

表-4.1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

No.	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	ACJ8833	対象物質
80	フタル酸ジエチル	和光純薬	ACL9722	対象物質
81	フタル酸ジ-2-ブチル	和光純薬	ACK7231	対象物質
82	フタル酸-n-ブチルベンジル	関東化学	006G7206	対象物質
83	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	TPM7602	対象物質
84	フタル酸ジシクロヘキシル	東京化成	GG01	対象物質
85	フタル酸ジ-n-プロピル	東京化成	FIH01-GB	対象物質
86	フタル酸ジペンチル	GL	FIE01	対象物質
87	フタル酸ジヘキシル	林純薬	JII06025	対象物質
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	関東化学	011G7208	サロゲート物質
	フタル酸ジエチル-d4	関東化学	011G7201	サロゲート物質
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	関東化学	011G7209	サロゲート物質
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	関東化学	012G7203	サロゲート物質
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8	林純薬	JIK08467	サロゲート物質
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	和光純薬	YWP9928	サロゲート物質
	フタル酸ジ-n-プロピル-d4	林純薬	JJB00070	サロゲート物質
	フタル酸ジペンチル-d4	関東化学	010G7201	サロゲート物質
	フタル酸ジヘキシル-d4	林純薬	JIM10238	サロゲート物質
	アントラセン-d10	Aldrich	12709PZ	内部標準物質

4. 2 器具及び装置

- ・振盪機：TAITEC・SR-2W
- ・乾燥機：Yamato・Drying Oven DV61
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：島津製作所・QP5000
- ・ガラス器具：洗浄後 250℃で 2 時間乾燥させて、使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄する

5. 試験操作

5. 1 前処理法^{#1}

1L 分液ロートに試料水 1L 及びサロゲート物質各 250ng（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル処理は 100ng）を採り、十分混合する。この試料水にヘキサン 25mL を加え、60 分間振盪抽出^{#2}する。ヘキサン層を 10mL（アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル処理は全量）分取し、窒素ガスを吹き付けて 1mL まで濃縮して試験液とする。

注1：試料の前処理から GC/MS 測定までの行程を一連の操作で短時間（2 時間以内が理想）に行い、実験室に長時間放置しない。

注2：抽出操作は空気との接触を可能な限り少なくする。

5. 2 空試験液の調製

あらかじめヘキサン 100mL で 2 回洗浄した精製水を用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。また、水を用いないで試料と同じ操作を行い、得られた試験液を容器空試験液とする^{注3}。

注3：この容器空試験液から対象物質が検出された場合は、この値を差し引いて検出値とする。

5. 3 添加回収試験液の調製

任意の水質試料 1L に対象物質とサロゲート物質を添加し、十分混合した後、「前処理法」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

5. 4 標準液の調製

対象物質の標準品をそれぞれ 20mg 秤量し、アセトンで 20mL に定容して 1000mg/L 標準原液を調製する。これを適宜混合し、ヘキサンで希釈して所定の濃度の標準混合液を調製する。サロゲート物質の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（アトレン-d10）及び内部標準添加液（10mg/L）の調製も、対象物質と同様に行う。

注4：アセトン及びヘキサンは調製時に開封し、GC/MS 測定により、対象物質が検出されないことを確認する。対象物質が検出された場合は、最初から再調製する。

5. 5 測定

5. 5. 1 GC/MS 測定条件

(1) GC

- ・カラム：GL サイエンス社製キャピラリーカラム TC-1（30m×0.25mmI.D.、 $d_f=0.25\mu\text{m}$ ）
- ・カラム温度：50℃（3分）→20℃/分→200℃（1分）→5℃/分→220℃（1分）
→20℃/分→280℃（1分）
- ・注入口温度：250℃
- ・注入法：スプリットレス法
- ・キャリアガス：He

(2) MS

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70eV
- ・イオン源温度：280℃
- ・検出モード：SIM

(3) 定量イオン

対象物質及び内部標準物質の定量イオンと確認イオンを表-5.1 に示す。

表-5.1 対象物質とサロゲート物質及び内部標準物質の測定イオン

No.	化合物名	備考	測定イオン		
			定量用	確認用①	確認用②
6	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	149	167	
80	フタル酸ジエチル	対象物質	149	177	
81	フタル酸ジ-2-ブチル	対象物質	149	150	
82	フタル酸-n-ブチルベンジル	対象物質	149	206	
83	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	129	147	
84	フタル酸ジシクロヘキシル	対象物質	149	167	
85	フタル酸ジ-n-プロピル	対象物質	149	150	
86	フタル酸ジペンチル	対象物質	149	150	
87	フタル酸ジヘキシル	対象物質	149	150	
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジエチル-d4	サロゲート物質	153	181	
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	サロゲート物質	153	210	
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d8	サロゲート物質	137	155	
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジ-n-プロピル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸ジペンチル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸ジヘキシル-d4	サロゲート物質	153	154	
	アントラセン-d10	内部標準物質	188		

5. 5. 2 検量線

検量線は一連の測定ごとに作成する。標準混合液 1mL に内部標準添加液 5 μ L を加えてよく混合し、2 μ L を GC に注入する。各対象物質及びサロゲート物質と内部標準物

質とのピーク高さの比から各物質ごとの検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限値付近と予測される濃度レベルを含む5段階以上とする。

5. 5. 3 試料の測定

検量線作成後、測定用試験液、空試験液、容器空試験液及び添加回収試験液に内部標準添加液5 μ Lを加えてよく混合し、各2 μ LをGCに注入して測定を行う。

6. 同定、定量及び計算

6. 1 同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と ± 5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内の差で合致すれば、同一物質とみなす。

6. 2 定量

得られた各対象物質と内部標準物質とのピーク高さの比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量などから次式により試料中の対象物質及びサロゲート物質の濃度を計算する。

$$\text{水質試料中濃度 } (\mu\text{g/L}) = \frac{\text{検出量 (ng)} \times [\text{測定用試験液量 (mL)} / \text{GC 注入量 } (\mu\text{L})] \times [1 / \text{試料量 (L)}]}$$

参考文献

第24回 日本環境化学会講演会 資料集

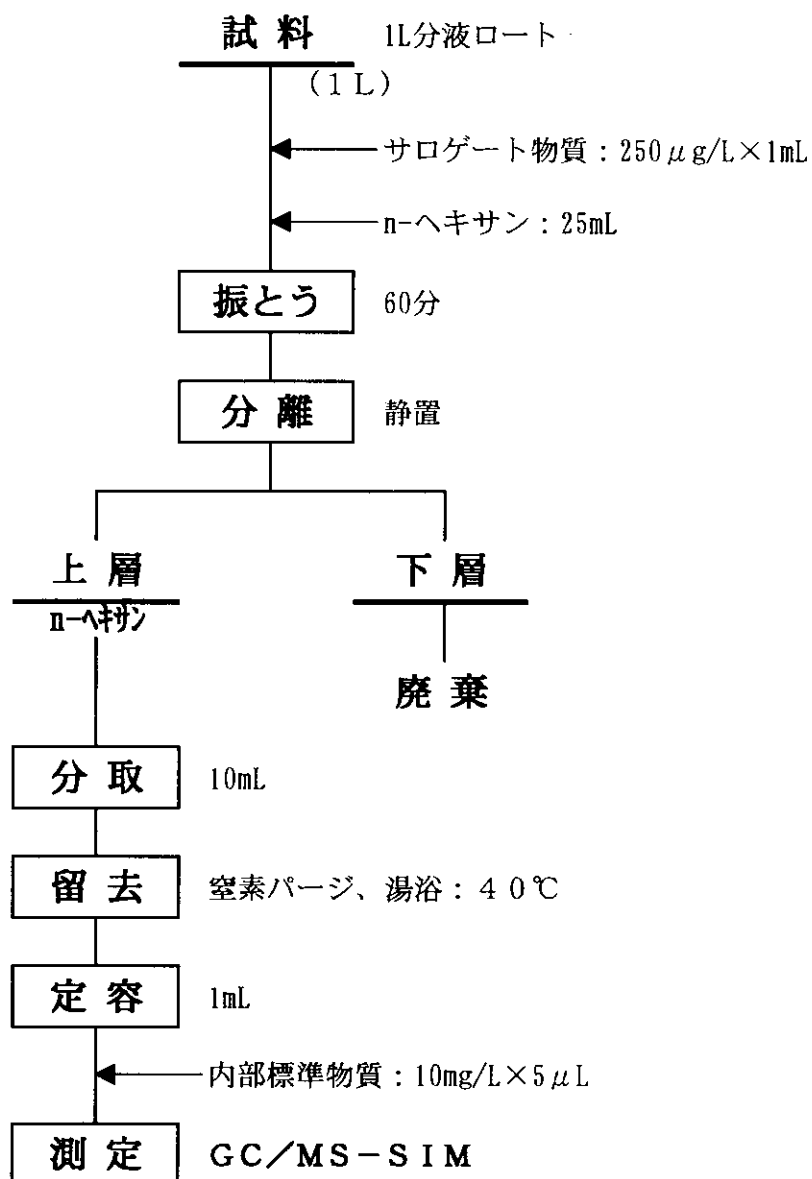
第26回 日本環境化学会講演会 予稿集

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）

「平成10年10月環境庁 水質保全局 水質管理課」

1. フタル酸エステル類等

- フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸-n-ブチルベンジル
- フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジペンチル
- フタル酸ジ-n-プロピル、フタル酸ジヘキシル



2. アルキルフェノール類等の分析法

1. 対象物質

ペンタクロロフェノール、ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノール、フェノール、4-エチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-オクチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、4-n-ノニルフェノール、2-ヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシビフェニル、4-ヒドロキシビフェニル

2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は 0.01 μg/L（ノニルフェノールのみ 0.1 μg/L）である。

3. 分析法概要

試料水に懸濁物質（SS）が多く認められるときは、ガラスファイバーフィルターでろ過し、SS はアセトンで抽出後濃縮して、ろ液に合わせて以下の操作を行う。溶媒抽出法は試料水（又はろ液）を酸性にしてジクロロメタンで抽出後、脱水・濃縮してトリメチルシリル化を行い、GC/MS-SIM で測定する。また、固相抽出法は試料水（又はろ液）を酸性にしてから固相カートリッジに通して、ジクロロメタンで溶出後、濃縮してトリメチルシリル化を行い、GC/MS-SIM で測定する。

4. 試薬・器具

4. 1 試薬

- ・対象物質：市販標準試薬（表 1 参照）
- ・サロゲート物質（2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-ブチルフェノール-d4、ビスフェノール A-d4）：市販標準試薬（表 1 参照）
- ・内部標準物質（ナフタレン-d8、アントラセン-d10、クリセン-d12、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14）：市販標準試薬（表 1 参照）
- ・ジクロロメタン、アセトン、ヘキサン、メタノール：和光純薬・残留農薬分析用（Grade1000）
- ・反応試薬 BSTFA（N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide）：和光純薬・ガスクロマトグラフ用（冷所保管）
- ・無水硫酸ナトリウム：関東化学・残留農薬分析用（700℃で4時間加熱後放冷してジクロロメタンで洗浄）
- ・塩酸：和光純薬・精密分析用
- ・固相カートリッジ（捕集用）：Waters 社製 PS-2

- ・固相カートリッジ（脱水用）：Waters 社製 Sep-Pak-Dry
- ・ガラスファイバーフィルター：ADVANTEC・GA100
- ・精製水：活性炭カートリッジ及びRO膜で処理したもの

表-4.1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

No.	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
74	ペンタクロロフェノール	和光純薬	ECH8109	対象物質
88	ビスフェノールA	関東化学	003G7201	対象物質
89	2,4-ジクロロフェノール	関東化学	101G7203	対象物質
90	フェノール	和光純薬	WTJ8043	対象物質
91	4-エチルフェノール	関東化学	007D2023	対象物質
92	2-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2259	対象物質
93	2-sec-ブチルフェノール	和光純薬	DLJ5725	対象物質
94	3-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2163	対象物質
95	4-tert-ブチルフェノール	和光純薬	RLL9893	対象物質
96	4-sec-ブチルフェノール	東京化成	FAY01	対象物質
97	4-オクチルフェノール	関東化学	005G7516	対象物質
98	4-tert-オクチルフェノール	和光純薬	ACK4415	対象物質
99	ノニルフェノール	東京化成	FEG 01-LD	対象物質
100	4-n-ノニルフェノール	Ridel-deHaën	70090	対象物質
101	2-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTR9026	対象物質
102	3-ヒドロキシビフェニル	東京化成	FIG01	対象物質
103	4-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTF0650	対象物質
	2,4-ジクロロフェノール-d3	CDN	B599P13	サロゲート物質
	4-tert-オクチルフェノール-d4	林純薬	JJF03145	サロゲート物質
	ビスフェノールA-d4	林純薬	JII06362	サロゲート物質
	ナフタレン-d8	Aldrich	14409CF	内部標準物質
	アントラセン-d10	Aldrich	12709PZ	内部標準物質
	クリセン-d12	関東化学	009G7208	内部標準物質
	フルオランテン-d10	関東化学	009G7209	内部標準物質
	p-ターフェニル-d14	Aldrich	06430AR	内部標準物質

4. 2 器具及び装置

- ・ロータリーエバポレーター：EYELA・NAJ-100T
- ・超音波洗浄機：iuchi・ULTRASONIC CLEANER VS-100
- ・振盪機：TAITEC・SR-2W

- ・乾燥機：Yamato Drying Oven DV61
- ・電気炉：ADVANTEC ELECTRIC MUFFLE FURNACES KM-280
- ・固相抽出機：Waters Sep-Pak Concentrator
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：島津製作所・QP5050A
- ・ガラス器具：洗浄後 250℃で 2 時間乾燥させ、使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄する

5. 試験操作

5. 1 前処理法

5. 1. 1 溶媒抽出

試料水 1L を 1M 塩酸^{注1}で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質 (2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-オクチルフェノール-d4、ビスフェノール A-d4) 50ng を加えて十分混合する。これにジクロロメタン 100mL を加え、10 分間振盪抽出する。この抽出を計 2 回行い、ジクロロメタン層を合わせる。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターと窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL まで濃縮し^{注2}、前処理液とする。

注 1：市販の塩酸の中には 4-tert-ブチルフェノールが含有しているものがあるので、確認する。

注 2：濃縮操作において、試験液は乾固させない。

5. 1. 2 固相抽出

試料水 1L を 1M 塩酸^{注1}で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質 (2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-オクチルフェノール-d4、ビスフェノール A-d4) 50ng を加えて十分混合する。試料水に懸濁物質 (SS) が多く認められるときは、抽出前にガラスファイバーフィルターで試料水をろ過する。SS はフィルターごと超音波洗浄機を使って少量のアセトンで数回抽出し、抽出液を合わせて 5mL 程度に減圧濃縮し、ろ液に加える。この試料水をあらかじめジクロロメタン、メタノール、精製水の順で洗浄及びコンディショニングしたカートリッジに流速 20mL/min で通水する。通水終了後、窒素ガスを吹き付けて余分な水を除去し、脱水しながら 8mL のジクロロメタンで 10mL 容積の試験管内に溶出させる。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL まで濃縮し^{注2}、前処理液とする。

5. 2 試験液の調製

各試料の前処理液にシリル化剤 BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) 100 μ L を加え、素早く栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 1 時間放置し、誘導化する。これをジクロロメタンで 1mL とし、試験液とする。

5. 3 空試験液の調製

5. 3. 1 溶媒抽出

あらかじめジクロロメタン 100mL で 2 回洗浄した精製水を用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

5. 3. 2 固相抽出

精製水を固相抽出と同じカートリッジに通水処理したものを用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試料液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。

5. 4 添加回収試験液の調製

任意の水質試料 1L に対象物質とサロゲート物質、各 0.1 μ g を添加し、十分混合した後、「前処理法」並びに「試験液の調製」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

5. 5 標準液の調製

対象物質の標準品をそれぞれ 20mg ずつ秤量し、アセトンで 20mL に定容して 1000mg/L 標準原液を調製する。これを適宜混合し、ジクロロメタンで希釈して所定の濃度の標準混合液を調製する。サロゲート物質（2,4-ジクロロフェニル-d3、4-tert-オクチルフェニル-d4、ビスフェノール A-d4）の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（ナフタレン-d8、アントラセン-d10、クリセン-d12、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14）及び内部標準添加液（10mg/L）の調製も、対象物質と同様に行う。

5. 6 測定

5. 6. 1 GC/MS 測定条件

(1) GC

- ・カラム：GL サイエンス社製キャピラリーカラ TC-1
(30m \times 0.25mm I.D.、 $d_f=0.25 \mu$ m)
- ・カラム温度：50 $^{\circ}$ C（3分） \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 280 $^{\circ}$ C（1分）
- ・注入口温度：250 $^{\circ}$ C
- ・注入法：スプリットレス法
- ・キャリアガス：He

(2) MS

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70eV
- ・イオン源温度：280℃
- ・検出モード：SIM

(3) 定量イオン

対象物質とサロゲート物質の TMS 体及び内部標準物質の定量イオンと確認イオンを表-5.1 に示す。

表-5.1 対象物質とサロゲート物質の TMS 体及び内部標準物質の測定イオン

No.	化合物名	備考	測定イオン		
			定量用	確認用①	確認用②
74	ペンタクロロフェノールのTMS体	対象物質	323	325	
88	ビスフェノールAのTMS体	対象物質	357	358	372
89	2,4-ジクロロフェノールのTMS体	対象物質	219	221	
90	フェノールのTMS体	対象物質	151	166	
91	4-エチルフェノールのTMS体	対象物質	179	194	
92	2-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
93	2-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	193	222	
94	3-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
95	4-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
96	4-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	193	194	
97	4-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	179	278	
98	4-tert-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	207	208	
99	ノニルフェノールのTMS体	対象物質	207,221		
100	4-n-ノニルフェノールのTMS体	対象物質	179	292	
101	2-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	211	227	
102	3-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	227	242	
103	4-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	242	227	
	2,4-ジクロロフェノール-d3のTMS体	サロゲート物質	222	224	
	4-tert-オクチルフェノール-d4のTMS体	サロゲート物質	212	211	
	ビスフェノールA-d4のTMS体	サロゲート物質	361	362	363
	ナフタレン-d8	内部標準物質	136		
	アントラセン-d10	内部標準物質	188		
	クリセン-d12	内部標準物質	240		
	フルオランテン-d10	内部標準物質	212		
	p-ターフェニル-d14	内部標準物質	244		

5. 6. 2 検量線

検量線は一連の測定ごとに作成する。標準混合液 1mL に窒素ガスを吹き付けて 0.5mL 程度に濃縮し、「試験液の調製」の誘導化に従って操作を行い、得られた試験液に内部標準添加液 5 μ L を加えてよく混合し、2 μ L を GC に注入する。各対象物質及びサロゲート物質のトリメチルシリル体と内部標準物質とのピーク高さ（面積）の比から各物質ごとの検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の

検出下限値付近と予測される濃度レベルを含む5段階以上とする。

5. 6. 3 試料の測定

検量線作成後、測定用試験液、空試験液及び添加回収試験液に内部標準添加液 5 μ L を加えてよく混合し、各 2 μ L を GC に注入して測定を行う。

6. 同定、定量及び計算

6. 1 同定

対象物質及びサロゲート物質のトリメチルシリル体の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と ± 5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内の差で合致すれば、同一物質とみなす。

6. 2 定量

得られた各対象物質及びサロゲート物質のトリメチルシリル体と内部標準物質とのピーク高さ（面積）の比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量などから次式により試料中の対象物質及びサロゲート物質の濃度を計算する。

$$\text{水質試料中濃度 } (\mu\text{g/L}) = \frac{\text{検出量 (ng)} \times [\text{測定用試験液量 (mL)} / \text{GC 注入量 } (\mu\text{L})]}{\text{試料量 (L)}}$$

参考文献

第 24 回 日本環境化学会講演会 資料集

第 26 回 日本環境化学会講演会 予稿集

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）

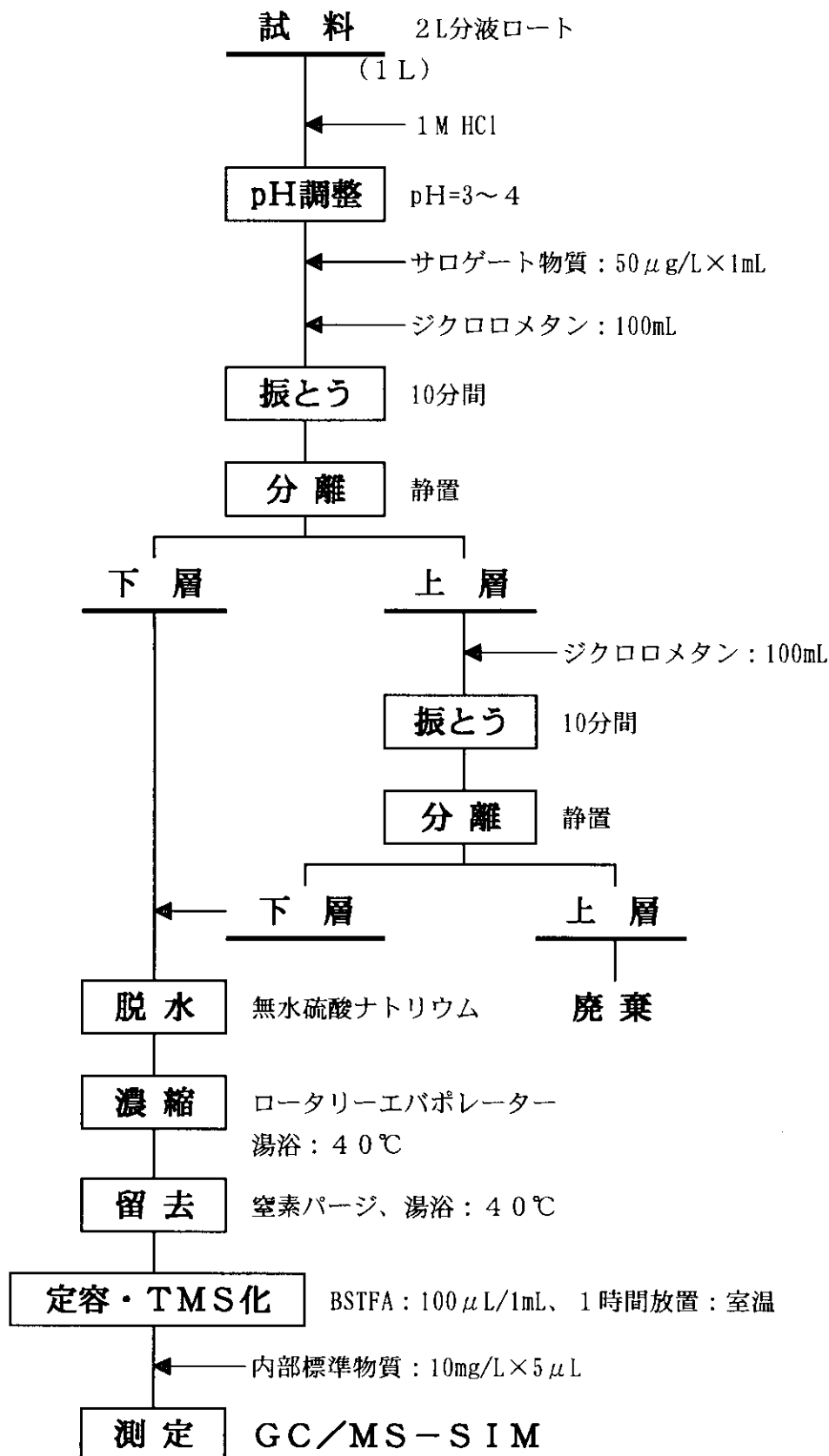
「平成 10 年 10 月環境庁 水質保全局 水質管理課」

分離分析のための誘導体化ハンドブック

「中村洋監訳：丸善株式会社」

2. アルキルフェノール類等 (溶媒抽出法)

フェノール、2,4-ジクロロフェノール、4-n-ノニルフェノール、4-オクチルフェノール
 4-tert-オクチルフェノール、ビスフェノールA、4-ヒドロキシビフェニル
 3-ヒドロキシビフェニル、2-ヒドロキシビフェニル、2-tert-ブチルフェノール
 2-sec-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール
 4-sec-ブチルフェノール、4-エチルフェノール、ペンタクロロフェノール、ノニルフェノール



分担研究報告書 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

分担研究者 高木博夫

「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」

国立環境研究所

高木 博夫

1. 日本国内における内分泌かく乱化学物質として疑われる農薬の使用実態

農薬の出荷量を用途別、県別農薬出荷量として農薬要覧より 1999 農薬年度から過去にさかのぼり調査した。内分泌かく乱化学物質として疑われる農薬は、「Environmental Endocrine Disruptors A Handbook of Property Data」および「内分泌かく乱作用が疑われる化学物質の生体影響 データ集」に記載されていた化学物質の中に 42 種が記載されていた。それらの内、国内では使用されない有機塩素系農薬および有機りん系農薬を除いた 22 種の農薬について国内での出荷があった。(表 1) 出荷量からみた主な農薬は、殺虫剤ではカルバリル(NAC)が 12 位、メソミルが 13 位、マラソン 17 位、クロルピリホス 19 位、ケルセン 27 位、ベンゾエピン 32 位の 6 種であった。殺虫殺菌剤ではベノミル 4 位の 1 種、殺菌剤ではマンゼブ 2 位、マンネブ 6 位、ジラム 14 位、ジネブ 30 位の 4 種、除草剤では、2,4-D 17 位、アコル 28 位、メトラクロール 32 位、アトラジン 33 位、シマジン 35 位の 5 種、合計 16 種であった。

2. 農薬の使用実態に基づくプライオリティー

内分泌かく乱作用の可能性を示唆する催奇形成、繁殖影響等の毒性試験に関するデータを 2 次情報から検索した。その結果は 69 種の農薬についてしか得られていなかった。これらのデータで催奇形成がある農薬は、上記ハンドブックにすべて記載されていた。

光・水に対する安定性、土壌中での運命、動物における運命などについても同程度の数データしかえら得ていない。

3. 農薬の酵母 Two-Hybrid System エストロゲンアッセイ

内分泌かく乱作用が疑われる農薬の中にアトラジン、シマジンのトリアジン系農薬が含まれていることから、トリアジン系農薬に注目しトリアジン系農薬 5 種(除草剤)および河川において検出された農薬(殺虫剤 10 種、殺菌剤 1 種、除草剤 5 種)の総計 21 種について酵母 Two-Hybrid System を用いてエストロゲン活性を調べた。(表 2) その中には Environmental Endocrine Disruptors A Handbook of Property Data に記載されている農薬のうちアトラジン、NAC、マラチオン、シマジンが含まれている。また、DDT およびメトキシクロルがポジティブコントロールとして含まれている。

Agonist としては、いずれの農薬にも S9 を加えた系、加えていない系の両者において、エストロゲン活性は見られなかった。Antagonist としては、プロモブチド、ディメピペレート、イソプロチオラン、プレチラクロール、メフェナセットおよびペンタクロロフェノールにおいて活性が見られた。ペンタクロロフェノールの場合、MICROTOX による毒性が見られていることから、さらに検討する必要がある。今回は、Antagonist については S9 を加えた系を行っていないが、S9 による代謝物質が活性を示す可能性ものこされている。

参考文献

書籍名： Environmental Endocrine Disruptors A Handbook of Property Data

著者： LAWRENCE H. KEITH, PhD

出版社： JOHN WILEY & SONS, INC.

Copyright 1997 ISBN 0-471-19126-4 (alk, paper), ISBN 0471-24114-8 (set:alk, paper)

書籍名： 内分泌かく乱作用が疑われる化学物質の生体影響 データ集

編集、発行：東京都立衛生研究所 毒性部病理研究科

表1 内分泌攪乱が疑われる農薬の総出荷量

No.	農薬名	原体名	使用区分	使用区分における順位	出荷量総計(農薬年度 t又はKI)								出典
					1999	1998	1997	1996	1995	1994	1993	1992	
1	Alachlor	アラクロール	除草	28	79.2	83.2	168.9	173.9	92.1	99.0	215.6	234.4	1
2	Aldicarb												1
3	Aldrin	アルドリン	農薬外										1
4	Allethrin	アレスリン	殺虫	112	0.8	0.9	0.8	0.6	0.7	0.7	0.9	0.9	1
5	Amitrole												1
6	Atrazine	アトラジン	除草	33	71.6	79.4	73.8	96.6	129.7	115.9	121.9	126.4	1
7	Benomyl	ベノミル	殺虫殺菌	4	176.1	190.1	195.7	192.1	212.6	221.0	232.5	263.8	1
8	Beta-BHC												1
9	Carbaryl	NAC	殺虫、植物	12	256.0	270.6	415.0	424.1	458.6	514.9	559.9	577.3	1
10	Chlordane												1
11	Chlorpyrifos	クロルピリホス	殺虫	19	145.7	133.9	129.4	146.4	129.3	128.2	111.5	115.3	1
12	Cypermethrin	シベルメトリン	殺虫	83	8.3	8.7	10.6	8.3	6.9	7.6	10.6	8.7	1
13	2,4-D	2,4-PA	除草	17	159.5	151.3	123.2	112.4	147.6	137.0	163.1	161.6	1
14	DDD												1
15	DDE												1
16	DDT												1
17	1,2-Dibromo-3-chloropropane												1
18	Dicofol	ケルセン	殺虫	27	98.8	92.7	81.3	76.3	68.2	49.7	53.3	60.5	1
19	Dieldrin	デルドリン	農薬外										1
20	Endosulfan	ベンゾエピン	殺虫	32	61.3	77.3	100.8	113.7	115.1	128.9	157.4	156.4	1
21	Endrin												1
22	Esfenvalerat												2
23	Fenvalerate	フェンバレレート	殺虫	51	25.3	28.3	31.2	35.6	34.0	35.5	41.9	44.5	2
24	Heptachlor	ヘプタクロール	農薬外										1
25	Heptachlor epoxide	ヘプタクロールエポキシ	農薬外										1
26	Kepon												2
27	Lindane												1
28	Malathion	マラソン	殺虫	17	182.9	188.4	204.2	207.8	232.6	238.1	265.2	295.1	1
29	Mancozeb	マンゼブ	殺菌	23	3029.5	4143.1	3259.7	3137.1	3065.3	2975.6	3051.9	2838.8	1
30	Maneb	マンネブ	殺菌	6	766.1	830.3	799.0	913.8	1147.0	1243.1	1238.8	1310.8	1
31	Methomyl	メソミル	殺虫	13	249.3	288.5	317.6	344.5	303.5	339.9	375.7	382.5	1
32	Methoxychlor	メトキシクロル	農薬外										1
33	Metiram												1
34	Metolachlor	メトラクロール	除草	32	72.6	65.9	65.1	57.1	65.9	58.0	62.9	61.9	1
35	Metribuzin	メトリブジン	除草	65	18.1	19.1	15.9	17.7	16.3	17.1	16.9	16.5	1
36	Mirex												1
37	Nitrofen	NIP	農薬外										1
38	Parathion												1
39	Pentachlorophenol		農薬外										2
40	Pentachloronitrobenzene												1
41	Permethrin	ペルメトリン	殺虫	67	15.7	17.1	19.0	18.7	17.5	18.0	20.9	20.9	2
42	Simazine	シマジン	除草	35	70.5	82.6	83.4	114.8	180.2	205.7	225.1	237.0	1
43	Toxaphene												2
44	2,4,5-T												1
45	trifluraline	トリフルラリン	除草	16	198.9	206.0	208.8	199.5	206.5	226.5	246.7	273.2	1
46	vinclozolin	ビンクロゾリン	殺菌				4.7	49.1	46.3	44.3	47.6	49.8	1
47	zineb	ジネブ	殺菌	30	146.2	160.1	154.9	146.2	156.9	607.3	366.4	433.3	1
48	ziram	ジラム	殺菌	14	320.5	356.8	343.8	324.2	321.9	361.3	354.6	339.0	1

* 使用区分が空白の農薬は国内で登録されていない。

出典：1)Environmental Endocrine Disruptors A Handbook of Property Data

表2 農薬の酵母Two-Hybrid System によるエストロゲンアッセイ

	化学名	Agonist(ECx10;nM)		RBA*	Antagonist(nM)		Remarks
		-S9	+S9	E2/Test C	EC50	Microtox (IC50)	
1	Atrazine	-	-	-	-	-	Herbicide
2	Bromobutide	-	-	-	24,000	-	Herbicide
3	Carbaryl NAC	-	-	-	-	16,700	Insecticide
4	Carbofuran	-	-	-	-	100,000	Insecticide
5	Cyanazin	-	-	-	-	-	Herbicide
6	Diazinon	-	-	-	-	-	Insecticide
7	Dimepiperate	-	-	-	31,800	-	Herbicide
8	Esprocarb	-	-	-	-	-	Herbicide
9	Fenitrothion MEP	-	-	-	-	-	Insecticide
10	Fenobcarb BPMC	-	-	-	-	-	Insecticide
11	Isoprothiolane	-	-	-	94,000	-	Fungicide
12	Isoxathion	-	-	-	-	-	Insecticide
13	Malaoxon	-	-	-	-	82,000	Insecticide
14	Malathion	-	-	-	-	-	Insecticide
15	Mefenacet	-	-	-	42,000	-	Herbicide
16	Pentachlorophenol	-	-	-	364	3,100	Insecticide
17	Pretilachlor	-	-	-	41,000	-	Herbicide
18	Propazin	-	-	-	-	-	Herbicide
19	Propoxur PHC	-	-	-	-	-	Insecticide
20	Simazine	-	-	-	-	-	Herbicide
21	Symetryne	-	-	-	-	35,000	Herbicide
P.C.	β -Estradiol	0.14	-	1	N.T.	-	Steroid
P.C.	Bisphenol A	3,500	5,200	4.0×10^{-5}	N.T.	-	Material
P.C.	p-Nonylphenol	550	-	2.5×10^{-4}	N.T.	-	Surfactant
P.C.	p-t-Octylphenol	200	-	7.0×10^{-4}	N.T.	-	Surfactant
P.C.	Methoxychlor	-	3,000	4.7×10^{-5}	-	-	Insecticide
P.C.	4-Hydroxy-tamoxifen	-	-	-	2,400	-	Medicine
P.C.	o,p-DDT acs	3,700	2,400	5.8×10^{-5}	-	-	Insecticide

*RBA; Relative Binding Affinities, RBA was calculated as the ratio between the binding affinity (ECx10) of 17β -estradiol and the binding affinity of the test compound.

分担研究報告書 3

資機材からの溶出特性の調査

分担研究者 大原憲司

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。