

厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
「資機材等における新規・未規制材料に対応した安全性評価スキーム構築に係る研究」
分担研究報告書

資機材等における長期的な浸出濃度・浸出挙動を解明する手法の検討

研究分担者 国立保健医療科学院 三好 太郎
研究分担者 国立保健医療科学院 島崎 大
研究代表者 国立保健医療科学院 増田 貴則

研究要旨

資機材からの浸出性能を評価するためには、浸出用液の封入-排出を繰り返すコンディショニング処理を実施したのちに浸出試験を実施することが定められている。この時、コンディショニング過程において各主成分の溶出挙動がどのように変化しているのかについては、現時点において知見が乏しい。そこで、本検討ではコンディショニング過程で排出される浸出用液に対しても水質分析を実施することで、コンディショニング過程における残留塩素濃度、TOC 濃度、pH の挙動を解明することを目的とした。試験対象としては、給配水過程で広く使用されている 4 種の樹脂管(ポリエチレン管、耐衝撃性硬質ポリ塩化ビニル管、架橋ポリエチレン管、及びポリブデン管)並びにダクティル鑄鉄管及び塗装鋼管とした。試験の結果、残留塩素濃度の変化に関しては、コンディショニング初期において残留塩素の消費が顕著であり、その後は残留塩素消費が低減する傾向が多く多くの供試管で認められたものの、一部の管においては、最終の浸出試験まで残留塩素濃度減少速度が明確に低下しなかった。有機物の溶出に関しては、ダクティル鑄鉄管外面においては、コンディショニング初期に多量の有機物の溶出が認められたものの、コンディショニングが経過するに従い、有機物溶出量は大幅に低下した。一方、塗装鋼管(内面)については、コンディショニング初期から最終の浸出試験にかけて有機物溶出速度の明確な低下は認められず、最終の浸出試験においてはダクティル鑄鉄管外面よりも浸出液中 TOC 濃度が高い結果となった。コンディショニング初期の有機物溶出量から最終浸出試験にかけての有機物溶出挙動を推定することが困難であることを示す結果であり、適切なコンディショニング回数、期間等の検討に際しては、コンディショニング期間内の有機物溶出挙動の変化を詳細に把握することが不可欠であることが明らかとなった。

研究協力者

新田 翔悟 国立保健医療科学院
徳安 真理奈 国立保健医療科学院

A. 研究目的

国内の浸出試験においては、浸出液の封入-排出を繰り返すコンディショニング処理を実施したのちに定められた時間浸出液を封入した際の各種対象成分の溶出濃度が

規制の対象となっている。このとき、コンディショニング過程で排出される浸出液は分析の対象となっていないことから、コンディショニング過程での各種成分の溶出挙動に関する知見は非常に限られている。新規、もしくは未規制の物質が資機材に使用された際の安全評価を迅速に実施できるスキームを構築するためには、コンディショニング過程において、各種成分の溶出挙動が経時的にどのように変化していくのかを把握することが不可欠である。

本検討では、有機物全体の溶出挙動を評価するため、コンディショニング過程における TOC 溶出濃度の変化を検討した。また、溶出した有機物による残留塩素消費量の変化も検討した。

B. 研究方法

(1) 試験対象資機材

本研究では、水道で使用されている管種として、いずれも水道用の樹脂管 4 種(ポリエチレン(PE)管、耐衝撃性硬質ポリ塩化ビニル(HIVP)管、架橋ポリエチレン(CLPE)管、及びポリブデン(PB)管)、ダクタイル鋳鉄管、及び塗装鋼管を検討対象とした。同一の管種であっても、メーカーによって管からの各種成分の溶出特性が異なる可能性を勘案し、樹脂管 4 管種については、異なるメーカー 2 社の製品を購入し、浸出試験に供した。本稿内では、以降、各供試管を「管種名-A もしくは B (例：PE-A)」として表記する。各供試管の規格並びに仕様を表 2-1 に示す。

(2) 浸出試験方法

浸出試験は、JWWAZ 108 : 2016 水道用資機材の浸出試験方法¹⁾に従って実施した。

コンディショニング及び浸出試験に使用した浸出用液は、超純水に炭酸水素ナトリウム及び塩化カルシウムを終濃度がそれぞれ 75.6 mg/L 及び 50.2 mg/L となるように添加し、その後、残留塩素濃度及び pH がそれぞれ 1.0~1.2 mg/L 及び 7.0 ± 0.1 となるように調整した。

浸出試験は図 3-1 に示す概略フロー図の手順で実施した。コンディショニングに先立ち、供試製品を水道水で 1 時間流水洗浄したのち、精製水で 3 回洗浄した。コンディショニングにおいては、供試製品に浸出用液を注入し、予め精製水で洗浄したポリエチレンラップを巻き付けたシリコン栓で封入した(シリコン栓は浸出用液には接触しない)。その後、浸出液を封入した供試製品を 23°C に設定した恒温試験室内もしくはインキュベーター内に設置し、24 時間以上静置した。所定の時間静置したのち、供試製品と接触していた浸出用液を新たな浸出用液に置換した。コンディショニング過程で排出される浸出用液については、通常の試験法では分析対象とならないが、本検討においては、コンディショニング過程での各種成分の溶出挙動の変化を確認する目的で水質分析の対象とした。コンディショニング時の浸出用液の置換頻度は 14 日間で 9 回以上と定められているが、本検討においては 9 回で固定した。また、浸出用液を置換するまでの接触時間に関しては、24 時間以上と定められており、本検討でも 24 時間から 72 時間の範囲で変動している。接触時間は各種成分の溶出濃度、残留塩素濃度の低減幅等に影響を及ぼすことが考えられるため、以降の検討では接触時間を考慮した補正を実施することとした。

なお本試験の検討対象は水道水と接触する面からの各種成分の溶出であることから、コンディショニング、浸出試験のいずれにおいても各供試管の内部に浸出液を封入することで供試管内面からの各種成分の溶出を検討対象としている。しかし、ダクタイトル铸铁管に関しては、接続部において管外面の一部も水道水と接触することから、管外面から溶出する成分も検討対象とすることとした。このような目的から、ダクタイトル铸铁管のコンディショニング及び浸出試験においては、内部に浸出用液を封入した供試管を、浸出用液を満したガラス容器内に浸漬させ、供試管外面と接触したガラス容器内の浸出用液に対しても各種水質分析を実施することで、ダクタイトル铸铁管外面から溶出する成分も検討対象とした。

(3) 水質分析

浸出用液中の TOC 濃度は全有機炭素計 (TOC-L (CSH), (株)島津製作所製)を用いて不揮発性有機体炭素(NPOC)法により測定した。残留塩素濃度はジエチルパラフェニレンジアミン(DPD)法により測定した。遊離残留塩素測定用 DPD 試薬(DPD プラス, (株)オーヤラックス製)により呈色させたのち、残留塩素測定用吸光度測定装置(Photometer CL-2, OYWT-32, (株)オーヤラックス製)を用いて定量した。pH は卓上型 pH・水質分析計(F-74, pH 電極: 9615S-10D, (株)堀場製作所製)を用いたガラス電極法により測定した。

C. 調査結果および考察

(1) 残留塩素濃度の減量

図 2-1 及び図 2-2 に樹脂管及びダクタイ

ル铸铁管・塗装鋼管からの浸出試験の過程の封入水置換時に取り出した浸出液の残留塩素濃度の変化を示す。両図とも、横軸の回数はコンディショニング処理として封入した浸出用液の置換を実施した回数を示すが、各回数ごとに浸出用液と供試管の接触時間が異なることに留意が必要である。

樹脂管に関しては、管の材質、メーカーにより残留塩素濃度の減少幅はわずかに異なっていたものの、全体としては傾向が類似していた。いずれの樹脂管においても、コンディショニング初回～3回目までにおいて、一定の残留塩素濃度の減少が認められたものの、4回目以降においては、封入完了後の残留塩素濃度の減少はいずれの供試管においても軽微であった。一方、ダクタイトル铸铁管並びに塗装鋼管においては、顕著な残留塩素の消費が認められた。特に、ダクタイトル铸铁管外面においては、コンディショニング初回～3回目の間では残留塩素がほぼ枯渇しており、残留塩素消費能を正確に評価することができなかった。その他の供試管も含め、4回目以降の封入水置換の過程においても、一定の残留塩素濃度の減少は認められたが、コンディショニングの経過に伴い、徐々にコンディショニング中に排出された浸出用液中の残留塩素濃度が増加する傾向が認められ、コンディショニング完了後に実施した最終の浸出試験においては、残留塩素濃度の減少は軽微なものにとどまっていた。ダクタイトル铸铁管や塗装鋼管といった塗装が施されている金属管は、水との接触期間が短い期間においては残留塩素を活発に消費するものの、使用開始から2週間程度経

過した段階では、残留塩素濃度の消費速度はかなり減少していることが明らかとなった。

上述した通り、コンディショニング各回においては、供試管との接触時間が異なっている。接触時間が長くなるに従い残留塩素の消費量も増加することを考慮すると、図 2-1 及び図 2-2 に示した結果のみでは、残留塩素消費速度の変化を議論することはできない。そこで、コンディショニング各回における接触時間を考慮したうえで、残留塩素濃度減少速度を算出した。結果を図 2-3(樹脂管)及び図 2-4(ダクティル鑄鉄管・塗装鋼管)に示す。なお、樹脂管を用いた試験において、9 回目の封入水置換に際しては、ガラス容器に保管していた浸出液(空試験として設けた試料)における残留塩素濃度が他の測定と比較して大幅に低くなっていた。何かしらの実験操作の不備により、残留塩素濃度を適切に測定できなかった可能性が高いことから、残留塩素消費速度の評価においては、樹脂管の 9 回目の測定結果に関しては検討より除外した。

本項目に関しては、JWWA 規格において満足すべき基準として最終の浸出試験における残留塩素濃度の減量が 0.7 mg/L 未満であることと定められている。最終の浸出試験における接触時間は 16 時間と定められているため、上記の基準を満足することができる残留塩素濃度減少速度は、図 2-3 及び図 2-4 中の一点鎖線で示した 0.044 (mg/L)/h 未満となる。樹脂管を用いた試験においては、コンディショニング過程のいずれの時点においても、観察された残留塩素濃度減少速度は上記の値を大幅に下回っており(図 2-3)、これらの管種を用いる際

に、残留塩素の消費は重大な懸念事項とならないことが明らかとなった。

ダクティル鑄鉄管並びに塗装鋼管においては、ダクティル鑄鉄管外面に対する試験において、基準に抵触する 0.44 (mg/L)/h に肉薄する残留塩素濃度減少速度が認められた。前述した通り、コンディショニング初回～3 回目においては、封入水置換の段階で残留塩素が枯渇しており、実際の残留塩素濃度減少速度はさらに高い値であったものと考えられる。一方で、コンディショニング 4 回目以降においては、最終の浸出試験までコンディショニングの経過に伴い、残留塩素濃度減少速度が低下する傾向が認められた。コンディショニングの過程で、残留塩素消費の大きい成分は排除されていることが明らかとなった。

(2) 有機物の溶出

図 2-5 及び図 2-6 に樹脂管及びダクティル鑄鉄管・塗装鋼管からの浸出試験の過程で封入水置換時に取り出した浸出液の TOC 濃度の変化を示す。本項目で定められている浸出基準値は、最終の浸出試験(接触時間: 16 時間)における浸出液中 TOC 濃度が 0.5 mg/L 以下であることと定められている。樹脂管においては、CLPE-B からの有機物溶出量が他の供試管と比較して顕著に高かった。封入水置換初回～3 回目にかけて特に溶出 TOC 濃度が高かったが、溶出 TOC 濃度の減少が認められた封入水置換 4 回目以降においても、継続して浸出水 TOC 濃度が浸出基準値を超過する状況が継続していた。樹脂管の中で、コンディショニング過程において、浸出基準値を超過する有機物溶出が生じる場合があることが明らかとなった。最

終の浸出試験においては、辛うじて浸出基準値を満足する結果(TOC 濃度: 0.50 mg/L)となったものの、基準値に対して全く猶予がない状況となっていた。供試製品の個体差により有機物をはじめとする各種成分の溶出濃度は少なからず増減することが想定されることから、CLPE-B については、今回の試験においては、基準に適合していたものの、基準超過となる可能性が強く懸念される状況であったといえる。

今回検討対象とした樹脂管の中で、CLPE-B に次いで有機物溶出が顕著であったのは CLPE-A であった。製造者によらず CLPE から構成される管においては有機物溶出が多い傾向となったことから、樹脂管の材質により有機物溶出傾向が異なることが明らかとなった。一方、CLPE-A と CLPE-B の間における有機物溶出量は TOC 濃度として 3~4 倍程度の乖離が生じていた。同じ材質の管であっても、製造者により有機物溶出挙動が異なることが明らかとなった。

塗装金属管については、ダクタイル鋳鉄管外面において、著しく溶出 TOC 濃度が高かった。溶出 TOC 濃度は、コンディショニング過程における接触時間が長かった 3 回目の封入水置換において特に高く、試験中最大値となる 23.69 mg/L に到達した。この値は、浸出基準値(0.5 mg/L)を大幅に超過する値であり、樹脂管に続き塗装金属管においても、コンディショニング過程においては、基準を大幅に超過する有機物溶出が生じる場合があることが明らかとなった。ダクタイル鋳鉄管外面からの有機物溶出に関しては、コンディショニング初回~3 回目にかけては特に顕著であったものの、4 回目以降は大幅に減少し、最終の浸出試験におい

ても、浸出水 TOC 濃度は浸出基準に適合する値(0.15 mg/L)となった。コンディショニング初期では大幅に浸出基準を超過していたものの、コンディショニング過程において、基準に適合する TOC 濃度まで有機物溶出量が低減した事例であり、コンディショニング初期の有機物溶出量のみに基づき、最終の浸出試験における有機物溶出量を推定することが困難であることを示す結果である。

ほかの供試管に着目すると、塗装鋼管における有機物溶出も比較的高い水準となっていた。塗装鋼管からの有機物溶出に関しては、上述したダクタイル鋳鉄管外面と傾向が大きく異なっており、コンディショニング初期において大規模な有機物溶出が認められた状況ではなかったものの、コンディショニングの経過に伴う浸出水中 TOC 濃度の低減が明確には認められなかった。その結果、コンディショニング 7 回目以降については、ダクタイル鋳鉄管外面よりも浸出水中 TOC 濃度が高くなっていた。使用する管の種類並びにそれぞれの管種において用いられている塗料の種類によって、有機物溶出特性が大きく異なることが明らかとなった。

前項で述べた残留塩素濃度の減量と同様、コンディショニング各回における接触時間が異なることから、有機物溶出速度変化を適切に議論するため、接触時間を考慮した TOC 濃度上昇速度を算出した。結果を図 2-6(樹脂管)及び図 2-7(ダクタイル鋳鉄管及び塗装鋼管)に示す。本項目に関しては、浸出基準が最終浸出試験(接触時間: 16 時間)における TOC 濃度が 0.5 mg/L 以下となっている。そのため、基準を満足するために求め

られる TOC 濃度上昇速度は図中の一点鎖線で示した 0.0313 (mg/L)/h 以下となる。TOC 濃度上昇速度で評価した場合、ダクタイトル 鑄鉄管外面では、コンディショニング過程の封入水置換 5 回目において、浸出基準値に適合する水準まで TOC 濃度上昇速度が下落していたことがわかる。塗装鋼管については、コンディショニング期間のいずれにおいても、浸出基準値の超過に至る有機物溶出は認められていなかったことが明らかとなった。一方で、コンディショニング過程全体を通じて、塗装鋼管における TOC 濃度上昇速度はほぼ一定であり、明確な有機物溶出速度の低下は認められなかった。

上述したように、ダクタイトル 鑄鉄管外面からは有機物溶出はコンディショニング初期において有機物溶出が顕著であったものの、コンディショニング過程において有機物溶出量は急激に低下した。一方で、塗装鋼管からの有機物溶出はコンディショニング期間全般を通じてほぼ一定であり、コンディショニング後期から最終の浸出試験にかけてはダクタイトル 鑄鉄管外面よりも有機物溶出量が多かった。これらの結果は、コンディショニング開始直後の有機物溶出量だけでは、長期的な有機物溶出挙動を評価することができないことを明確に示している。また、CLPE-A 及び CLPE-B 並びに塗装鋼管においては、コンディショニング終盤から最終の浸出試験にかけても、TOC 濃度上昇速度が一定の水準で維持されていた。これらの結果は、現在設定されているコンディショニング期間において、有機物の溶出が完了していないことを明確に示すものである。コンディショニング処理完了後、どの程度の期間にわたってどの程度の有機物溶出

が生じるのかに関しては、今後、詳細な検討を実施する必要があることが明らかとなった。適切なコンディショニング回数、期間等の検討に際しては、コンディショニング期間内の有機物溶出挙動の変化を詳細に把握することが不可欠であるといえる。

(3) pH の変化

JWWA 規格においては、浸出試験における pH の増加量は 1 以下と規定されている。本試験において実施した試験においては、コンディショニング期間中並びに最終の浸出試験のすべてにおいて、空試験と比較した pH の増量は 0.2 未満となっていた(樹脂管のコンディショニング中に採取した一部の検体においては pH の減少も認められた)。これらの結果から、浸出試験において、pH の変化は生じたものの、pH を大きく上昇させる成分の溶出はなかったものと考えられる。

E. 結論

樹脂管、ダクタイトル 鑄鉄管及び塗装鋼管を用いた浸出試験を実施し、コンディショニング過程における残留塩素濃度減量の変化並びに有機物溶出量の変化を調査した。得られた結論を以下に示す。

- 残留塩素の消費に関しては、樹脂管と比較して塗装金属管の方が残留塩素消費は顕著であった。
- 塗装金属管においては、コンディショニング初期(初回～3 回目にかけて)において、特に残留塩素消費量が大きく、その後は低減する傾向が認められた。
- 樹脂管においては、全期間を通じて残留塩素濃度減少速度は低水準で推移してい

たが、コンディショニング期間中の残留塩素濃度減少速度の変化という観点では、明確な減少が認められない管種も存在していた。

- 有機物溶出に関しては、管種により溶出挙動が大きく異なっていることを明らかにした。また、同一の管種であっても、製造者が異なることで有機物溶出挙動に大きな乖離が生じている管種(CLPE)も存在した。
- 塗装金属管においては、コンディショニング初期に有機物溶出量が多いものの、コンディショニングの経過に伴い有機物溶出量が大幅に低下する管(ダクタイル鋳鉄管外面)と有機物溶出速度は比較的低下水準ではあるものの、コンディショニング期間全体にわたり、一定の有機物溶出が継続する管(塗装鋼管)が存在した。
- コンディショニング初期の有機物溶出量のみでコンディショニング完了時点における有機物溶出量の水準を予測することが困難であることが明らかとなった。
- コンディショニング完了後も有機物溶出が継続する管種が複数(CLPE-A、CLPE-B、及び塗装鋼管)存在しており、コンディショニング完了後における長期的な有機物溶出挙動を調査することが必要であることも明らかとなった。
- 各種供試管と接触することにより、浸出液の pH は変化したものの、pH を大きく上昇させる成分の溶出は認められなかった。

[引用文献・URL]

- 1) 水道用資機材の浸出試験方法 Z 108, 公益社団法人日本水道協会, 2016.

F. 研究発表

1. 論文発表

(該当なし)

2. 学会発表

新田翔悟, 明渡隆浩, 大塚寛人, 下村亮太, 徳安真理奈, 三好太郎, 島崎大, 増田貴則. 浸出試験コンディショニング中の樹脂管からの有機物溶出実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会 ; 2024.3.6-8 ; 福岡. 同講演集. p.130.

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得

(該当なし)

2. 実用新案登録

(該当なし)

3. その他

(該当なし)

表 2-1 供試製品の仕様

管種	規格	直径 (mm) ^a	延長 (mm)	供試製品記号	
ポリエチレン管	JWWA K 144	48	500	PE-A	PE-B
HIVP 管	JIS K 6742	48	500	HIVP-A	HIVP-B
架橋ポリエチレン管	JIS K 6787	13	800	CLPE-A	CLPE-B
ポリブデン管	JIS K 6778	13	800	PB-A	PB-B
ダクティル 鋳鉄管 (内面)		78	500	DIP-In	
ダクティル 鋳鉄管 (外面)		93	500	DIP-Ex	
塗装鋼管		105	500	SP	

^a: ダクティル 鋳鉄管外面のみ直径、他の供試検体は内径

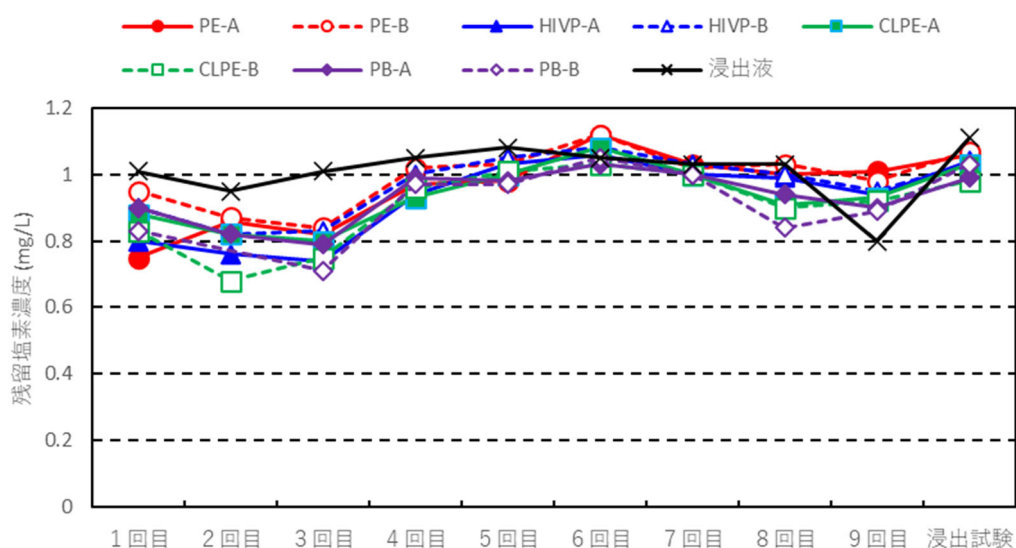


図 2-1 樹脂管からの浸出試験中における浸出液中残留塩素濃度の変化

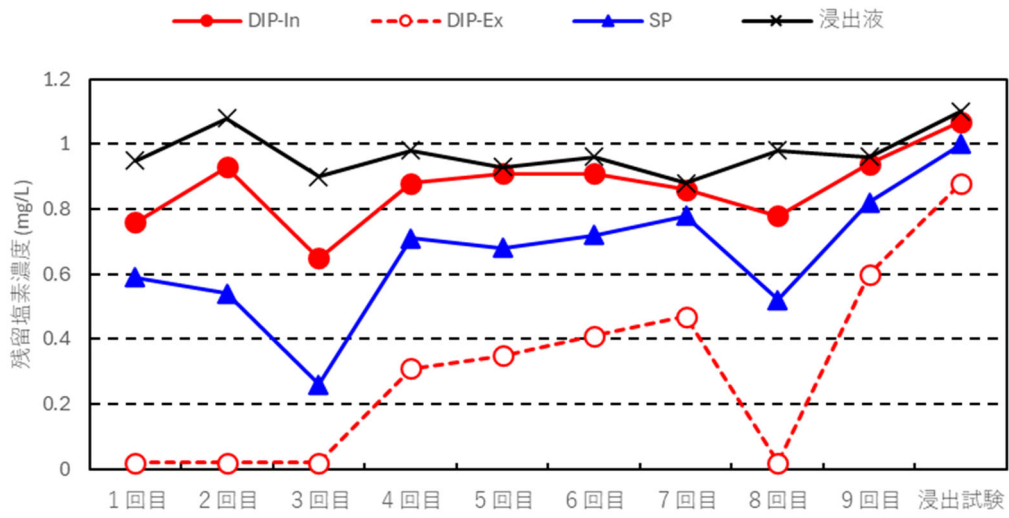


図 2-2 ダクタイル鋳鉄管・塗装鋼管からの浸出試験中における浸出液中残留塩素濃度の変化

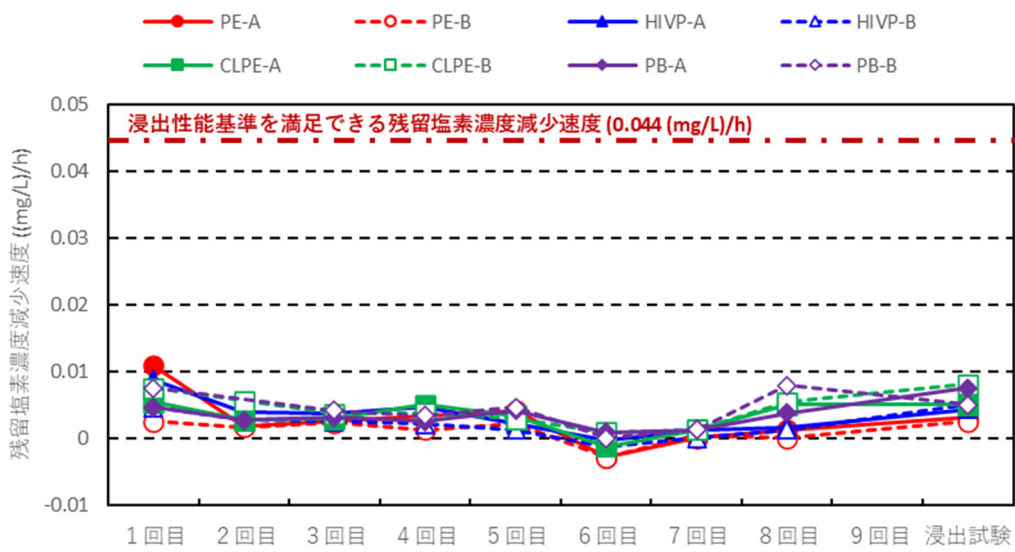


図 2-3 樹脂管からの浸出試験における残留塩素濃度減少速度の変化

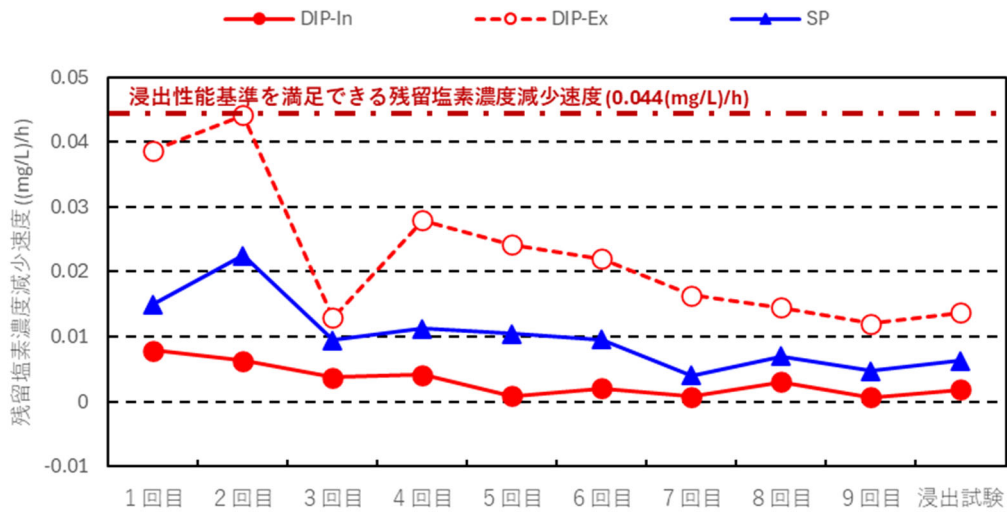


図 2-4 ダクティル鋳鉄管・塗装鋼管からの浸出試験における残留塩素濃度減少速度の変化

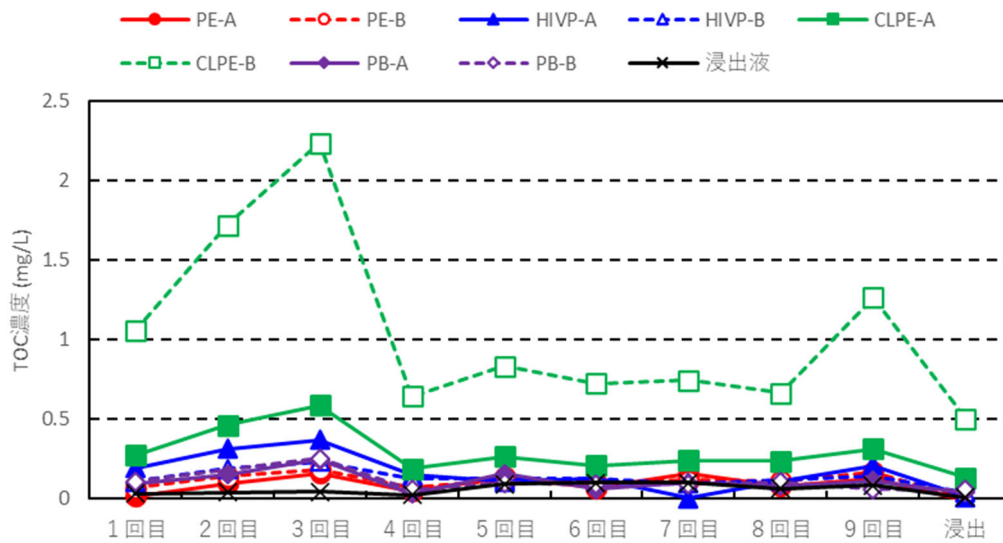


図 2-5 樹脂管からの浸出試験中における浸出液中 TOC 濃度の変化

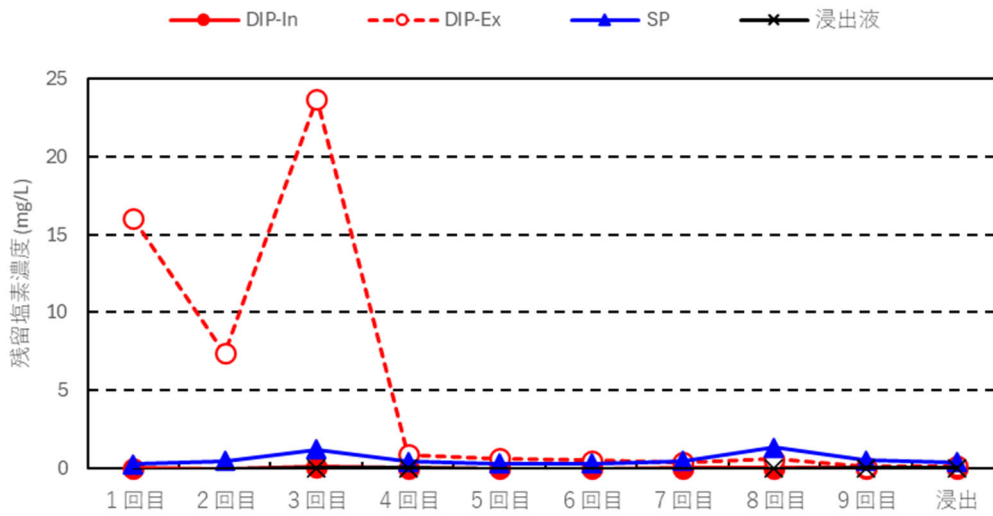


図 2-6 ダクタイル鋳鉄管・塗装鋼管からの浸出試験中における浸出液中 TOC 濃度の変化

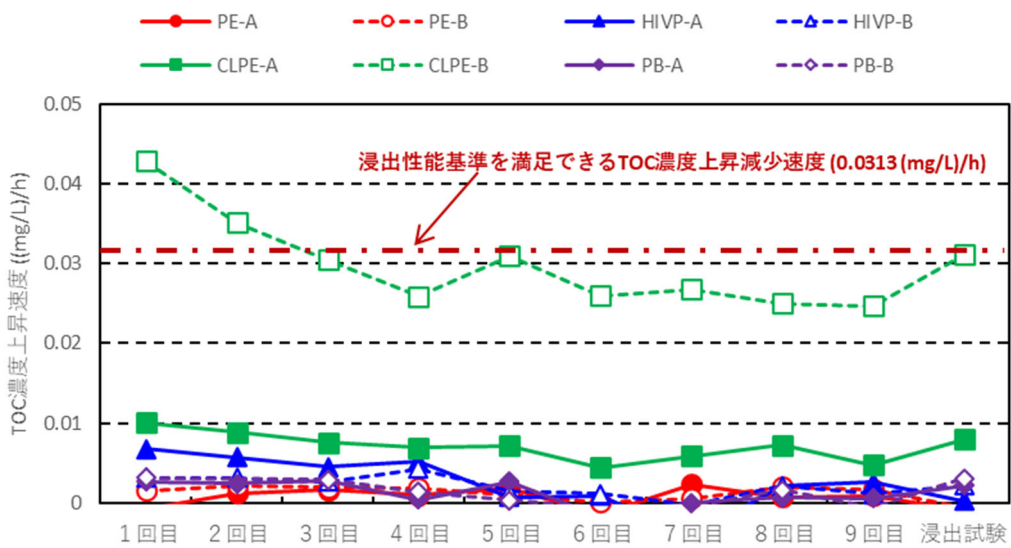


図 2-7 樹脂管からの浸出試験における TOC 濃度上昇速度の変化

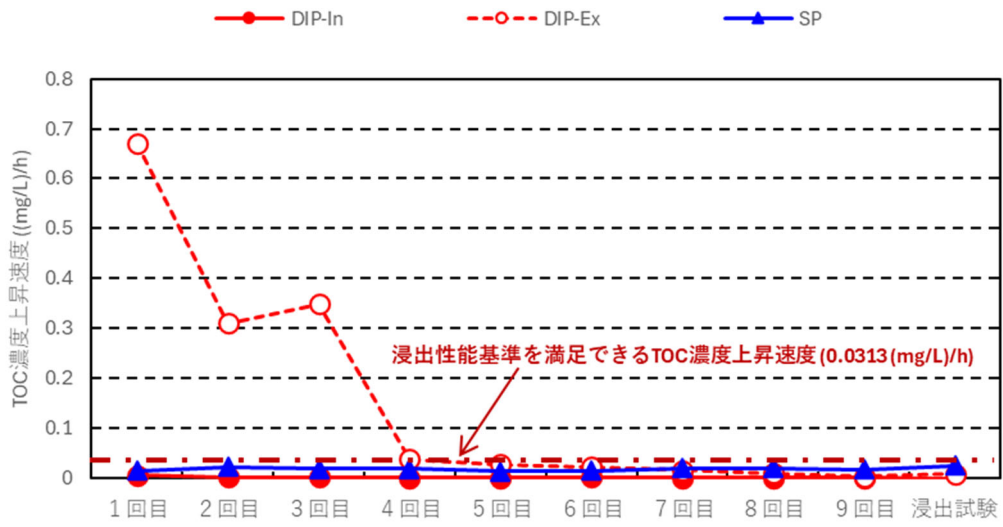


図 2-8 ダクタイル鋳鉄管・塗装鋼管からの浸出試験における TOC 濃度上昇速度の変化