

# 環境ホルモン分析法に関する基礎的研究

## Fundamental Studies on the Analysis of Endocrine Disruptor

砂古口 博文      白井 康子      片山 正敏      小山 健

Hirofumi SAKOGUCHI    Yasuko SHIRAI    Masatoshi KATAYAMA    Tsuyoshi KOYAMA

### はじめに

環境ホルモン問題への社会的関心の高まりのなか、環境省では平成10年5月「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画SPEED<sup>喉</sup>98 - 」<sup>1)</sup>を公表し、この問題に対する

環境省の対応方針が示された。

このなかで、「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」として67物質群がリストアップ(「SPEED<sup>喉</sup>98」表3-1,以下「リスト」という。)され、これら物質を分析する際、参考となる分析法として「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル

表1 検討対象物質一覧

物質名	暫	農	検	物質名	暫	農	検	物質名	暫	農	検
1 ダイオキシン類				23 ディルドリン				44 2,4-ジクロロフェノール		土	
2 ポリ塩化ビフェニール類		土		24 エンドスルファン( , ) (ベンゾエピン)				45 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		土	
3 ポリ臭化ビフェニール類		土			46 ベンゾフェノン					土	
4 ヘキサクロロベンゼン(HCB)				25 ヘプタクロル				47 4-ニトロトルエン		土	
5 ペンタクロロフェノール(PCP)				26 ヘプタクロルエポキサイド				48 オクタクロロスチレン			
6 2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸				27 マラチオン				49 アルディカーブ			
7 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸				28 メソミル				50 ベノミル			
8 アミトロール				29 メトキシクロル				51 キーボン(クロルデコン)			
9 アトラジン				30 マイレックス				52 マンゼブ(マンコゼブ)			
10 アラクロール				31 ニトロフェン				53 マンネブ			
11 CAT(シマジン)				32 トキサフェン				54 メチラム			
12 ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH) ( , , ) エチルパラチオン				33 トリブチルスズ				55 メトリブジン			
				34 トリフェニルスズ				56 シベルメトリン			
13 NAC(カルバリル)				35 トリフルラリン				57 エスフェンバレレート			
14 クロルデン(trans, cis)				36 アルキルフェノール(C5~9) / / / 4-n-ペンチルフェノール 4-n-ヘキシルフェノール 4-ヘプチルフェノール ノニルフェノール 4-オクチルフェノール(t-, n-) 4-t-ブチルフェノール			58 フェンバレレート				
15 オキシクロルデン					59 ペルメトリン			60 ピンクロゾリン			
16 trans-ノナクロル					61 ジネブ			62 ジラム			
- cis-ノナクロル					63 フタル酸ジベンチル			64 フタル酸ジヘキシル			土
17 1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン				- 4-t-ブチルフェノール		土	65 フタル酸ジプロピル			土	
- スチレンモノマー				37 ビスフェノールA		土	- フタル酸ジメチル				
- スチレン2量体及び3量体		土		38 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル		土	- フタル酸ジ-n-オクチル				
- n-ブチルベンゼン		土		39 フタル酸ブチルベンジル		土	- フタル酸ジイソブチル			土	
18 DDT				40 フタル酸ジ-n-ブチル		土	- カルベンダジム				
19 DDE and DDD				41 フタル酸ジシクロヘキシル		土	- オクタクロロスチレン			土	
20 ケルセン				42 フタル酸ジエチル		土	- -エストラジオール				
21 アルドリン				43 ベンゾ(a)ピレン		土					
22 エンドリン											

(注) 物質名の前の数字は、環境省SPEED<sup>喉</sup>98表3-1に挙げられた物質番号。「暫」は暫定マニュアル、「農」は農薬等調査分析法の略で、表中 印は記載あり、また、 は部分的記載、「土」は土壌のみ記載ありを表す。「検」欄の丸数字は今回検討した系列の番号で、 は今回、検討対象としなかったが分析実績のあるものである。

(平成10年10月)<sup>2)</sup>(以下「暫定マニュアル」という)、「農薬等の環境残留実態調査分析法(平成12年1月)」<sup>3)</sup>(以下「農薬等調査分析法」という)などが作成されている。

しかしながら、環境ホルモン問題については、その作用機序が未解明であるばかりでなく、環境中での濃度、生体への影響濃度などについても十分といえる研究は行われていない。

これらのことから、当センターでは、平成11年度より3ヵ年で環境ホルモン分析法に関する基礎的研究として、水質、底質、土壌、生物の各媒体について分析法の検討を行った。

本報では3ヵ年の調査結果を総括する。

## 方法

暫定マニュアル、農薬等調査分析法を参考に、一斉分析の可能性を考慮しながら以下の8系列(リスト外物質を含む計60物質、以下、系列番号、物質番号は統一して使用している。番号はリストのものを使用、番号のないものはリスト外物質である。)に区分し、水質、底質、土壌、生物の各媒体について分析法の検討を行った。検討対象物質については表1のとおりである。

揮発性有機化合物(3成分)一斉分析

農薬類多成分(13成分)一斉分析

プラスチック可塑剤(7成分)一斉分析

(但し、底質・土壌および生物についてはアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルのみ検討)

フェノール類(6成分)一斉分析

フェノキシ酢酸系農薬(2成分)一斉分析

有機塩素系農薬多成分(26成分)一斉分析

アミトロール分析

ジエチルカーバメート系化合物(4成分)分析

暫定マニュアルと農薬調査法では、掲載物質が異なるほか、同一物質についても分析方法が違っているので、より簡便な分析法、また、当センターで可能な分析法を選択している。また、必要に応じ、分析法の改良についても検討し、環境省のリスト以外の

物質で一斉分析の可能な物質についても対象とした。

評価は、標準物質による機器の検出限界の算出及び各媒体への標準物質の添加回収試験の実施により行い、実サンプルの分析は実施していない。

添加回収試験は、水質については蒸留水に、底質は海域の底質(COD8,700mg/kg・dry, 強熱減量5.1%)に、土壌は花崗土にそれぞれ標準物質を添加し実施した。また、生物はムラサキイガイ及びボラの可食部に標準物質を添加した。

## 結果

### 1 機器検出限界等の算出

標準物質による機器の検出限界の算出及び各媒体への標準物質の添加回収試験の結果については、表3-1、表3-2、表4-1及び表4-2に示したとおりである。

いずれの表についても、CV値が20%を超えるもの、検出限界が暫定マニュアルに示された目標検出限界(表中に記載した値、記載のないジエチルカーバメート系化合物については水質0.01µg/l、底質・土壌及び生物1µg/kg)を超えるもの<sup>4)</sup>、また、回収率が70~120%の範囲にないものについて網掛けで表示している。

、については、標準物質も誘導体化するため水質の添加回収試験は実施していないが、検量線が十分な直線範囲を有することを確認している。

また、分析条件については、表5のとおりである。

### 2 分析法各論

#### (1) 揮発性有機化合物(3成分)一斉分析

暫定マニュアルの分析法を基本とした。

1,2-ジブromo-3-クロロプロパン(DBCP)は、蒸気圧が低く、水に対する溶解度が比較的高いが、固相抽出を組み合わせることで水試料のヘッドスペースGC/MS法による高感度分析が可能<sup>5)6)</sup>になった。分析フローを図1に示す。

リスト以外のスチレンモノマー、n-ブチル

ベンゼンとの同時分析である。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

添加回収試験では、リスト外のn-ブチルベンゼンの回収率が水質で67.6%、生物(ボラ)で36.0%と低かった。

表3-1 分析装置検出限界及び水質添加回収試験結果

対象物質	分析法	装置検出限界				添加回収					
		標準偏差 S (μg/l)	CV値 (%)	検出限界 3S (μg/l)	定量限界 10S (μg/l)	回収率 (%)	CV値 (%)				
揮発性有機化合物(3成分)一斉分析 目標検出限界 0.01 μg/l		添加量及び試行回数 0.01 μg/l n=5				添加量及び試行回数 0.01 μg/l n=5					
17	1,2-ジブromo-3-クロロプロパン (DBCP)	固相抽出 - HS-GC/MS	0.00088	8.8	0.0026	0.0088	110	6.1			
-	スチレンモノマー		0.00043	4.3	0.0012	0.0043	98.4	7.9			
-	n-ブチルベンゼン		0.00048	4.8	0.0014	0.0048		9.4			
農薬類多成分(13成分)一斉分析 同 0.01~0.05 μg/l		0.05 μg/l n=5				0.5 μg/l n=5					
除草剤	トリアジン系	固相抽出 - GC/MS	9	アトラジン	0.0063	15.1	0.018	0.063	104	8.2	
			11	シマジン(CAT)	0.0025	5.2	0.0075	0.025	105	3.6	
			55	メトリブジン	0.0013	2.8	0.0039	0.013	90.0	11.3	
	酸アミド系		10	アラクロール	0.0024	5.0	0.0072	0.024	92.9	7.8	
	ジフェニルエーテル系		31	ニトロフェン	0.0036	7.1	0.010	0.036	104	3.9	
	ジニトロフェノール系		35	トリフルラリン	0.0025	5.1	0.0075	0.025	106	10.3	
殺虫剤	有機リン系		12	エチルパラチオン	0.0031	5.7	0.0093	0.031	101	5.7	
			27	馬拉チオン	0.0028	5.5	0.0084	0.028	103	5.6	
	ピレステロイド系		56	シベルメトリン	0.0064	14.3	0.019	0.064	95.2	3.7	
			58	フェンバレーレート	0.0039	10.7	0.011	0.039	91.1	4.0	
			59	ベルメトリン	0.0033	7.4	0.0099	0.033	98.2	4.5	
			60	ピンクロゾリン	0.0013	8.2	0.0039	0.013	83.9	8.8	
	N-メチルカーバメート系		13	NAC(カルバリル)	0.0044	9.3	0.013	0.044	106	5.1	
プラスチック可塑剤(7成分)一斉分析 同 45は0.01, 38, 40は0.5, その他は0.2 μg/l		0.05 μg/l n=10				0.1 μg/l n=1					
アジピン酸エステル類		45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.0049	9.9		0.049	92.0	-		
フタル酸エステル類	液液抽出 - GC/MS	38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.0086	17.3	0.025	0.086	(測定不能)	-		
		39	フタル酸ブチルベンジル	0.013			0.13	73.5	-		
		40	フタル酸ジ-n-ブチル	0.0086	17.4	0.025	0.086	119	-		
		42	フタル酸ジエチル	0.0086	17.3		0.086	72.0	-		
		-	フタル酸ジメチル	0.0057	11.6	0.017	0.057	86.0	-		
		-	フタル酸ジ-n-オクチル	0.0056	11.2	0.016	0.056	110	-		
フェノール類(6成分)一斉分析 同 4-n-ノニルフェノールは0.1, その他は0.01 μg/l		0.01 μg/l (4-n-ノニルフェノールは0.1 μg/l) n=5 (ペンタクロロフェノールのみn=4)				未実施					
アルキルフェノール類	固相抽出 - けん化・誘 導体化 -	36	4-t-オクチルフェノール	0.000096	0.97	0.00028	0.00096	標準物質も固相抽出 後誘導体化するため、 回収率は求めているな い。			
		-	4-n-ノニルフェノール	0.0022	2.2	0.0066	0.022				
		-	4-t-ブチルフェノール	0.000064	0.64	0.00019	0.00064				
クロロフェノール類	フロリジル精製 - GC/MS	5	ペンタクロロフェノール(PCP)	0.00072	7.2	0.0021	0.0072				
		44	2,4-ジクロロフェノール	0.00019	1.9	0.00057	0.0019				
ビスフェノール類	37	ビスフェノールA	0.00033	3.3	0.00099	0.0033					

表3-2 分析装置検出限界及び水質添加回収試験結果

対象物質	分析法	装置検出限界				添加回収		
		標準偏差 S(μg/l)	CV値 (%)	検出限界 3S(μg/l)	定量限界 10S(μg/l)	回収率 (%)	CV値 (%)	
フェノキシ酢酸系農薬(2成分)一斉分析 目標検出限界 0.05μg/l		添加量及び試行回数 0.05μg/l n=5				添加量及び試行回数 未実施		
6	2,4,5-T	液液抽出 - アルカリ分解 - 液液抽出 -	0.0031	5.1	0.0093	0.031	標準も誘導体化するため、回収率は求めている。	
7	2,4-D(2,4-PA)	誘導体化 - シリカゲル精製 - GC/MS	0.0028	5.0	0.0084	0.028		
有機塩素系農薬多成分(26成分)一斉分析 同 0.025μg/l		0.05μg/l n=5				0.5μg/l n=1		
4	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	液液抽出 - GC/MS	0.0016	3.2	0.0048	0.016	116	-
12	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)		0.0033	6.7	0.0099	0.033	100	-
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)		0.0025	5.1	0.0075	0.025		-
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)(リンデン)		0.0041	8.3	0.012	0.041	104	-
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)		0.0038	7.7	0.011	0.038	97.3	-
	14		trans-クロルデン	0.0038	7.6	0.011	0.038	89.4
cis-クロルデン			0.0041	8.2	0.012	0.041	92.1	-
15	オキシクロルデン		0.0037	7.5	0.011	0.037	92.5	-
16	trans-ノナクロル		0.0015	3.0	0.0045	0.015	94.2	-
	- cis-ノナクロル		0.0016	3.2	0.0048	0.016	109	-
18	p,p'-DDT		0.0037	7.5	0.011	0.037	86.8	-
	o,p'-DDT		0.0029	5.9	0.0087	0.029	86.6	-
19	p,p'-DDD		0.0031	6.2	0.0093	0.031	86.4	-
	o,p'-DDD		0.0045	9.0	0.013	0.045	114	-
	p,p'-DDE		0.00094	1.9	0.0028	0.0094	78.8	-
	o,p'-DDE		0.0046	9.2	0.013	0.046		-
20	ケルセン		0.0037	7.3	0.011	0.037	101	-
21	アルドリン		0.0041	8.3	0.012	0.041	97.0	-
22	エンドリン		0.0044	8.8	0.013	0.044	94.1	-
23	ディルドリン		0.0032	6.4	0.0096	0.032	110	-
	-エンドスルファン		0.0046	8.8	0.013	0.046	97.2	-
24	-エンドスルファン		0.0049	9.8	0.014	0.049	103	-
	ヘプタクロル		0.0034	6.9	0.010	0.034	111	-
26	ヘプタクロルエポキシド(異性体A)		0.0020	4.1	0.0060	0.020	103	-
	ヘプタクロルエポキシド(異性体B)		0.00070	1.4	0.0021	0.0070	92.9	-
29	メトキシクロル		0.0042	8.5	0.012	0.042	90.6	-
アミトロール分析 同 1μg/l		0.4μg/l n=5				0.1μg/l n=3		
8	アミトロール	蛍光誘導体化 - HPLC	0.045	8.3	0.13	0.45	78	8.9
ジエチルカーバメート系化合物(4成分)分析 同 0.01μg/l		0.03μg/l n=5				0.2μg n=3		
52	マンゼブ	誘導体化 - 液液抽出 - HPLC	0.0027	9.5	0.0081	0.027	104	7.7
62	ジラム		0.0019	7.4	0.0057	0.019	115	3.3

表4-1 底質・土壌及び生物の添加回収試験結果

対象物質	分析法	底質		土壌		生物	
		回収率	CV値	回収率	CV値	回収率(%)	回収率(%)
		(%)	(%)	(%)	(%)	ムラサキガイ	ボラ
揮発性有機化合物(3成分)一斉分析 目標検出限界 1µg/kg		添加量及び試行回数 4µg/l n=3		添加量及び試行回数 4µg/l n=3		添加量及び試行回数 0.4µg/20g n=3	
17	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン(DBCP)	98.0	8.8	104	2.9	-	98.5
-	スチレンモノマー	99.9	2.4	102	3.9	-	74.1
-	n-ブチルベンゼン	100	3.5	98.8	5.3	-	
農薬類多成分(13成分)一斉分析 同 0.5~50µg/kg		10µg/kg n=3		10µg/kg n=3		0.2µg/25g n=1	
9	アトラジン	77.8	10.9	73.0	6.1		113
11	シマジン	82.7	8.8		9.6	93.3	113
55	メトリブジン	84.3	7.6		9.7	109	
10	アラクロール	84.0	10.0	75.3	3.1	115	92.5
31	ニトロフェン		5.5		18.6	100	88.0
35	トリフルラリン				5.7	78.0	93.1
12	エチルパラオチン	109	5.4	75.5	10.3	102	91.5
27	マラチオン	90.5	5.6	81.7	0.4	102	117
56	シベルメトリン	87.3		82.6	15.1	112	106
58	フェンバレレート	97.7	4.3	100	15.0	117	88.7
59	ペルメトリン		4.3		4.0	99.9	96.9
60	ピンクロゾリン		8.1		3.8		
13	NAC(カルバリル)	99.2	9.8	74.7	6.4	103	120
アジピン酸-2-エチルヘキシル分析 同 10µg/kg		10µg/kg n=3		10µg/kg n=3		0.25µg/25g n=1	
45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	82.6	7.9	113	4.3	112	101
フェノール類(6成分)一斉分析 同 4-n-ノニルフェノールは10, その他は1µg/kg		10µg/kg n=3		10µg/kg n=3		0.1µg/10g n=1	
36	4-t-オクチルフェノール	112	3.4	75.5	5.4	82.7	84.6
	4-n-ノニルフェノール	72.0	3.0	70.5	8.2	95.6	105
-	4-t-ブチルフェノール		14.4		9.8	85.2	92.0
44	2,4-ジクロロフェノール	98.7	14.4	74.2	2.1	91.9	94.8
5	ペンタクロロフェノール(PCP)	108	8.4	94.5	6.4	93.8	91.8
37	ビスフェノールA	98.0	8.7	76.3	4.3	107	105
フェノキシ酢酸系農薬(2成分)一斉分析 同 5~10µg/kg		10µg/kg n=3		10µg/kg n=3		0.2µg/10g n=1	
6	2,4,5-T		9.0	120	5.0	92.0	80.5
7	2,4-D(2,4-PA)		6.2	119	2.9	109	82.0

表4-2 底質・土壌及び生物の添加回収試験結果

対象物質	分析法	底質		土壌		生物		
		回収率	CV値	回収率	CV値	回収率(%)	回収率(%)	
		(%)	(%)	(%)	(%)	ムラサキガイ	ボラ	
有機塩素系農薬多成分(26成分)一斉分析 目標検出限界 5 µg/kg		添加量及び試行回数 10 µg/kg n=3		添加量及び試行回数 10 µg/kg n=3		添加量及び試行回数 1.0 µg/20g n=1		
4	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	74.8	3.3	72.5	4.8	73.8	72.6	
12	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)		2.6	72.5	6.6	90.2	81.2	
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)	79.5	2.8	83.2	0.35	115.4	98.4	
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)(リンデン)	77.8	4.0	79.3	4.9	91.8	88.6	
	-ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)	79.3	0.36	81.2	0.36	92.6	85.6	
14	trans-クロルデン	93.0	0.54	89.5	0.97	76.6	82.2	
	cis-クロルデン	88.8	1.1	85.0	0.59	77.8	86.0	
15	オキシクロルデン	117	2.8	117	1.8	79.4	79.4	
16	trans-ノナクロル	81.7	0.71	80.2	2.5	72.6	77.4	
	- cis-ノナクロル	86.7	0.67	82.8	1.8	71.6	78.2	
18	p,p'-DDT	103	1.4	103	1.8	88.6	87.6	
	o,p'-DDT	90.3	4.7	92.5	3.2	74.8	75.8	
19	p,p'-DDD	82.0	2.4	81.5	1.8	89.2	90.4	
	o,p'-DDD	91.7	3.5	89.3	7.2	90.6	90.0	
	p,p'-DDE	83.0	2.1	82.3	0.35	77.4	77.6	
	o,p'-DDE	91.3	4.2	87.7	5.7	79.0	76.8	
20	ケルセン		1.4		8.7	118.7		
21	アルドリノ	80.3	1.3	77.3	0.75	91.2	100.8	
22	エンドリン	93.8	0.31	96.3	3.1		79.0	
23	ディルドリン	83.3	1.7	80.2	0.72	86.8	85.8	
24	-エンドスルファン	83.7	2.4	87.0	6.2	99.6	91.0	
	-エンドスルファン	81.3	4.0	80.5	7.1	79.8	80.2	
25	ヘプタクロル	84.8	0.34	90.3	2.5	88.4	84.6	
26	ヘプタクロルエポキシド(異性体A)	97.3	2.2	96.2	0.30	83.2	84.6	
	ヘプタクロルエポキシド(異性体B)		5.4		5.7	88.6	92.2	
29	メトキシクロル	95.8	3.0	102	7.5		114.0	
アミトロール分析 同 1 µg/kg		0.1 µg/kg n=3		(測定不能)		未実施		
8	アミトロール	蛍光誘導体化 - HPLC	77.7	8.5	-	-	-	-
ジエチルカーバメート系化合物(4成分)分析 同 1 µg/kg		0.2 µg/10g n=3		未実施		0.2 µg/20g n=3		
52	マンゼブ	(底質) 誘導体化 - 液液抽出 - HPLC	76.2	4.9	-	-	-	80.0
62	ジラム	(生物) ホモジナイズ - 誘導体化 - 液液抽出 - HPLC	86.7	3.2	-	-	-	91.2

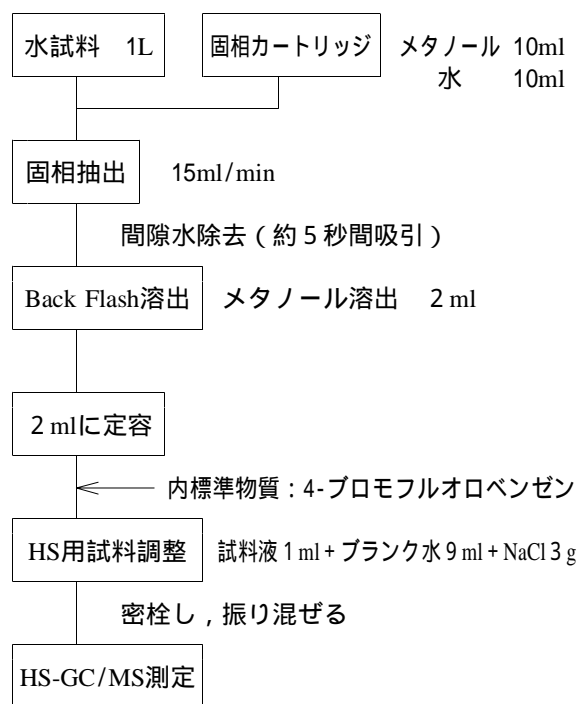


図1 揮発性有機化合物分析フロー(水質)

(2) 農薬類多成分(13成分)一斉分析

暫定マニュアルの分析法を基本とした。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

添加回収試験では、底質・土壌でニトロフェン(31)、トリフルラリン(35)の回収率が高かったほか、回収率の低い物質も見受けられるなど、バラツキが認められたが、多成分一斉分析には充分と思われる。水質及び生物は概ね良好な回収率が得られている。

(3) プラスチック可塑剤(7成分)一斉分析

通常、フタル酸エステル類とアジピン酸エステル類は個別に分析するが、暫定マニュアルのアジピン酸エステル類の項を参考にして、水質についてn-ヘキサンを用いた液液抽出による一斉分析を検討した。

機器の検出限界算出では、ほとんどの項目でCV値が10%以上であり、また、目標検出限界を達成できない項目があったが、大きく超過はしていない。

添加回収試験では、フタル酸ジ-2-ジエチルヘキシル(38)が設定濃度が低いため測定で

きなかったが、他の物質では良好な回収率が得られている。

しかしながら、本分析にあたってはコンタミネーションや濃度レベルの違い等のため、フタル酸エステル類とアジピン酸エステル類は別系統で分析し、更にフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは単独測定が望ましいと思われた。

底質・土壌及び生物については、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルのみを対象とした。

底質・土壌は暫定マニュアルを基本とし、添加回収試験では良好な回収率が得られている。

また、生物については、閉鎖的な条件で水蒸気蒸留法-連続抽出法<sup>7)</sup>を適用した。装置検出限界は算出していないが、0.01 µg/lまで良好な直線性を有することを確認している。

また、添加回収試験でも良好な回収率を得ている。

(4) フェノール類(6成分)一斉分析

通常、アルキルフェノール類とクロロフェノール類・ビスフェノールAは別系統で分析するが、暫定マニュアルの参考法(ジエチル硫酸によるエチル誘導体化法)による同時分析を検討した。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

標準物質も誘導体化するため、水質については回収率を算出していないが、検量線が十分な直線範囲を持つ(濃度範囲0.01~0.1 µg/l, 4-n-ノニルフェノールは0.1~1.0 µg/l)ことを確認している。

添加回収試験では、リスト以外の4-t-ブチルフェノールの回収率が底質で43.4%、土壌で35.8%と低かったが、その他の項目では、底質・土壌、生物とも良好な結果が得られている。

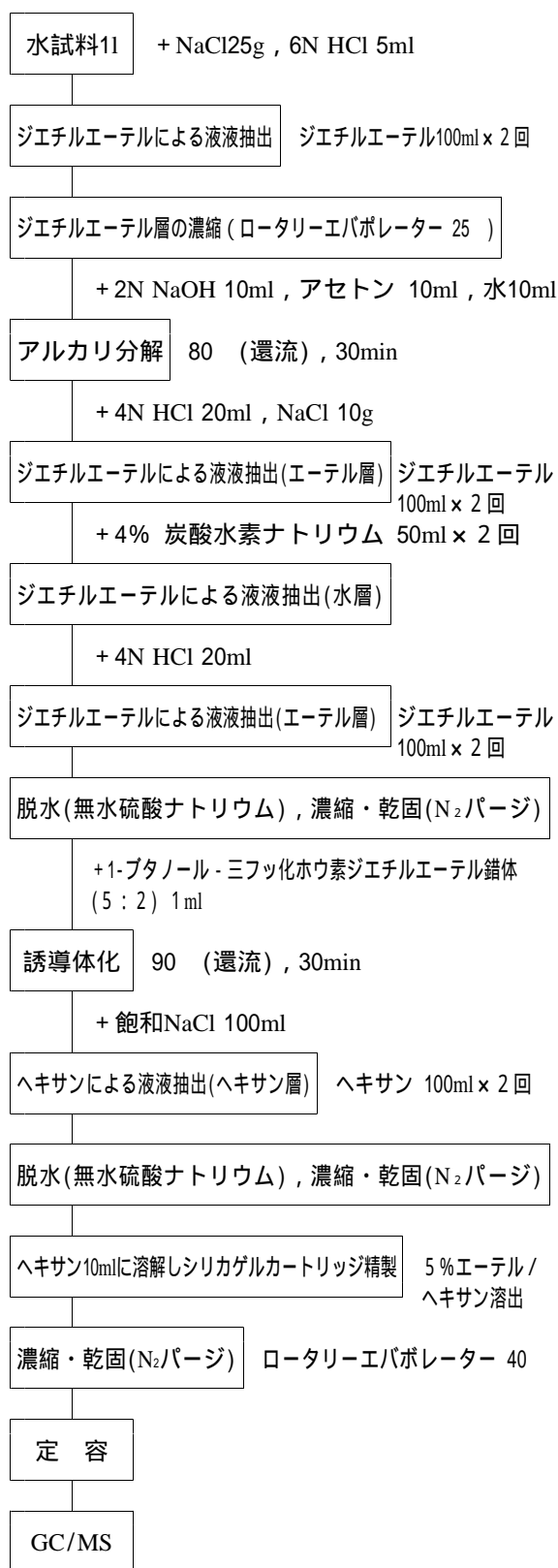


図2 フェノキシ酢酸系農薬分析フロー(水質)

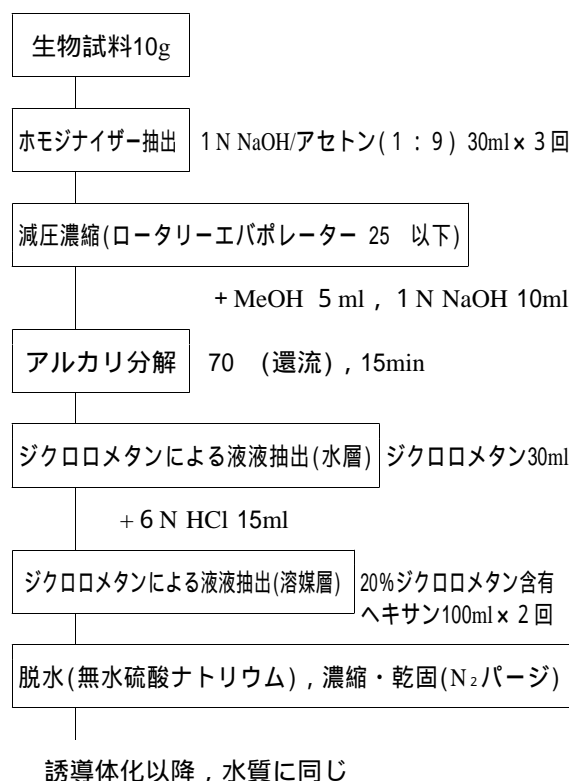


図3 フェノキシ酢酸系農薬分析フロー(生物)

(5) フェノキシ酢酸系農薬(2成分)一斉分析  
 水質については、農薬調査分析法の三フッ化ホウ素を触媒とするブチルエステル化、底質・土壌については暫定マニュアルのジアゾメタンによるメチル化、生物については農薬調査分析法の三フッ化ホウ素を触媒とするブチルエステル化を基本とし、両法の抽出方法等を組み合わせた。水質および生物の分析フローを図2、図3に示している。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

標準物質も誘導體化するため、水質については回収率を算出していないが、検量線が十分な直線範囲を持つ(濃度範囲0.05~0.2 μg/l)ことを確認している。

添加回収試験では、底質での回収率が2,4,5-T(6)で57.7%、2,4-D(7)で60.7%と低かったが、土壌、生物では良好な回収率が得られている。



(6) 有機塩素系農薬(26成分)一斉分析

暫定マニュアルの分析法を基本とした。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

ケルセンの底質・土壌、生物における回収率が高かった。その他の項目については、ややバラツキが認められるものの概ね良好な結果で、多成分分析として充分と思われる。

(7) アミトロール分析

暫定マニュアルの分析法を基本とし、フルオレスカミンによる蛍光誘導体化を行った。

アミトロール誘導体の安定性が極めて乏しく、分析精度に影響を及ぼすため、誘導体の安定性等について詳しく調べた。

暫定マニュアルでは、誘導体化後2時間から4時間で蛍光強度が極大になると記載されているが、室温では2時間以降蛍光強度が急

激に減少することがわかった。

このため、遮光の有無の影響をみる実験を行ったところ、遮光の有無では減衰程度に変化がないことがわかった。

アミトロール誘導体溶液は、反応終了後(20分, 2時間)直ちに冷蔵(5℃)することにより蛍光強度の減衰が抑えられ、8時間後でも85%の強度が保てることがわかった。図4に蛍光強度の経時変化を示す。

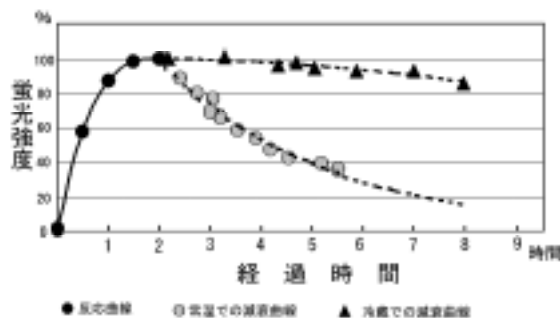


図4 アミトロール誘導体の蛍光強度時間変化

表5 分析条件(水質)

系列	分析装置	分析条件
揮発性有機化合物(3成分)一斉分析	PERKIN ELMER HSオートサンプラー GC: 島津 GC-17A MS: 島津 QP-5000 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-624(0.32mmID×60m, 1.8μm) 昇温条件: 40 (4min) 10 /min 200 (3min) キャリアガス: He(150kPa) 注入口温度: 150 インターフェース温度: 230 サンプル加温: 60 (30min)
農薬類多成分(13成分)一斉分析	GC: ヒューレットパッカードHP6890 MS: 日本電子JMS-AM50型 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-5MS(0.25mmID×30m, 0.25μm) 昇温条件: 50 (2min) 20 /min 100 10 /min 300 キャリアガス: He(1.0ml/min) 注入口温度: 250 インターフェース温度: 300 イオン源温度: 250 パルスドスプリットレス(1.8min)
プラスチック可塑剤(7成分)一斉分析	GC: ヒューレットパッカードHP6890 MS: 日本電子JMS-AM50型 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-5MS(0.25mmID×30m, 0.25μm) 昇温条件: 50 (2min) 20 /min 300 キャリアガス: He(1.0ml/min) 注入口温度: 250 インターフェース温度: 280 イオン源温度: 250 スプリットレス(1.5min)
フェノール類(6成分)一斉分析	GC: ヒューレットパッカードHP6890 MS: 日本電子JMS-AM50型 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-5MS(0.25mmID×30m, 0.25μm) 昇温条件: 60 (2min) 15 /min 280 (5min) キャリアガス: He(1.0ml/min) 注入口温度: 250 インターフェース温度: 280 イオン源温度: 250 パルスドスプリットレス(1.8min)
フェノキシ酢酸系農薬(2成分)一斉分析	GC: ヒューレットパッカードHP6890 MS: 日本電子JMS-AM50型 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-5MS(0.25mmID×30m, 0.25μm) 昇温条件: 80 (1min) 10 /min 150 5 /min 220 20 /min 280 (5min) キャリアガス: He(1.0ml/min) 注入口温度: 250 インターフェース温度: 280 イオン源温度: 250 パルスドスプリットレス(1.8min)
有機塩素系農薬多成分(26成分)一斉分析	GC: ヒューレットパッカードHP6890 MS: 日本電子JMS-AM50型 測定モード: SIM	カラム: J&W DB-5MS(0.25mmID×30m, 0.25μm) 昇温条件: 50 (2min) 10 /min 280 (5min) キャリアガス: He(1.0ml/min) 注入口温度: 250 インターフェース温度: 280 イオン源温度: 250 パルスドスプリットレス(1.8min)
アミトロール分析	LC: 日立 L-6000 Pump L-5025 Column Oven D-2500 Integrator 検出器: 日立 F-1150	カラム: Inertsil ODS-3V (4.6×250mm) 温度: 40 流速: 0.8ml/min 波長: Ex395nm Em480nm 溶離液: 9%酢酸水溶液: MeOH=10:9 INJ量: 20μl
ジエチルカーバメート系化合物(4成分)分析	LC: 日立 L-6000 Pump L-5025 Column Oven D-2500 Integrator 検出器: 日立 L-4250	カラム: Inertsil ODS-3V (4.6×250mm) 温度: 40 流速: 1.0ml/min 波長: 272nm 溶離液: 70%アセトニトリル INJ量: 50μl

なお、冷凍(-20℃)保存では、8日後でも90%以上の蛍光強度を有する。

このことより、アミトロールの分析には誘導体化後の速やかな冷却が必須であり、冷蔵により精度のよい分析が可能になるものと思われる。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

添加回収試験では、水質及び底質では、良好な回収率が得られている。

しかしながら、底質・土壌では分析操作に誘導体化後のろ過があり、目詰りのため時間が経過してしまうため、試料の性状によっては定量に問題があると思われる。

土壌及び生物については検討していない。

#### (8) ジエチルカーバメート系化合物(4成分)分析

農薬調査分析法を基本とし、ヨウ化メチルによるメチル化を行った。この方法では、マンネブ、マンゼブ、ジネブはエチレンビスジチオカルバミン酸メチルに、ジラムはジメチルジチオカルバミン酸メチルに収斂され、各物質を個別に定量することはできない。また、ジラムはチウラムのような農薬やゴム加硫剤と併せて分析される。このため、マンネブ、マンゼブ、ジラムについては、比較的純度の高い標準が入手可能なマンゼブで代表させている。

機器の検出限界算出では、全項目でCV値20%以下、検出限界は目標検出限界以下であった。

添加回収試験では、水質、底質及び生物で良好な回収率が得られている。土壌については検討していない。

## まとめ

プラスチック可塑剤(7成分)一斉分析については、今後とも検討を重ねる必要があると思われる

が、他の系列については、多成分同時分析として適用可能と思われる。

なお、揮発性有機化合物(3成分)一斉分析については、第60回日本公衆衛生学会で発表しており、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの水蒸気蒸留法と共に、香川県環境研究センター所報(2000)に詳しく報告している。

## 文献

- 1) 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画SPEED98 - (1998年5月 2000年11月版)(環境庁)
- 2) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (平成10年10月) 環境庁水質保全局水質管理課
- 3) 農薬等の環境残留実態調査分析法(平成12年1月) 環境庁水質保全局編
- 4) 第26回日本環境化学会講演会予稿集p1
- 5) 日本公衆衛生雑誌 第48巻・第10号 特別付録 平成13年10月(2001) 第60回日本公衆衛生学会総会抄録集p881(発表番号17-18)
- 6) 砂古口博文ほか、香川県環境研究センター所報 25, 32-37(2000)
- 7) 砂古口博文ほか、香川県環境研究センター所報 25, 29-31(2000)