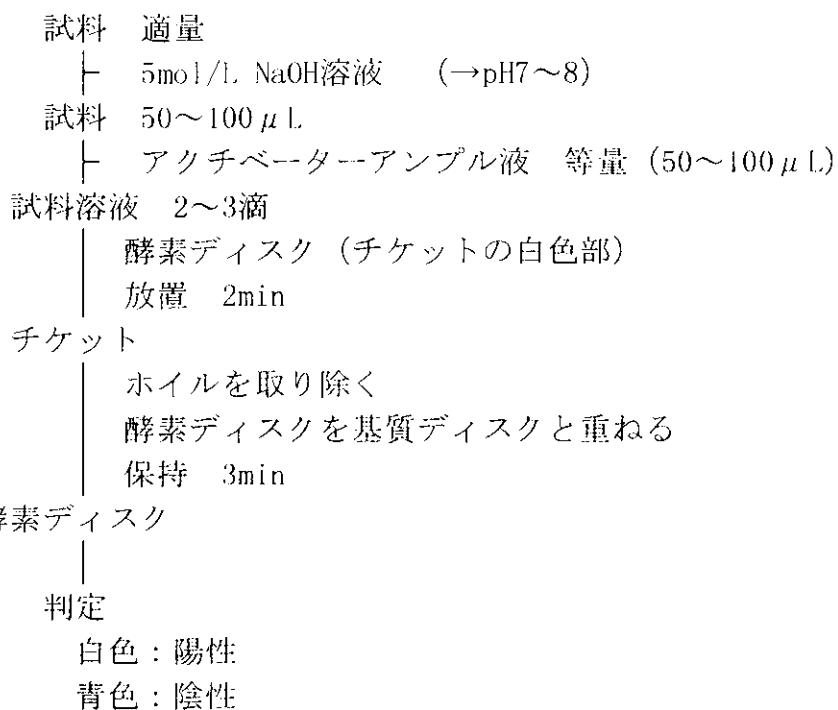
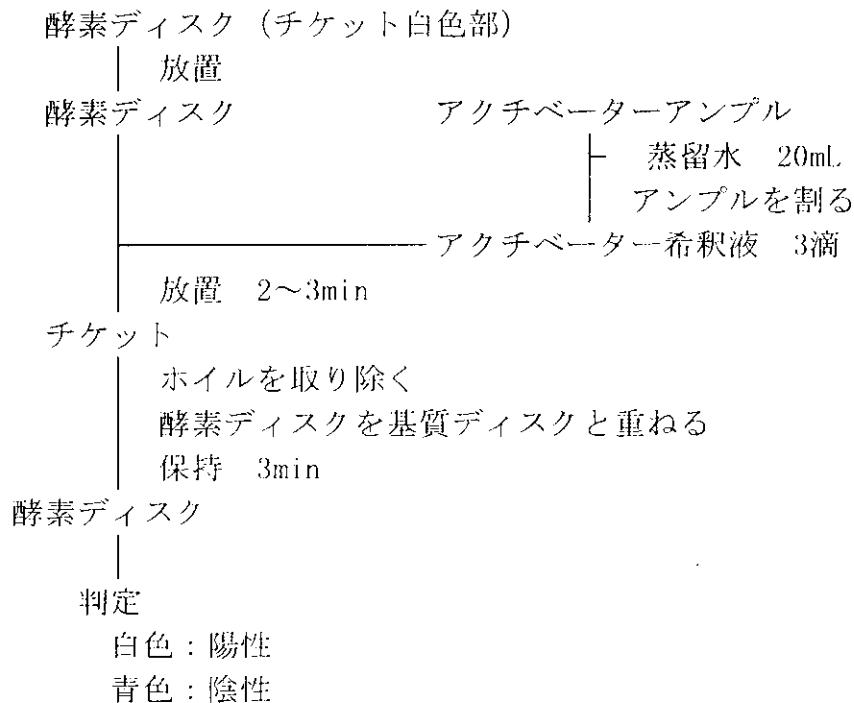


c. ジュース類



d. 大気等



B. 主な農薬の検出限界

商 品 名	販 売	農薬の種類	検出対象農薬	検出限界 (ppm)
AT-10	チップ/アソマックス	有機リン系	E P N	0.2
			クロルピリホス	0.7
			クロルピリホスマチル	1.0
			ジクロルボス	3.0
			ダイアジノン	2.0
			フェニトロチオン	1.5
			ホスメット	1.0
			マラチオン	2.0
	カバメト系	イソプロカルブ		2.0
		オキサミル		1.0
		カルバリル		7.0
		プロポキスル		1.0
		メソミル		1.0
カバメト系薬剤スクリーニングキット	SCETI	有機リン系	E P N	0.7
			クロルピリホス	0.2
			クロルピリホスマチル	0.3
			ジクロルボス	3.0
			ダイアジノン	20
			フェニトロチオン	8.0
			ホスメット	1.0
			マラチオン	0.5
	カバメト系	イソプロカルブ		3.0
		カルバリル		1.0
		メチオカルブ		1.0
		メソミル		6.0
		オキサミル		0.5
		プロポキスル		>50
		チオベンカルブ		30

I-1. 有機リン系農薬(organophosphorus pesticide)

1. 化学的性状

5価のリンを中心に、OまたはSを介した2個の低級アルキル基とアリルまたはアルキル基及び2重結合を持つOまたはSが結合したリン酸あるいはホスホン酸のエステルまたは酸アミドで、主に殺虫剤として利用される。

E PN, クロルピリホス, ジクロルボス, ジメトエート, ダイアジノン, フェニトロチオン, マラチオンなど多くの種類がある。

2. 中毒症状

中枢神経症状：頭痛，筋線維性攣縮，痙攣，縮瞳，視力減退。

消化器症状：嘔吐，下痢，腹痛。

循環器症状：徐脈。

呼吸器症状：ラ音，気道分泌過多，換気量低下。

3. 中毒事例（中毒研究 Vol. 6, No. 3, 329 (1993)）

3-1. 4歳の女児

25%の可溶性パラチオンパウダーで急性暴露を受けて昏睡症状を呈したが、アトロピンとプラリドキシムクロリドの処置で回復した。

3-2. 33歳男性

10日間の果樹園での作業後、著名な有機リン中毒が起こった。アトロピンとPAMの投与で急性の徴候は治まったが、後遺症である精神神経症状は治癒しなかった。

4. 分析法

4-1. 定性試験

薄層クロマトグラフィー(TLC)による試験。

4-2. 定性・定量試験

ガスクロマトグラフィー(GC)による一斉分析。

4-2-1. 試料の前処理

(1) 液体試料

試料に10%となるように塩化ナトリウムを加え、2倍量の酢酸エチルで1分間振とう抽出し、酢酸エチル層を分取した後、酢酸エチルを加え、2.5倍に希釈して試料液を得る。

(2) 固体試料

試料に2.5倍量の無水硫酸ナトリウム及び5倍量の酢酸エチルを加え、1分間磨碎抽出する。遠心分離あるいは吸引ろ過して試料液を得る。

4-2-2. 測定方法

試料液をGC-FPD及びGC-MS(SIM)に注入する。

4-2-3. 判定

GC-FPD及びGC-MSのいずれのクロマトグラム上にも、既知の標準品から得られた保持時間と同じ保持時間にピークがあれば、当該の有機リン系農薬が存在する。

A. 薄層クロマトグラフィーによる定性試験

A-1. TLCプレート

a. シリカゲル

展開溶媒

n-ヘキサン・アセトン (3 : 1)

検出法

- ① 紫外線照射
- ② 4-p-ニトロベンジルピリジン・テトラエチレンペニタミン試薬
- ③ 塩化パラジウム試薬
- ④ o-トリジン試薬

農薬の確認

- ① 紫外部吸収または蛍光スポットの出現.

- ② 有機リン系農薬の確認.

確認限界 : 0.1~1 μ g

- ③ 分子内硫黄原子の存在をみる.

- ④ 分子内塩素原子の存在をみる.

b. ODS化学修飾型シリカゲル

展開溶媒

メタノール・水 (7 : 3)

検出法

- ① 紫外線照射
- ② 4-p-ニトロベンジルピリジン・テトラエチレンペニタミン試薬
- ③ 塩化パラジウム試薬
- ④ o-トリジン試薬

農薬の確認

- ① 紫外部吸収または蛍光スポットの出現.

- ② 有機リン系農薬の確認.

確認限界 : 0.1~1 μ g

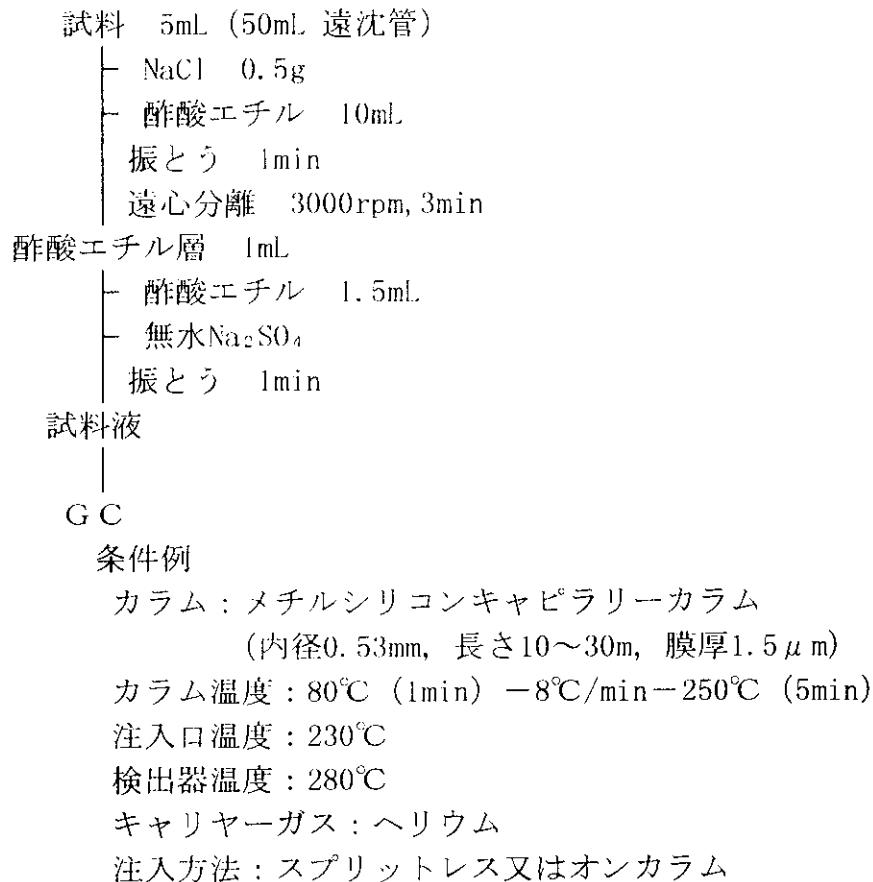
- ③ 分子内硫黄原子の存在をみる.

- ④ 分子内塩素原子の存在をみる.

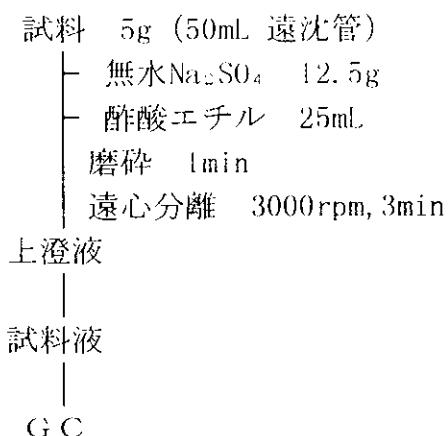
B. 簡易G C分析

B-1. 操作方法

a. 液体試料



b. 固体試料



B-2. 検出可能な有機リン系農薬の例

農 薬 名 一般名	主な別名	分類	毒 性		用途	検出限界 ³⁾ (ppm)
			LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重)	ADI ²⁾ (mg/kg体重/日)		
EPN		毒物	33-42(♂) 14(♀)	0.0023	殺虫剤	0.2
アセフェート	オルトラン	普 ⁴⁾	945(♂) 866(♀)	0.03	殺虫剤	0.2
イソフエンホス	アミドチット	毒物	20	0.0005	殺虫剤	0.1
エテノフィエンホス	EDDP, ヒノサシン	劇物	100-250	0.0025	殺菌剤	0.4
エトブロホス	モーキャップ		62	0.00025	殺虫剤	0.1
エトリムホス	エカメット		1800(♂)	0.003	殺虫剤	0.2
キナルホス	エカラックス	劇物	62-137	0.00011	殺虫剤	0.2
クロルヒリホス	タズースハサン, Lorsban	劇物	163(♂) 135(♀)	0.01	殺虫剤	0.2
クロルフェンヒシンホス	CVP, ヒニフェート	劇物	10-39	0.0015	殺虫剤	0.4
ジクロルホス	DDVP, ネオカリン, テス、ホスピット	劇物	50	0.0033	殺虫剤	0.2
ジメチルヒシンホス(E, Z)	ランガード	劇物	200(♂) 220(♀)	0.004	殺虫剤	0.8
ジメトエート	Cygon	劇物	291-325	0.02	殺虫剤	0.4
ダイヤシノン	Kayazinon	劇物	300-400	0.002	殺虫剤	0.2
チオメトン	エカチン	劇物	120-130	0.0011	殺虫剤	0.2
トリクロロホン	DEP, テイブテレックス	劇物	560(♂) 630(♀)	0.01	殺虫剤	0.1
トルクロホスマチル	グランサー, リゾレックス	普	5000	0.064	殺菌剤	0.4
ハミドチオン	キルバール	劇物	64-105	0.008	殺虫剤	0.4
ヒラクロホス	ホルテシ		237	0.001	殺虫剤	1
ヒリミホスマチル	アクテリック	普	2050	0.025	殺虫剤	0.2
フェニトロチオン	MEP, スミチオン	普	570-800	0.005	殺虫剤	0.2
フェンチオン	MPP, ハイドリット	劇物	190-315(♂) 245-615(♀)	0.0005	殺虫剤	0.2
フェントエート	PAP, エルサン	劇物	300-400	0.0015	殺虫剤	0.2
フタミホス	タフラー, クレマート	普	1070(♂) 845(♀)	0.005	除草剤	0.2
フロチオホス	トクチオン	普	1730(♂) 1800(♀)	0.0015	殺虫剤	0.2
ホサロン	ルビトックス	劇物	120-170	0.006	殺虫剤	0.4
ホスチアセート	ネマトリン	劇物	73(♂) 57(♀)	0.001	殺虫剤	0.4
マラチオン	マラソン	普	2800	0.02	殺虫剤	0.2

1) 経口(ラット).

2) 食品衛生調査会による.

3) 試料中濃度.

4) 普通物.

C. 酵素免疫測定法（ELISA法）キットによる試験

C-1. 農薬の抽出

a. 液体試料

(1) 上水・排水

試料
| pHの確認 (6~8)
試料溶液

(2) ジュース類

試料 0.2mL
|- リン酸緩衝生理食塩水 (\rightarrow 20mL)
| 混和
| ろ過
ろ液
| pHの確認 (6~8)
試料溶液

b. 固体試料

細切試料 2g
|- 10% メタノール溶液 20mL
| 磨碎 3min
抽出液 1mL
|- リン酸緩衝生理食塩水 10mL
| 混和
| ろ過
ろ液
| pHの確認 (6~8)
試料溶液

C-2. キットの操作方法

a. チューブ式キット

試料溶液 160 μ L

キット試験管に分取

- 酵素複合体液 4滴
混合
放置 5° 10min

- 蒸留水 (洗浄: 4~10回)
水切り

- 酵素気質液 4滴
- 発色液 4滴
混合

比色 (定性)

- 反応停止液 1滴
- 蒸留水 0.5mL
混合

吸光度測定 (450nm)

b. プレート式キット

試料溶液 80 μ L

キットウェルに分取

- 酵素複合体液 2滴
混合
フィルムでカバー
静置 1hr

- 蒸留水 (洗浄: 4~10回)
水切り

- 酵素気質液 2滴
- 発色液 2滴
混合
フィルムでカバー
静置 30min

比色 (定性)

- 反応停止液 1滴
混合

吸光度測定 (450nm)

c. 検量線の作成

次式に従って% B_{∞} を算出する。

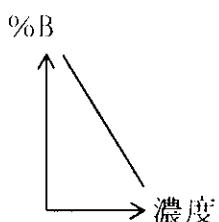
$$\%B = \frac{\text{標準液または試料溶液の吸光度}}{\text{空試験またはネガティブコントロールの吸光度}} \times 100$$

片対数グラフを用いて

縦軸: %B

横軸: 濃度 (対数)

をプロットして、検量線を作成する。



C-3. 市販商品と検出限界

商 品 名	販 売	型	検出対象農薬	検出限界 (ppb)
クロルピリホス測定キット	SCETI	磁性体	クロルピリホス	0.10
			クロルピリホスマチル	0.14
			ジスルホトン	26.2
			ダイアジノン	0.12
			ピリミホスマチル	19.8
			フェニトロチオン	159
クロルピリホスエチルP	チツ/アツマックス	プレート	クロルピリホス	0.08
			クロルピリホスマチル	0.02
			フェニトロチオン	20
			ピクロラム	35
			テトラクロルビンホス	15
			トリクロビル	3
ピリミホスマチルP	チツ/アツマックス	プレート	ピリミホスマチル	20
ダイアジノンP	チツ/アツマックス	プレート	ダイアジノン	0.03
クロルピリホスマチルQ-T	チツ/アツマックス	チューブ	クロルピリホスマチル	1.5
			クロルピリホス	3
			トリクロビル	20
フェニトロチオンP	チツ/アツマックス	プレート	フェニトロチオン	2.4
フェニトロチオンQ-T	チツ/アツマックス	チューブ	フェニトロチオン	8

I-2. N-メチルカーバメイト系農薬(*N*-methylcarbamate pesticide)

1. 化学的性状

フェニル系、オキシム系のN-メチル、または含窒素複素環系の*N,N*-ジメチルカルバミン酸エステルなど。

イソプロカルブ、オキサミル、カルバリル、プロポキスル、フェノブカルブ、メソミルなど多くの種類がある。

2. 中毒症状

中枢神経症状：縮瞳、視野狭窄、痙攣、意識消失、発汗、流涎、流涙、筋線維性攣縮。

消化器症状：嘔気、嘔吐、下痢、腹痛。

循環器症状：徐脈、房室ブロック。

呼吸器症状：呼吸困難、気管支分泌物増加。

※ 成人の場合、原体または濃厚液をひとなめ～小さじ1杯程度で重症になるおそれがある。

3. 分析法

3-1. 定性試験

TLCによる試験。

3-2. 定性・定量試験

ポストカラム-高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による一斉分析。

3-2-1. 試料の前処理

(1) 液体試料

試料に10%となるように塩化ナトリウムを加え、2倍量のジクロロメタンで5分間振とう抽出し、ジクロロメタン層を分取する。その一定量を通風乾固し、2.5倍量のメタノールを加えて試料液を得る。

(2) 個体試料

試料に2.5倍量の無水硫酸ナトリウム及び5倍量の酢酸エチルを加え、3分間磨碎抽出する。遠心分離あるいは吸引ろ過して得られた酢酸エチル層の一定量を取り、通風乾固後等量のメタノールを加えて試料液を得る。

3-2-2. 測定方法

試料液をポストカラム-HPLCに注入する。

3-2-3. 判定

クロマトグラム上に、既知の標準品から得られた保持時間と同じ保持時間にピーカがあれば、当該のN-メチルカーバメイト系農薬が存在する。

A. 薄層クロマトグラフィーによる定性試験

A-1. TLCプレート

a. シリカゲル

展開溶媒

- ① n-ヘキサン・アセトン (4:1)
- ② n-ヘキサン・アセトン・クロロホルム (2:1:1)

検出法

- ① 紫外線照射
- ② 4-p-ニトロベンジアゾニウムフルオロボレート・水酸化カリウム試薬
- ③ 塩化パラジウム試薬
- ④ o-トリジン試薬

農薬の確認

- ① 紫外部吸収または蛍光スポットの出現.
- ② 芳香族カーバメイト農薬の確認.
確認限界: 0.1~1 μg
- ③ 分子内硫黄原子の存在を見る.
- ④ 分子内塩素原子の存在を見る.

b. ポリアミド

展開溶媒

- ① メタノール・水 (1:1)

検出法

- ① 紫外線照射
- ② 4-p-ニトロベンジアゾニウムフルオロボレート・水酸化カリウム試薬
- ③ 塩化パラジウム試薬
- ④ o-トリジン試薬

農薬の確認

- ① 紫外部吸収または蛍光スポットの出現.
- ② 芳香族カーバメイト農薬の確認.
確認限界: 0.1~1 μg
- ③ 分子内硫黄原子の存在を見る.
- ④ 分子内塩素原子の存在を見る.

c. ODS化学修飾型シリカゲル

展開溶媒

- メタノール・水 (7:3)

検出法

- ① 紫外線照射
- ② 4-p-ニトロベンジアゾニウムフルオロボレート・水酸化カリウム試薬
- ③ 塩化パラジウム試薬
- ④ o-トリジン試薬

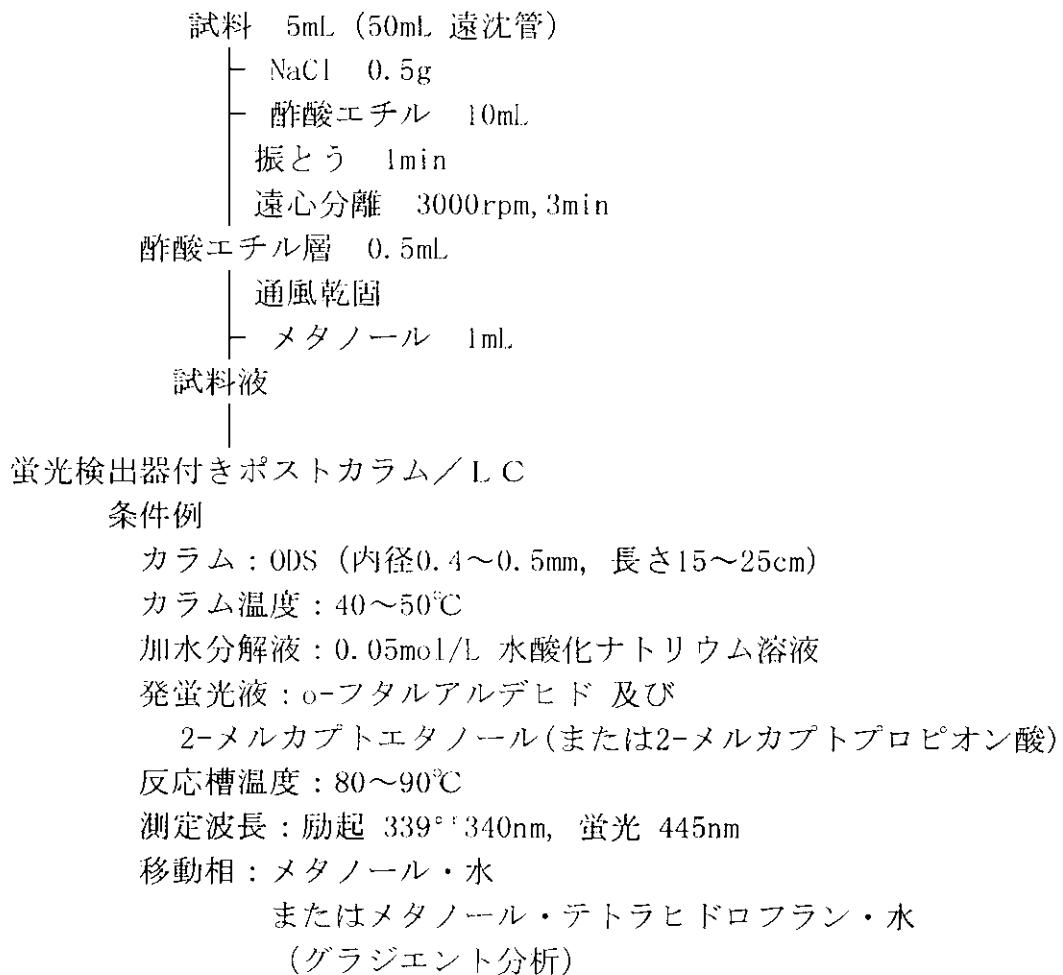
農薬の確認

- ① 紫外部吸収または蛍光スポットの出現.
- ② 芳香族カーバメイト農薬の確認.
確認限界: 0.1~1 μg
- ③ 分子内硫黄原子の存在を見る.
- ④ 分子内塩素原子の存在を見る.

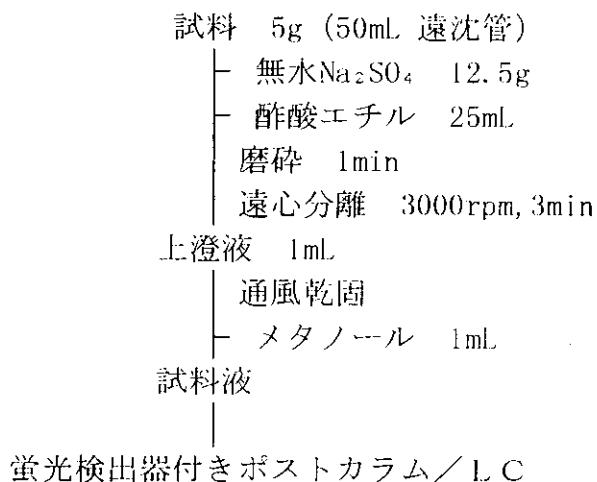
B. 簡易 LC 分析

B-1. 操作方法

a. 液体試料



b. 固体試料



B-2. 検出可能なN-メチルカーバメイト系農薬の例

農 薬 名	毒 性	用途	検出限界 ³⁾					
			一般名	主な別名	分類	LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重)	ADI ²⁾ (mg/kg体重/日)	(ppm)
XMC	劇物	殺虫剤	0.2	マクハール	劇物	542		
イソプロカルブ ^a	劇物	殺虫剤	0.2	MIPC, ミプロシン, みみねず	劇物	403-485	0.004	
エオフェンカルブ ^a	劇物	殺虫剤	0.2	アリルメート	劇物	200	0.1	
オキサミル	毒物	殺虫剤	0.2	ハイテート	6.2(♂) 6.9(♀)	0.02		
カルバリル	劇物	殺虫剤	0.2	NAC, セビン, セビモール, テナボン	劇物	850(♂) 500(♀)	0.02	
チオジカルブ ^a	劇物	殺虫剤	0.2	ラーピン	66	0.03*		
フェノプロカルブ ^a	劇物	殺虫剤	0.2	BPMC, ハッサ	700	0.012		
プロホキスル	劇物	殺虫剤	0.2	PHC, サンサイト	90-128(♂) 104(♀)	0.02*		
ベンタディオカルブ ^a	毒物	殺虫剤	0.2	タト	40-156	0.004		
メミル	劇物	殺虫剤	0.2	ランネット	17(♂) 24(♀)	0.03*		
メオカルブ ^a	mercaptodimethur	殺虫剤	0.2		20	0.0012		

1) 経口(ラット).

2) 食品衛生調査会による値 (* : FAO/WHOによる).

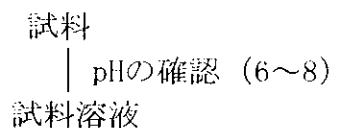
3) 試料中濃度.

C. 酵素免疫測定法（ELISA法）キットによる試験

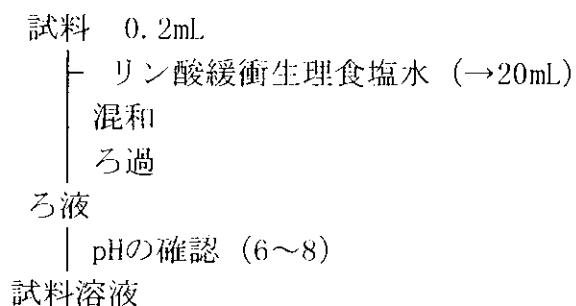
C-1. 農薬の抽出

a. 液体試料

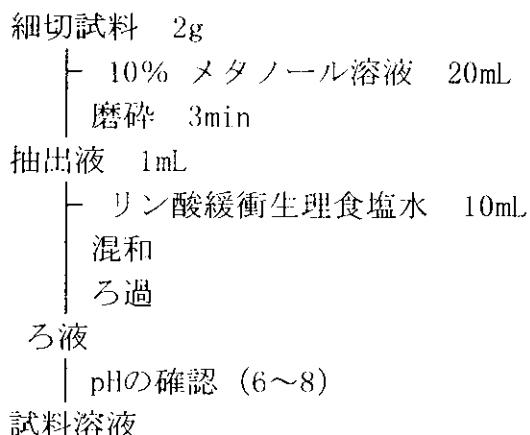
(1) 上水・排水



(2) ジュース類



b. 固体試料



C-2. キットの操作方法

a. チューブ式キット

試料溶液 160 μ L

- キット試験管に分取
- 酵素複合体液 4滴
- 混合
- 放置 5° 10min
- 蒸留水 (洗浄; 4~10回)
- 水切り
- 酵素基質液 4滴
- 発色液 4滴
- 混合
- 比色 (定性)
- 反応停止液 1滴
- 蒸留水 0.5mL
- 混合

吸光度測定 (450nm)

b. プレート式キット

試料溶液 80 μ L

- キットウェルに分取
- 酵素複合体液 2滴
- 混合
- フィルムでカバー
- 静置 1hr
- 蒸留水 (洗浄; 4~10回)
- 水切り
- 酵素基質液 2滴
- 発色液 2滴
- 混合
- フィルムでカバー
- 静置 30min
- 比色 (定性)
- 反応停止液 1滴
- 混合

吸光度測定 (450nm)

c. 検量線の作成

次式に従つて%B_oを算出する。

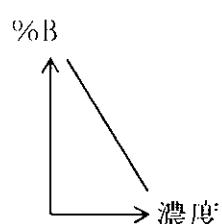
$$\%B = \frac{\text{標準液または試料溶液の吸光度}}{\text{空試験またはネガティブコントロールの吸光度}} \times 100$$

片対数グラフを用いて

縦軸 : %B

横軸 : 濃度 (対数)

をプロットして、検量線を作成する。



C-3. 市販商品と検出限界

商 品 名	販 売	型	検出対象農薬	検出限界 (ppb)
アルジカルブ/メソミル測定キット	SCETI	磁性体	アルジカルブ メソミル	0.25 10.0
アルジカルブP	チツ/アヅマックス	プレート	アルジカルブ	2.0
アルジカルブT	チツ/アヅマックス	チューブ	アルジカルブ	0.4
カルバリル測定キット	SCETI	磁性体	カルバリル イプロジオン	0.25 12.0
メソミル測定キット	SCETI	磁性体	メソミル チオジカルブ オキサミル	0.45 0.49 1000
			チオベンカルブ	1378
			ダイアジノン	5081

II. 有機塩素系殺虫剤(organochlorine insecticide)

1. 化学的性状

分子内に塩素原子を多く含む農薬。初期の有機合成殺虫剤であるBHC, DDT, 環状ジエン化合物は、安定性が高く、環境中に長期間残留することから、我が国では1971年に農薬としての使用が禁止された。現在では、代謝分解の速いクロルベンジレート、ジコホール（ケルセン）及びエンドスルファン（ベンゾエピン）が使用されている。

2. 中毒症状

神経症状：不安、興奮、舌や指先の知覚異常、めまい、筋線維性攣縮、痙攣、昏睡。

消化器症状：嘔気、嘔吐、下痢。

呼吸器症状：呼吸抑制、吸入により喘息様症状。

皮膚・粘膜：接触皮膚炎。

3. 分析法 (GCによる一斉分析法)

3-1. 試料の前処理

3-1-1. 液体試料

試料に10%となるように塩化ナトリウムを加え、5倍量のn-ヘキサンで1分間振とう抽出し、n-ヘキサン層を分取して試料液を得る。

3-1-2. 固体試料

試料に2.5倍量の無水硫酸ナトリウム及び5倍量のn-ヘキサンを加え、1分間磨碎抽出する。遠心分離あるいは吸引ろ過して試料液を得る。

3-2. 測定方法

試料液をGC-ECD及びGC-MS(SIM)に注入する。

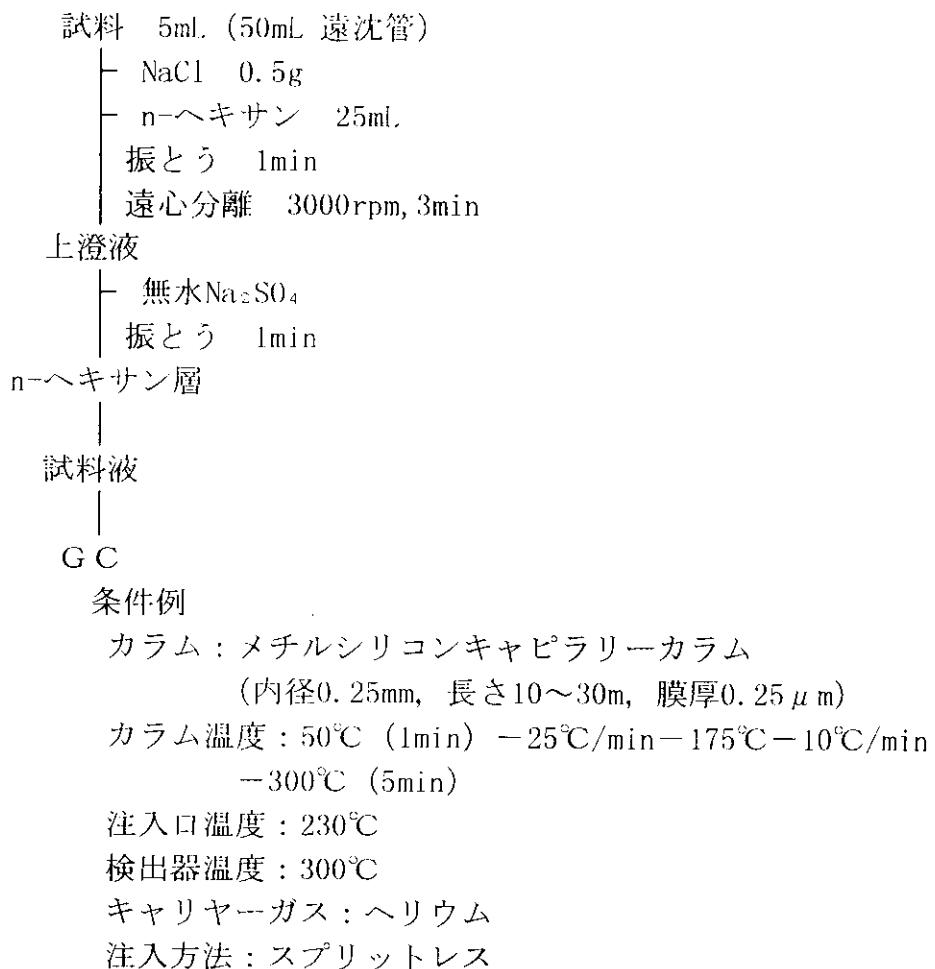
3-3. 判定

GC-ECD及びGC-MSのいずれのクロマトグラム上にも、既知の標準品から得られた保持時間と同じ保持時間にピークがあれば、当該の有機塩素系殺虫剤が存在する。

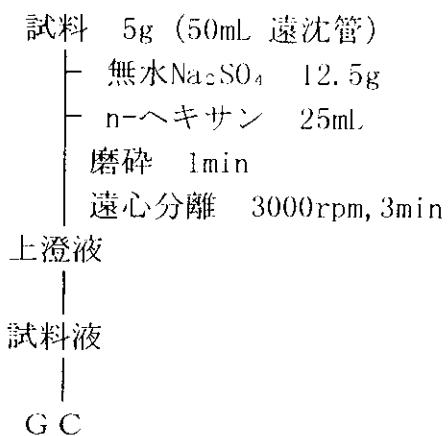
A. 簡易 G C 分析

A-1. 操作方法

a. 液体試料



b. 固体試料



B. 検出可能な有機塩素系殺虫剤の例

農 薬 名		毒 性			検出限界 ⁴⁾ (ppm)
一般名	主な別名	分類	LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重)	ADI ²⁾ (mg/kg体重/日)	
BHC	HCH		33-42(♂)	0.0125	30000mg/ヒト 0.01-0.1
γ-BHC	リンデン	劇物	88(♂) 91(♀)	0.008*	7~15g/ヒト 0.01
DDT	p, p'-DDT		113(♂) 118(♀)	0.005	0.1
エントドリン		毒物	7.5-17.5	0.0002	19.5 0.1
テオカルドリン	HEOD		46	0.0001	65 0.1
クロルヘンジレート	アカール	普 ⁵⁾	2784-3880	0.02	0.2
エントスルファン	ベンゾエピン, マリックス, チオダシン	毒物	80-100	0.006*	0.1
ジコホール	ケルゼン, DMTC	普	595(♂) 578(♀)	0.025	0.1

1) 経口(ラット).

2) 食品衛生調査会による.

3) ヒト推定致死量.

4) 試料中濃度.

5) 普通物.

B. 酵素免疫測定法（ELISA法）キットによる試験

B-1. 農薬の抽出

a. 液体試料

(1) 上水・排水

試料
| pHの確認 (6~8)
試料溶液

(2) ジュース類

試料 0.2mL
+ リン酸緩衝生理食塩水 (\rightarrow 20mL)
混和
ろ過
ろ液
| pHの確認 (6~8)
試料溶液

b. 固体試料

細切試料 2g
+ 10% メタノール溶液 20mL
磨碎 3min
抽出液 1mL
+ リン酸緩衝生理食塩水 10mL
混和
ろ過
ろ液
| pHの確認 (6~8)
試料溶液