

佐賀県内における外因性内分泌攪乱化学物質調査について

霧 淳嗣, 北川 信吉, 久野 伯英, 木原 幸喜, 古川 博輝

Tsuru Junji, Kitagawa Nobuyoshi, Hisano Hakuei, Kihara Kouki, Furukawa Hiroki

要旨

平成12年1月に県内7地点において、外因性内分泌攪乱化学物質の疑いのある物質のうち、アルキル環境水中に残留するアルキルフェノール類と農薬について調査をおこなった。この調査の結果、調査した全ての地点において全ての物質が検出下限値未満であった。

キーワード：外因性内分泌攪乱化学物質、アルキルフェノール、ビスフェノール-A、有機塩素系殺虫剤、トリアジン系除草剤、N-メチルカルバメート系殺虫剤、酸アミド系除草剤、有機リン系殺虫剤、ジニトロフェノール系除草剤、ピレスロイド系殺虫剤、固相抽出

はじめに

外因性内分泌攪乱化学物質いわゆる環境ホルモン等、極微量で環境を汚染する化学物質については、国の調査等によりその実態が明らかになりつつあり、注目されている。

平成11年度に、今後の対策検討のための基礎資料とするため、県内の主要河川及び湖沼について、内分泌攪乱化学物質の疑いのある物質について調査したので、その結果を報告する。

測定項目と測定方法

測定項目は、検出頻度の高いアルキルフェノール類及び県内で使用されている農薬のうち使用頻度が高く内分泌攪乱化学物質の疑いのある農薬について選定した。

1 アルキルフェノール類

(表 1)

測定項目	測定方法
ビスフェノールA	エチル誘導体化法(3成分一斉分析)
ノニルフェノール	
4-tert-オクチルフェノール	

(1) 測定方法

測定方法は外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境庁水質保全局水質管理課編。以下、暫定マニュアルと記載)のなかで、参考法として記載のあるエチル誘導体化法により、固相抽出後ジエチル硫酸でエチル化の後、GC

/MS-SIMで分析した。分析フローチャートについて、(図 1)に示す。

(2) 測定機器条件

ア GC/MS等条件

暫定マニュアル参考法に準じて測定した。

(ア) ガスクロマトグラフ部

- ・カラム：HP 5MS (ID 0.32mm×L30m, 膜厚 0.25 μm)
- ・昇温条件：60°C(1min) - 15°C/min. - 280°C(5min.)
- ・注入口温度：250°C
- ・注入法：スプリットレス法 (1.5分後パージ)
- ・キャリアガス：He 定流量モード (1.3mL/min.)
- ・インターフェース温度：230°C

(イ) MS部

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・イオン化電流：300 μA
- ・イオン源温度：250°C
- ・検出モード：SIM

イ 測定イオン

暫定マニュアル参考法に準じて測定した。定量イオン等と内部標準について(表 2)に示す。

(表 2)

化合物名	定量	確認	内部標準
4-tオクチルフェノール	163	135	アセチフェン-d10
ノニルフェノール	177	163	フェニルスルホン-d10
ビスフェノール-A	269	284	フルオランテン-d10

(3) 検量線

各対象物質の $10\mu\text{g/mL}$ の標準混合アセトン溶液(ノニルフェノールは $100\mu\text{g/mL}$)を $10\sim 50\mu\text{L}$ の範囲で段階的に 10mL 容器にとり、誘導体化を行い検量線用標準液とした。

これらのものの $2\mu\text{L}$ をGC/MSに注入し、標準物質と内部標準物質との濃度比とピーク面積比から検量線を作成した。代表的な検量線を(図 5)に示す。

(4) 検出限界

暫定マニュアルに記載された目標検出下限値は、 10ng/L (ノニルフェノールのみ 100ng/L)である。暫定マニュアルの下限値算出法に従い下限値を計算したところ、目標値を達成した。

2 農薬類

(表 3)

測定項目	測定方法
シマジン	固相ディスク抽出法 (多成分一斉分析)
アトラジン	
アラクロール	
トリフルラリン	
ケルセン	
エンドスルファン1	
エンドスルファン2	
マラチオン	
シペルメトリン	
ペルメトリン	
フェンバレレート	
カルバリル	溶媒抽出、ブチルエステル化法
2, 4-D	
ベノミル	溶媒抽出法

(1) 測定方法

農薬多成分一斉分析は、暫定マニュアルの多成分分析の項に記載のある固相抽出法によってディスク型固相を用いて抽出し、GC/MS-SIMで分析した。フローチャートを(図 2)に示す。

2, 4-Dについては農薬等の環境残留実態調査分析法(環境庁水質保全局編。以下、環境残留実態調査分析法と記載)により、溶媒抽出を行った後、加熱還流によるブチルエステル化の後、GC/MS-SIMで分析した。フローチャートを(図 3)に示す。

ベノミルについても環境残留実態調査分析法により、液液分配、酢酸エチルで液液抽出後に、HPLC-フォトダイオードアレイ検出器で分析した。(カルベンダジムとして分析し、ベノミルに換算。)フローチャートを(図 4)に示す。

(2) 測定機器条件

ア GC/MS等条件

(ア) 農薬類一斉分析

- a ガスクロマトグラフ部
 - ・ カラム: HP 5 MS (I.D. $0.32\text{mm} \times 30\text{m}$, 膜厚 $0.25\mu\text{m}$)
 - ・ 昇温条件: $60^\circ\text{C}(1\text{min.}) - 15^\circ\text{C}/\text{min.} - 280^\circ\text{C}(5\text{min.})$
 - ・ 注入口温度: 250°C
 - ・ 注入法: スプリットレス法 (1.5分後パーズ)
 - ・ キャリアガス: He 定流量モード ($1.3\text{mL}/\text{min.}$)
 - ・ インターフェース温度: 230°C
- b MS部
 - ・ イオン化法: EI
 - ・ イオン化電圧: 70eV
 - ・ イオン化電流: $300\mu\text{A}$
 - ・ イオン源温度: 250°C
 - ・ 検出モード: SIM
- c 測定イオン

暫定マニュアルに準じて測定した。定量イオン等と内部標準について(表 4)に示す。

(イ) 2, 4-D

- a ガスクロマトグラフ部
 - ・ カラム: HP 5 MS (I.D. $0.32\text{mm} \times 30\text{m}$, 膜厚 $0.25\mu\text{m}$)
 - ・ 昇温条件: $60^\circ\text{C}(1\text{min.}) - 15^\circ\text{C}/\text{min.} - 280^\circ\text{C}(5\text{min.})$
 - ・ 注入口温度: 250°C
 - ・ 注入法: スプリットレス法 (1.5分後パーズ)
 - ・ キャリアガス: He 定流量モード ($1.3\text{mL}/\text{min.}$)
 - ・ インターフェース温度: 230°C

- b MS部
- ・ イオン化法：E I
 - ・ イオン化電圧：70 e V
 - ・ イオン化電流：300 μ A
 - ・ イオン源温度：250°C
 - ・ 検出モード：S I M

(表 4)

化合物名	定量	確認	内部標準
シマジン	201	186	フェナンスレン d-10
アトラジン	200	215	〃
アラクロール	160	188	〃
トリフルラリン	306	335	〃
ケルセン	139	250	フルオランテン d -10
エンドスルファン1	195	241	〃
エンドスルファン2	195	241	〃
マラチオン	173	127	〃
シペルメトリン	163	181	ヘリレン -110
ペルメトリン	183	163	〃
フェンバレレート	125	167	〃
カルバリル	144	115	フェナンスレン d-10
2, 4-D	234	236	〃

(ウ) ベノミル

a HPLC条件

- ・ 分離管：YMC-Pack ProC18 I.D3mm \times 250mm
- ・ 移動相：0.01mol/L リン酸一カリウム：
メタノール(55:45)
- ・ 分離管温度：45°C
- ・ 流速：0.25mL/min.
- ・ 測定波長：285nm

(3) 検量線

ア 農薬多成分一斉分析

各対象物質の10 μ g/mLの標準混合アセトン溶液を10~100 μ Lの範囲で段階的に10mL容器にとり、検量線用標準液とした。これらのものの2 μ LをGC/MSに注入し、標準物質と内部標準物質との濃度比とピーク面積比から検量線を作成した。代表的な検量線を(図 6)に示す。

イ 2, 4-D

各対象物質の10 μ g/mLの標準混合アセトン溶液を10~100 μ Lの範囲で段階的に10mL容器にとり、検量線用標準液

とした。

これらのものの2 μ LをGC/MSに注入し、標準物質と内部標準物質との濃度比とピーク面積比から検量線を作成した。

ウ ベノミル

カルベンダジムの標準品をメタノールに溶解した500 μ g/mL溶液を、水：アセトニトリル(8：2)で希釈し0.01~0.2 μ g/mLの範囲で高速液体クロマトグラフ分析装置に注入し、標準物質と内部標準物質との濃度比とピーク面積比から検量線を作成した。

(4) 検出限界

ア 農薬多成分一斉分析

暫定マニュアルに記載された目標検出下限値は、50 ng/L(有機塩素系殺虫剤は25 ng/L)である。暫定マニュアルの下限値算出法に従い下限値を計算したところ、ほとんどの農薬で目標値を達成した。ケルセンについては、目標値を達成できなかった。

イ 2, 4-D

暫定マニュアルに記載された目標検出下限値は、25 ng/Lである。暫定マニュアルの下限値算出法に従い下限値を計算したところ、目標値を達成した。

ウ ベノミル

暫定マニュアルに記載された目標検出下限値は、100 ng/Lである。暫定マニュアルの下限値算出法に従い下限値を計算したところ、目標値を達成した。

調査結果

調査は、国の調査以外で主要河川について、利水点等7地点(6河川、1湖沼の環境基準点)を選定しておこなった。

調査結果及び検出下限値については、(表 5)のとおりであった

考察

検出下限については、暫定マニュアルにおいて目標検出下限値を達成することが要求されている。暫定マニュアルに記載の検出下限の算出法により、純水への添加回収試験を7回行って操作ブランクを確認し算出したところ、一部目標下限値を達成できない物質があったが、ほぼ目標を下回る下限

値を得ることができた。

今回の分析において、目標下限値を達成できなかった物質については、今後、達成できるよう問題点を検討していく必要がある。

暫定マニュアル等によれば、ケルセンについては、ガスクロマトグラフの注入口部で熱分解が起こることが記載されており、注入口部温度の検討、あるいはオンカラム注入を用いた低温での試料注入について検討していく必要があると考える。

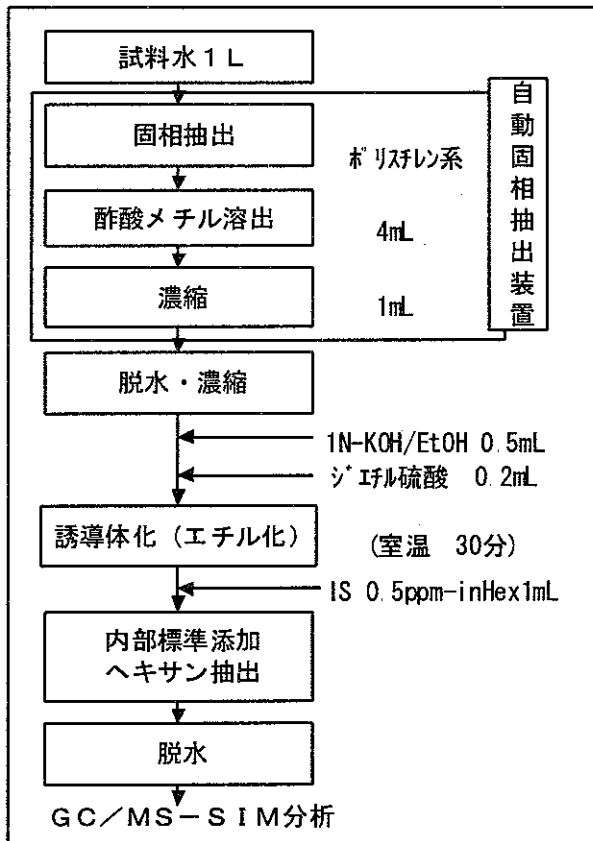
引用文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課編 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル
- 2) 環境庁水質保全局編 農薬等の環境残留実態調査分析法
- 3) 農薬残留分析法研究班編 最新 農薬の残留分析法 中央法規出版
- 4) 加藤誠哉 後藤真康編 残留農薬分析法 ソフトサイエンス社
- 5) 加藤誠哉 後藤真康編 増補 残留農薬分析法 ソフトサイエンス社

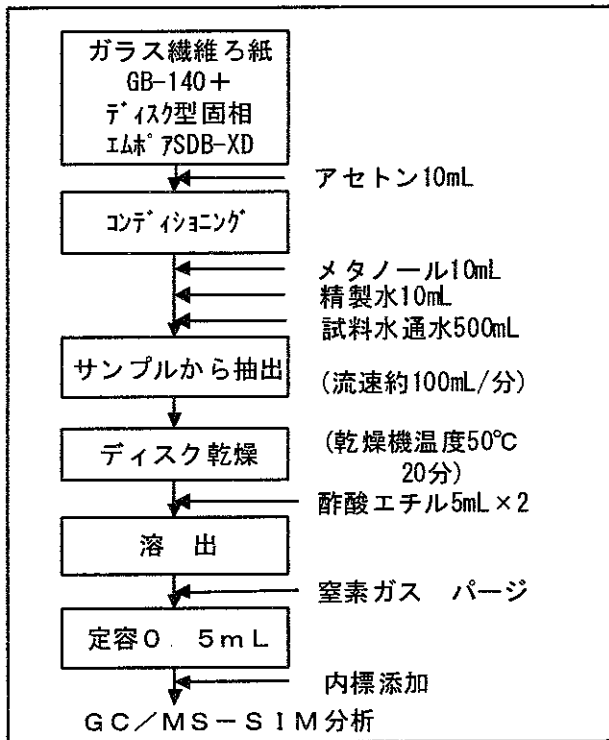
(表 5)

調査地点 調査対象物質	田手川	城原川	祇園川	牛津川	伊万里川	塩田川	北山ダム	検出 下限値
ビスフェノールA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	8
ノニルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88
4-tert-オクチルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7
シマジソ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22
アトラジン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	24
アラクロール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25
トリフルタリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	33
ケルセン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	41
エンドスルファン1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	18
エンドスルファン2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	29
マラチオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	22
シペルメトリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	38
ペルメトリン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	30
フェンバレート	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	45
カルバリル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9
2,4-D	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12
ペノミル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	100

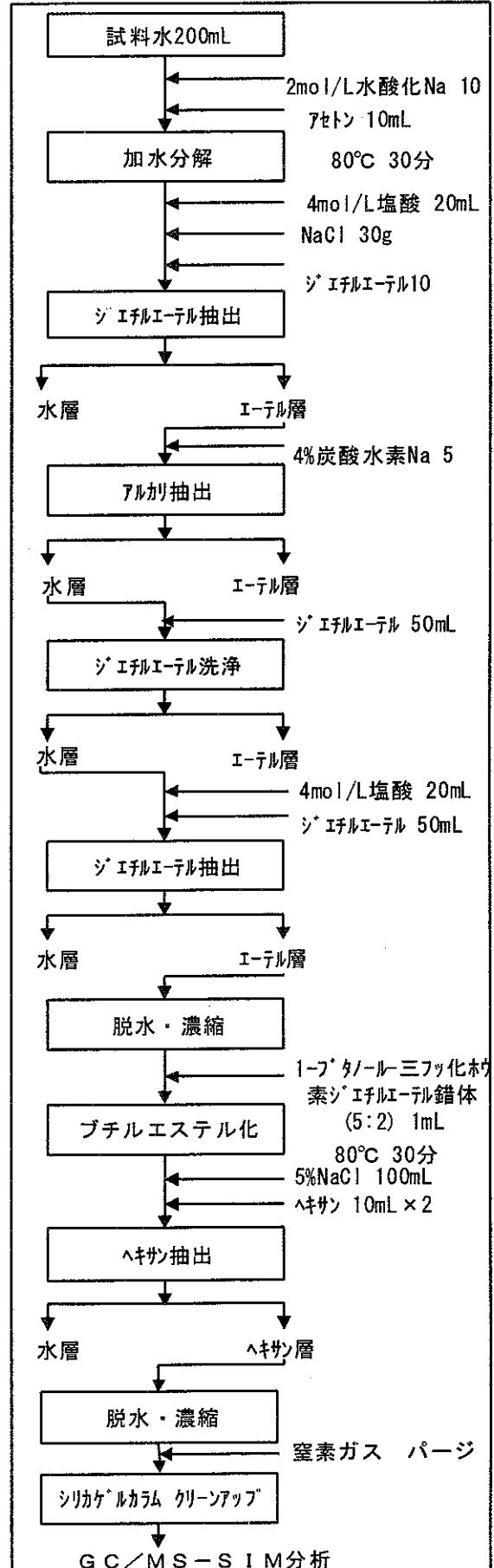
(図 1) アルキルフェノール類



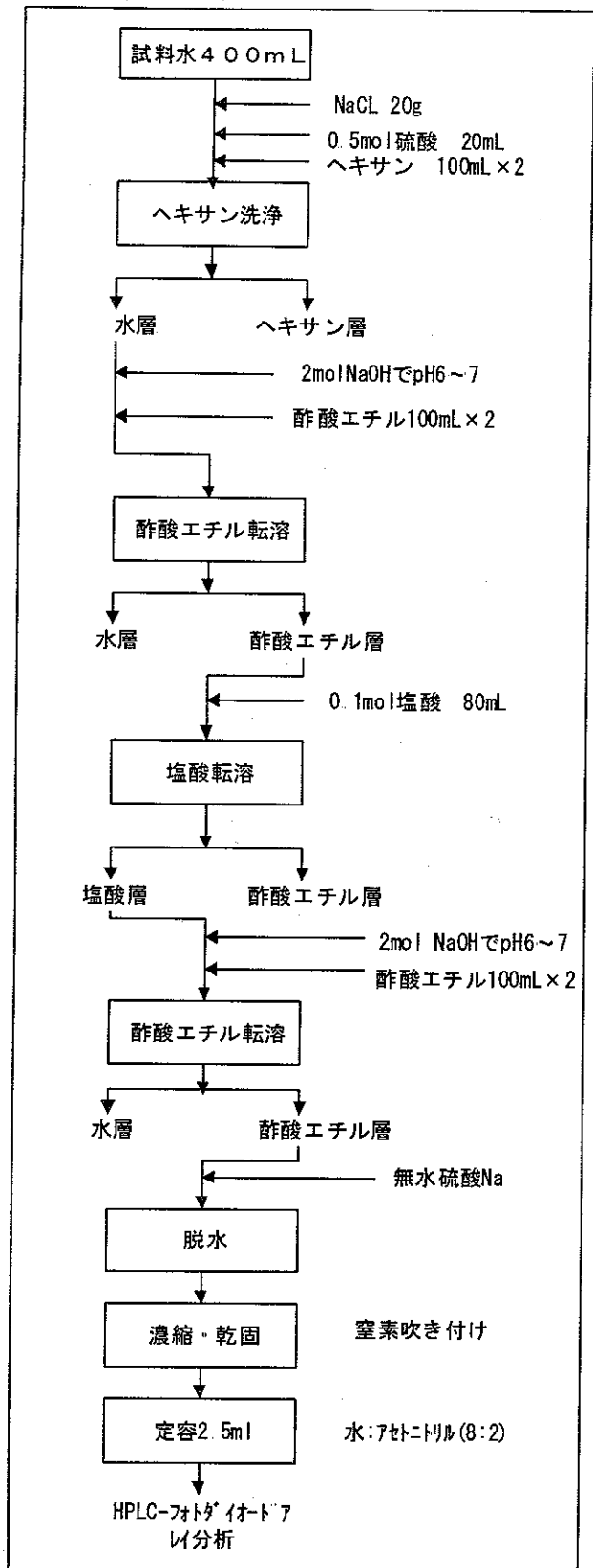
(図 2) 農薬多成分一斉分析



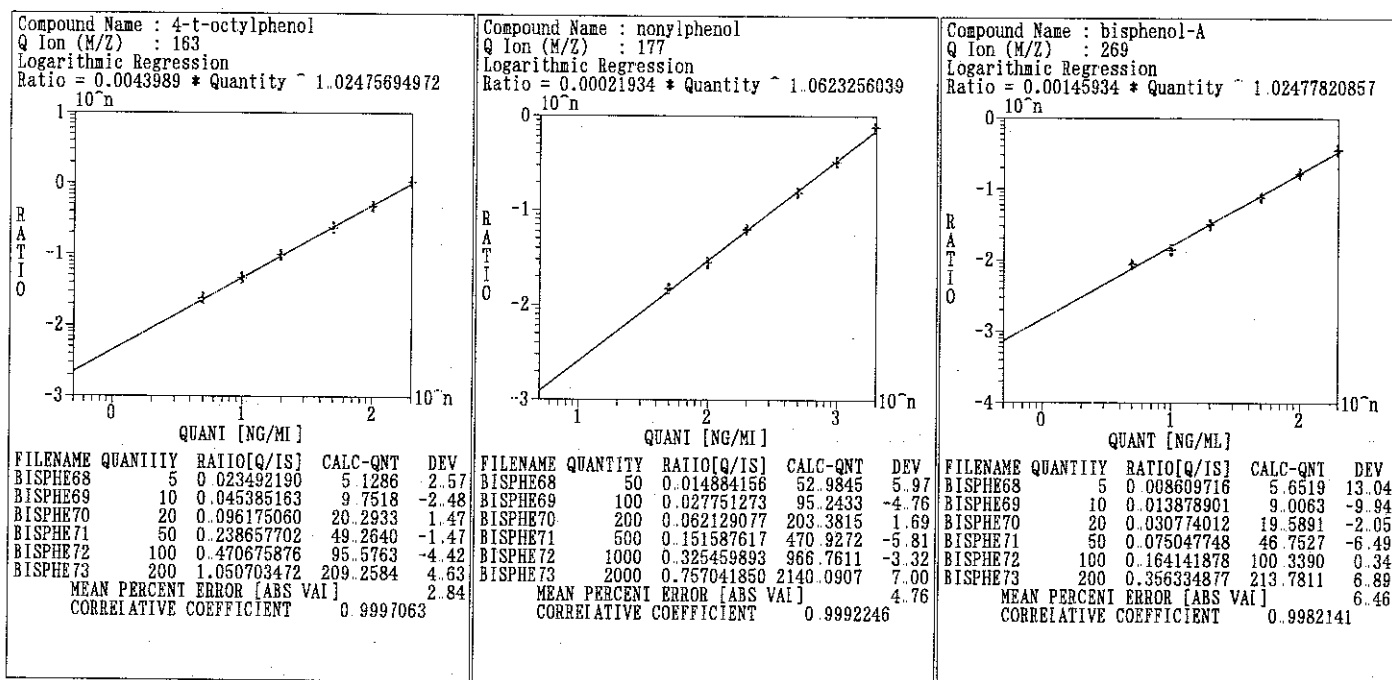
(図 3) 2, 4-D



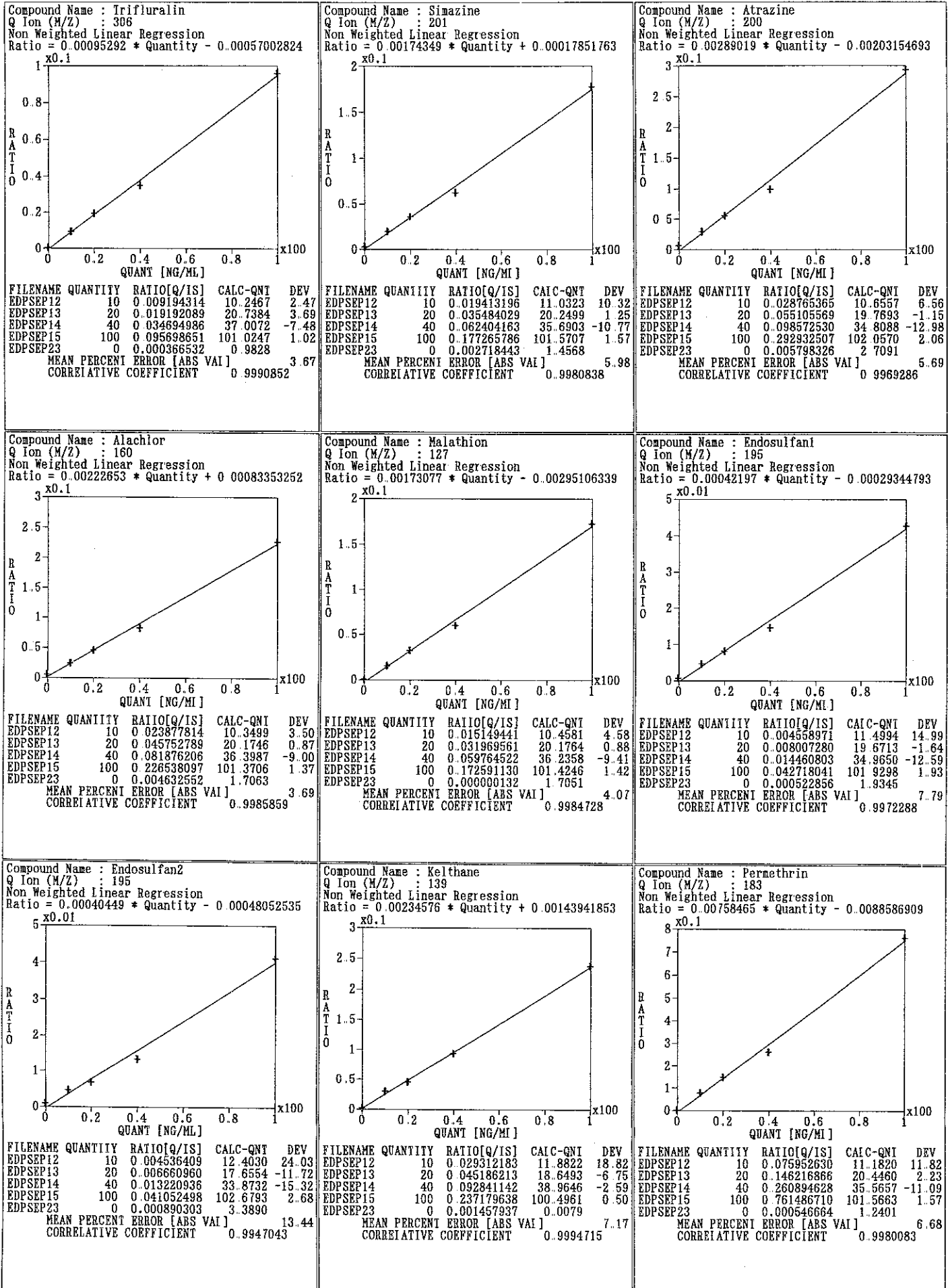
(図 4) ベノミル



(図 5) アルキルフェノール類検量線



(図 6) 農薬類検量線その1/2



(図 6) 農薬類検量線その2/2

