストロゲン様活性が認められなくても、S9mix を添加して代謝活性化を行えばエストロゲン様活性が認められる場合があること、塩素処理によって 17 β -エストラジオール、ビスフェノール A 及びノニルフェノールはその化学形態が変化するため、エストロゲン様活性を示さなくなることを明らかにした。

(3) MVLN アッセイ法による水道水等のエストロゲン様活性の評価

MVLN アッセイ法による水道原水のエストロゲン様活性の評価においては、試料水の pH を 2 に調整して吸着樹脂 OASIS-HLB に通水し、ジクロロメタンで溶出した後、エタノールに再溶解する方法が適当であることを明らかにした。また、フミン酸の塩素処理によって生成するクロロフェノールは、時間経過に伴ってその化学形態が変化することを明らかにした。

(4) アルキルフェノール類の塩素処理に伴う副生成物とそのエストロゲン様活性

浄水場の実験プラントを用いて行った浄水処理実験のうち、平成 11 年 11 月の東京都水道局玉川浄水場における通常処理系（前塩素処理あり）の凝集沈澱水から、2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノール A 等 4 物質をいずれも低濃度で検出したが、その後の砂ろ過水ではこれらの 4 物質は全く検出されなかった。また、ビスフェノール A の塩素処理副生成物である 2-クロロビスフェノール A、2,2'-ジクロロビスフェノール A、2,2',6-トリクロロビスフェノール A 及び 2,2',6,6'-テトラクロロビスフェノール A は、蛍光偏光度法によるエストロ

ゲン様活性がビスフェノール A よりも高いことを明らかにした。このほか、ノニルフェノールの塩素処理によって、モノクロロノニルフェノール、ジクロロノニルフェノール、トリクロロノニルフェノール等が生成されることを確認した。

D. 結論

内分泌かく乱作用の疑いのある化学物質のうちフタル酸ジ-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及びノニルフェノールの4物質と農薬類を主に取り上げ、その水道水中における挙動と対策等に関する研究を昨年度に引き続いて実施した。

浄水処理実験プラントを用いた標準物質添加実験等により、フタル酸類等の4物質が通常の浄水処理及び高度浄水処理のいずれによってもよく除去されることを確認した。凝集沈殿、砂ろ過、オゾン処理、生物活性炭処理等、個々の単位処理プロセスによるこれらの除去性能についてもほぼ明らかにすることができた。また、内分泌かく乱作用の疑いのある農薬20種につき、過去約10年間にわたる出荷量と水道水源等での検出状況を整理した。

水道用配水管7種14品目からのフタル酸類等4物質の溶出量につき昨年度に引き続いて調査し、通水開始後1年間を経過した時点では、いずれの管からもこれらの4物質が溶出しなことを確認した。

水道水等の内分泌かく乱作用の評価に関しては、蛍光偏光度法、酵母Two-Hybrid法及びMVLNアッセイ法につき基礎的検討を引き続いて行うとともに、ビスフェノールA等、エストロゲン様作用の疑いのある化学物質を塩素処理することによって、その化学形態とともにエストロゲン様活性も変化することを明らかにした。

以上のような本年度までの研究結果から、水道水中のフタル酸ジ-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及びノニルフェノールに関しては、仮に原水がこれらによって汚染されていても浄水処理によって良く除去され、また使い初めの水道管からこれらの溶出が認められる場合でも、ある程度の時間が経過すれば溶出が認められなくなることなどから、これらによる水道水の汚染が特に重大な問題となることはないと考えられる。しかしながら、ビスフェノールA、ノニルフェノール等に関しては、塩素処理に伴ってエストロゲン様活性を示す新たな化合物が生成されることから、この点については今後さらに詳しく検討する必要がある。

平成12年度厚生科学研究費補助金

(生活安全総合研究事業)

研究課題名

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研究

分担研究報告書

平成13年3月

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

(財) 水道技術研究センター調査事業部長

金 垣 康 雄*

北海道大学大学院工学研究科助教授

亀 井 翼

国立環境研究所地域環境研究グループ主任研究員

高 木 博 夫

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

(社) 日本水道協会工務部水質課長

米 沢 龍 夫

* 平成12年12月に大原憲司と交替

研究協力者

大阪市水道局工務部水質試験所調査主幹

河 谷 幸 生

国立公衆衛生院水道工学部

大久保 慎 二

東京都水道局浄水部水質担当課長

宇 田 一 弘

委託機関

(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

(株) 東レリサーチセンター

目次

1. 浄水処理過程における挙動の調査	1
分担研究者：米沢龍夫、安藤正典	
2. 水道水における内分泌かく乱化学物質としての農薬に係る毒性及び環境動態情報	61
分担研究者：高木博夫	
3. 資機材からの溶出特性の調査	89
分担研究者：金垣康雄	
4. 浄水処理工程におけるエストロゲン様活性の推移把握手法の検討に関する研究	113
分担研究者：西村哲治、安藤正典	
5. エストロゲン活性試験における試料前処理方法の検討と塩素処理によるエストロゲン活性の低減機構の解明	127
分担研究者：亀井 翼	
6. 水道水のエストロゲン様作用の特性と試料調製法に関する研究	143
分担研究者：伊藤禎彦	
7. アルキルフェノール類の塩素処理による副生成物とそのエストロゲン様活性	163
分担研究者：相澤貴子、国包章一	

分担研究報告書 1

浄水処理過程における挙動の調査

分担研究者 米沢龍夫、安藤正典
協力研究者 宇田一弘、河谷幸生

浄水処理過程における挙動の調査

分担研究者	(社)日本水道協会工務部	米沢 龍夫
	国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部	安藤 正典
研究協力者	東京都水道局浄水部	宇田 一弘
	大阪市水道局工務部水質試験所	河谷 幸生

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、水道水源に含まれている可能性のある物質について、その凝集沈澱、ろ過処理の過程における挙動を明らかにし、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ことを目的とする。

2. 調査方法

2.1 調査対象物質

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、平成 11 年度に実施した「浄水処理過程における挙動の調査」を引き続き行うため、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等 4 物質を調査対象物質とした。

調査対象物質を表-1に示す。

表-1 調査対象物質

調査対象物質	物質名	用途
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	可塑剤(ビニル系合成樹脂、セルロースエステル、ゴム等に使用)
	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	界面活性剤、油溶性フェノール樹脂の合成原料
	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

2.2 調査実験場

調査実験場は、原水の状況、高度浄水処理の検証、添加実験が行えること等を考慮して、平成 11 年度に実験を行った 2 施設とした。

- 東京都水道局玉川水処理実験施設
- 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

2.3 調査対象物質の添加

2.3.1 添加濃度

- (1) 調査対象物質無添加実験
- (2) 調査対象物質濃度 1 μ g/L 添加実験
- (3) 調査対象物質濃度 5 μ g/L 添加実験

2.3.2 添加方法

(1) 東京都水道局玉川水処理実験施設

混合標準原液(5000mg/L)をイオン交換水で希釈して 200mg/L の標準添加水溶液を調整した。

実験施設着水井(容量 5m³ 原水流入量 350L/分)に 1μg/L 添加実験時は標準添加水溶液を 1.75mL/分、5μg/L 添加実験時は標準添加水溶液を 8.75mL/分注入し(13:00～翌日 10:30)、均一な懸濁状態を保つために実験施設着水井の攪拌を行った。

(2) 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

混合標準原液(5000mg/L)をエタノールで希釈し、1μg/L 添加実験時は 52mg/L、5μg/L 添加実験時は 260mg/L の標準添加溶液を調整した。

添加液をマイクロチューブポンプ(耐エタノール性)を用いて 1mL/分(10:00～16:30)で工業用水道沈澱池と中オゾン接触槽の間の送水パイプ内に直接注入した。(本実験時の A 系処理水量は 750m³/日)

なお、混合標準原液(5000mg/L)は関東化学株式会社が調製したエタノール溶液を実験にあわせて調査担当者宛に送付した。

東京都水道局	混合標準原液(5000mg/L)	1L 1本
	エタノール(HPLC 用)	1L 1本
大阪市水道局	混合標準原液(5000mg/L)	500mL 1本
	エタノール(HPLC 用)	10L (含量で)

2.4 調査対象箇所および試料数

2.4.1 東京都水道局玉川水処理実験施設

浄水処理過程における調査箇所を表-2に示す。また、図-1に実験施設系統図を示す。添加実験の場合、着水井流入水を無添加原水とした。

なお、実験施設の処理水量と採水量との関係から、添加実験では採水 24 時間前から添加を行い、水質が安定している時間帯に浄水処理工程の後段から順次採水した。

試料数は無添加実験 8 試料、1 μ g/L 添加実験 9 試料、5 μ g/L 添加実験 9 試料の 26 試料である。

表-2 東京都水道局玉川水処理実験施設 調査箇所

処理系統	調査箇所		添加量	無添加	1 μ g/L 添加実験	5 μ g/L 添加実験
	①	②				
	①	着水井流入水		—	○	○
	②	原水		○	○	○
通常 処理系	③	凝集沈澱水		○	○	○
	④	砂ろ過水		○	○	○
高度浄水 処理系	⑤	凝集沈澱処理水		○	○	○
	⑥	砂ろ過水		○	○	○
	⑦	オゾン滞留槽出口		○	○	○
	⑧	BAC 出口		○	○	○
	⑨	砂ろ過水		○	○	○

2.4.2 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

浄水処理過程における調査箇所を表-3に示す。また、図-2にプラント系統図を示す。

添加実験の場合、沈澱水後段に注入点を設定したことから原水の調査は実施していない。

試料数は無添加実験 8 試料、1 μ g/L 添加実験 7 試料、5 μ g/L 添加実験 7 試料の 22 試料、調査 2 回の合計 44 試料である。

表-3 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント 調査箇所

調査箇所		添加量	無添加	1 μ g/L 添加実験	5 μ g/L 添加実験
①	原水		○	—	—
②	沈澱水		○	○	○
③	中オゾン処理前		○	○	○
④	中オゾン処理水		○	○	○
⑤	砂ろ過水		○	○	○
⑥	後オゾン処理水		○	○	○
⑦	活性炭処理水		○	○	○
⑧	浄水		○	○	○

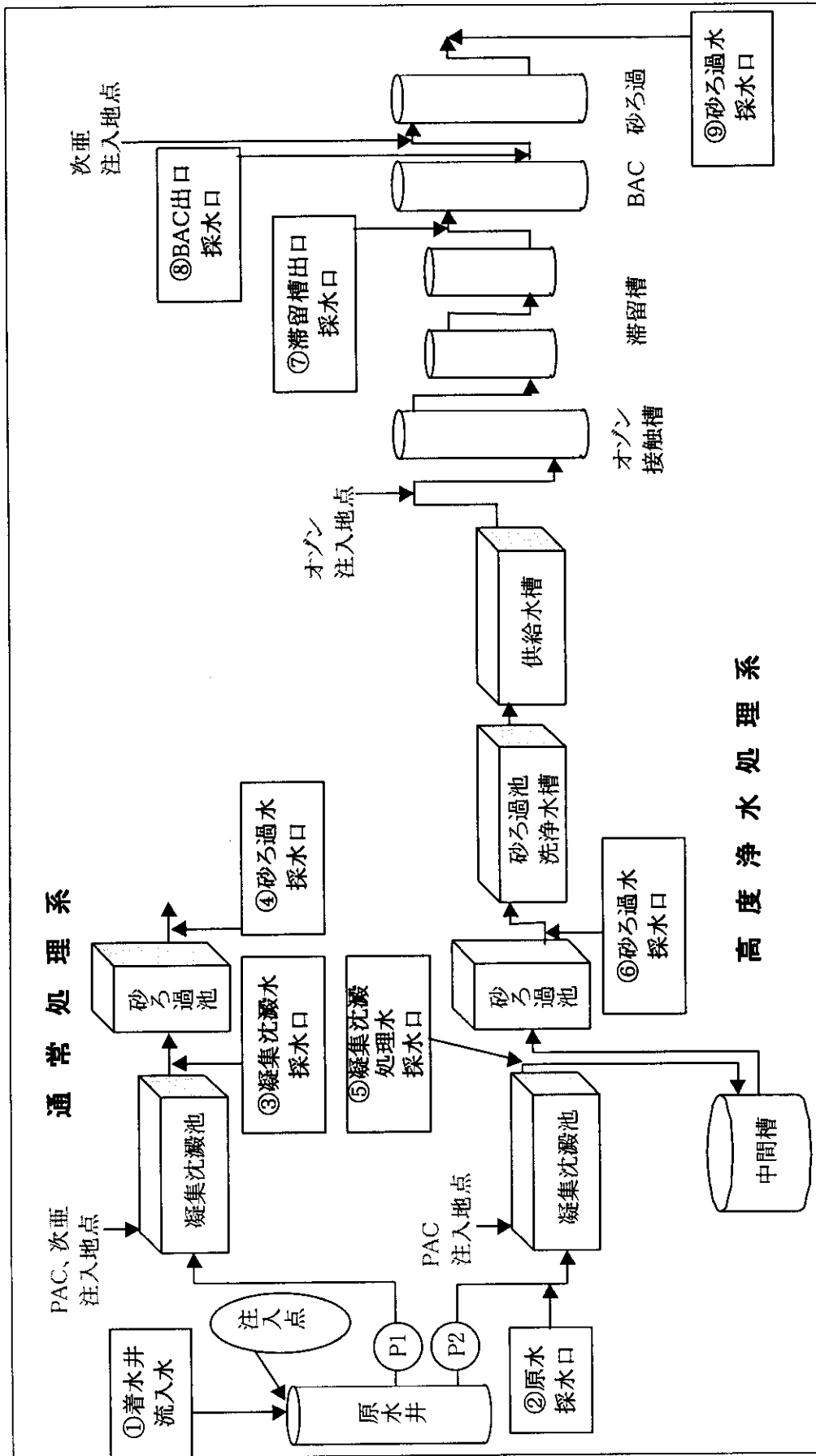


図-1 東京都水道局玉川水処理実験施設処理系統図

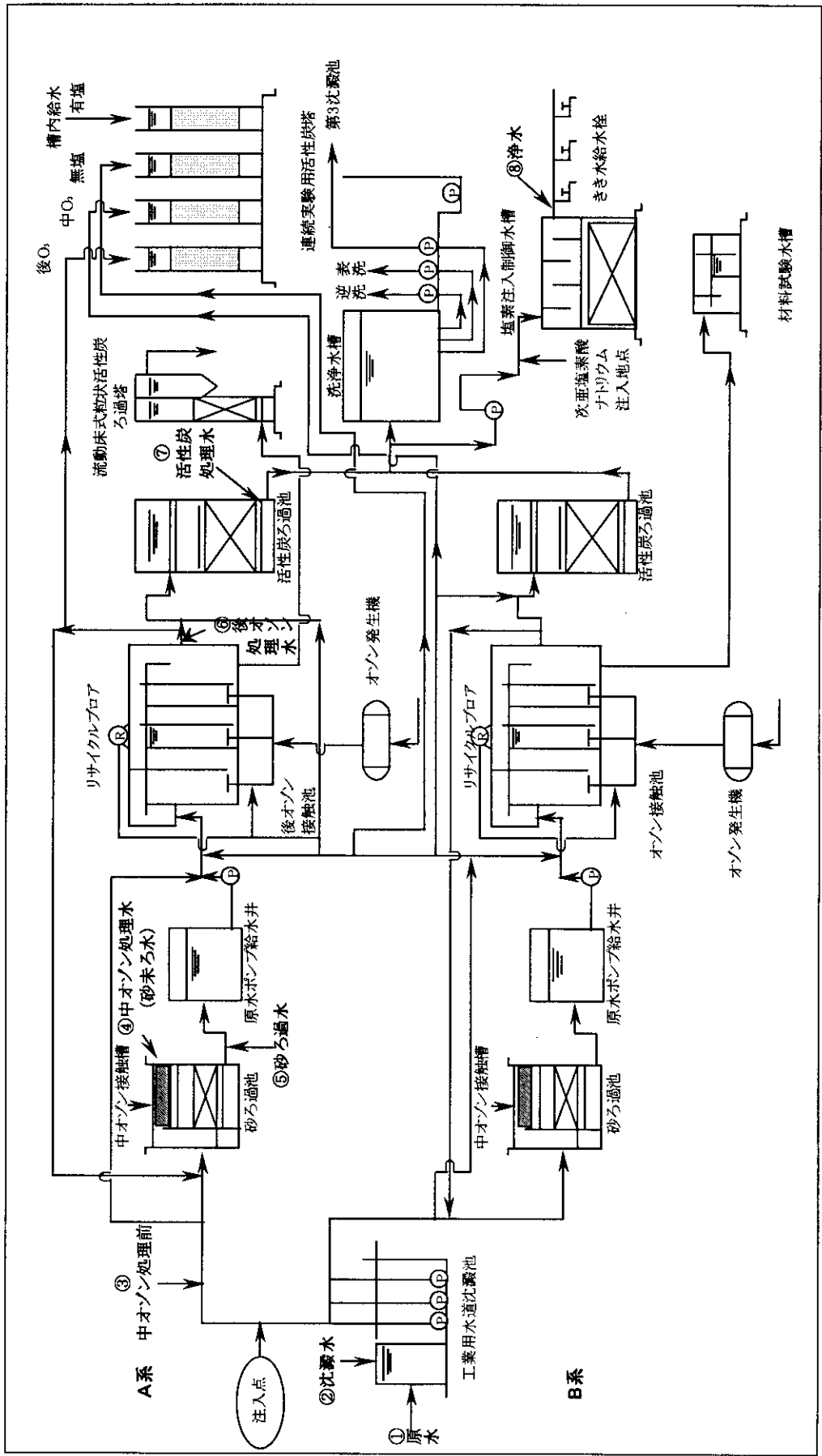


図-2 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント処理系統図

2.5 調査日

2.5.1 東京都水道局玉川水処理実験施設

表-4 水質調査日

	調 査 日
対象物質無添加実験	平成 12 年 11 月 7 日
1 μ g/L 添加実験	平成 12 年 11 月 8 日
5 μ g/L 添加実験	平成 12 年 11 月 9 日

2.5.2 大阪市水道局柴島浄水場高度浄水処理実証プラント

表-5 水質調査日

	第 1 回目調査日	第 2 回目調査日
対象物質無添加実験	平成 12 年 11 月 14 日	平成 13 年 1 月 16 日
1 μ g/L 添加実験	平成 12 年 11 月 14 日	平成 13 年 1 月 16 日
5 μ g/L 添加実験	平成 12 年 11 月 28 日	平成 13 年 1 月 17 日

2.6 試料の採取

試料は、調査対象水道事業体においてあらかじめ送付した専用の採取容器に採取し、直ちに 4℃に保冷し、検査機関に送付した(東京都水道局玉川水処理実験施設については検査機関職員が採取容器を集荷運搬した)。

採取容器の詳細を表-6に示す。

表-6 容器の種類と採取・固定方法

調査対象物質の分類	採取容器	採取・固定方法
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	2L 透明摺りガラス瓶 (1 本)	試料水で容器を共洗いし、泡立てないように静かに採取、満水にして密栓。金属製クリップで栓を固定し、アルミホイルで覆う。
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	ガロン瓶 (1 本)	試料水で容器を共洗いし、泡立てないように静かに採取、試料水 1L 当たり 1g の L-アスコルビン酸ナトリウムを加え、満水にして密栓。

2.7 分析方法

2.7.1 分析方法の概要と定量下限値及び検出下限値

表-7 分析方法の概要

調査対象物質の分類	物質名	試験方法	(μg/L)	
			検出下限値	定量下限値
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ヘキサン抽出後 GC/MS-SIM 法で測定	0.03	0.05
	フタル酸ジ-n-ブチル		0.03	0.05
アルキルフェノール類	ノニルフェノール	pH3 前後に試料を調整し、ジクロロメタン抽出後、濃縮・脱水して TMS 化して GC/MS-SIM 法で測定	0.05	0.1
	ビスフェノール A		0.003	0.01

2.7.2 精度管理

(1) 操作ブランク値の測定

操作ブランク試験は、分析値に対する影響を低くするため、ヘキサンを用いて精製した純水を用いる。ただし、フタル酸エステル類は、ヘキサンによっても精製できない場合があるため、精製した純水を使用しないで抽出溶媒だけで行う。

測定に当たっては、9 試料測定ごとに測定対象物質ごとの操作を行い、分析器具、分析装置、試薬及び雰囲気からの汚染量を確認する。

測定値の算出に当たっては、当該測定の日に行われた日の操作ブランク測定により得られた値(Yi)の平均値(Yavg)を試料の測定値(X)から差し引き、試料中の濃度(Xtrue)を算出する。

$$X_{\text{true}} = X - Y_{\text{avg}} \quad Y_{\text{avg}} = \sum_{i=1}^n Y_i / n$$

n:ブランク測定回数(9 試料の測定を行うごとに実施)

(2) 二重測定の実施

フタル酸エステル類は環境中に存在するため、試薬、器具、分析装置及び雰囲気からの汚染を考慮してすべての試料で二重測定を行い、平均値を求めて測定結果とする。ビスフェノール A 及びノニフェノールについては 10 試料以内ごとに二重測定を実施した。

また、同一地点(東京都は⑤凝集沈殿処理水、大阪市は③中オゾン処理前)で容器準備から測定までの一連の過程について二重測定を実施した(調査対象 4 物質)。その結果、ばらつきはすべて 10%以内であった。

(3) トラベルブランク測定の実施

フタル酸エステル類の測定においては、トラベルブランク測定を送付した採水容器で実施した。運搬の方法と保存の状態は、採水した容器と同様に扱った。

(4) 定量下限値及び検出下限値の設定

測定対象物質の定量下限値を設定するに当たっては、試験方法等から算出される濃度(以下「目標下限値」という)に近づけることを目標とした。

通常、測定機器や分析条件により定量下限値及び検出下限値は異なるため、定量下限値付近の標準液を繰り返し 5 回以上測定機器で測定して求めた標準偏差(s)から次式により算出する。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (}\mu\text{g/L)} \cdots (1)$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (}\mu\text{g/L)} \cdots (2)$$

ただし、操作ブランク測定においても測定対象物質が検出されることから、定量下限値は、(2)式の値、操作ブランク値の標準偏差の 10 倍、操作ブランク値の平均値*の 3 倍のいずれかで最も大きい数値を定量下限値とし、検出下限値は、定量下限値の 3 分の 1 の値とする。測定対象物質ごとの定量下限値及び検出下限値算出のための統計量を表-8に示す。

定量下限値、検出下限値の算出は、最終計算値を JIS Z 8401(数字の丸め方)に従って処理する。

各項目の定量下限値、検出下限値は表-9のとおりである。

※注：操作ブランク値の最大値を用いると異常値で処理するおそれがあるため、平均値を用いた。

表-8 定量下限値及び検出下限値算出のための統計量

分 類	目 標 下限値	定 量 下 限 値					検 出 下 限 値			
		報 告 値	標 準 10s	操 作 ブ ラ ン ク		報 告 値	標 準 10s/3	操 作 ブ ラ ン ク		
				10s	3x			10s/3	x	
(μg/L)										
フタル酸エステル類										
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.05	0.05	0.0137	0.036	0.015	0.03	0.0046	0.0120	0.0051
2	フタル酸ジ-n-ブチル	0.05	0.05	0.0111	0.049	0.012	0.03	0.0037	0.0163	0.0039
アルキルフェノール類等										
3	ノニルフェノール	0.1	0.1	0.0479	0.0719	0.0836	0.05	0.0160	0.0240	0.0279
4	ビスフェノールA	0.01	0.01	0.0023	0.0054	0.0104	0.003	0.0008	0.0018	0.0035

表-9 定量下限値及び検出下限値

(μg/L)

分 類	最 終 報 告 下 限 値		検 量 線 の 下 限 値 濃 度	
	定 量 下 限 値	検 出 下 限 値		
フタル酸エステル類				
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.05	0.03	0.025
2	フタル酸ジ-n-ブチル	0.05	0.03	0.025
アルキルフェノール類等				
3	ニルフェノール	0.1	0.05	0.05
4	ビスフェノールA	0.01	0.003	0.0025

2.7.3 濃度の表示

有効数字の桁数は3桁目を切り捨てて2桁とし、数値の丸めは最小限にするため、一連の計算式で行う。

2.8 個別分析方法

2.8.1 フタル酸エステル類

分析方法を5.添付資料 資料1に記す。

2.8.2 アルキルフェノール類

分析方法を5.添付資料 資料2に記す。