

B-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°r10min
- 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%B₀を算出する。

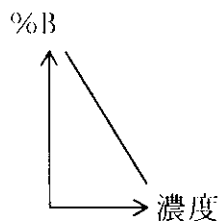
$$\%B = \frac{\text{標準液または試料溶液の吸光度}}{\text{空試験またはネガティブコントロールの吸光度}} \times 100$$

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。



B-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)
シクロジエンP	チッソ/アヅマックス	プレート	エンドスルファン	0.5
シクロジエンT	チッソ/アヅマックス	チューブ	エンドスルファン	0.6
DDTT	チッソ/アヅマックス	チューブ	クロルベンジレート	30
			ジコホール	140
クロルデンT	チッソ/アヅマックス	チューブ	エンドスルファンⅠ	6
			エンドスルファンⅡ	6
トキサフェンT	チッソ/アヅマックス	チューブ	エンドスルファンⅠ	6
			エンドスルファンⅡ	6
シクロジエン系(トリン類)測定キット	SCET1	磁性体	エンドスルファンⅠ	0.87
			クロロタロニル	1590
			ホスメット	3940

III. ピレスロイド系農薬(pyrethroids)

1. 化学的性状

ピレスロイドはシロバナムシヨケギク(*Chrysanthemum cinerariaefolium*; 除虫菊)の花に含まれる主殺虫成分ピレトリン(pyrethrins)とその類縁化合物の総称である。

ピレスロイドの基本構造は、分子がエステル結合によってシクロプロパン環を含む酸部分と、五員環不飽和ケトンを含むアルコール部分からなる。

2. 中毒症状

中枢神経症状：興奮，共同運動失調，振戦，知覚脱失。

呼吸器症状：鼻炎，くしゃみ，喘息様症状，肺炎。

皮膚：接触性皮膚炎。

3. ヒトの推定致死量

ピレスリン 1~2g/kg

アレスリン 1~2g/kg

※ 今世紀，ピレスリンの経口摂取による死亡例は報告されていない。

4. 分析法 (GCによる一斉分析法)

4-1. 試料の前処理

4-1-1. 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。

4-1-2. 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分間磨砕抽出する。遠心分離あるいは吸引ろ過して試料液を得る。

4-2. 測定方法

試料液をGC-ECD及びGC-MS (SIM)に注入する。

4-3. 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GC分析

A-1. 操作方法

a. 液体試料

試料 5ml. (50ml. 遠沈管)
├ NaCl 0.5g
├ n-ヘキサン 25ml
├ 振とう 1min
├ 遠心分離 3000rpm, 3min
上澄液
├ 無水Na₂SO₄
├ 振とう 1min
n-ヘキサン層
├ 試料液
├ GC

条件例

カラム：メチルシリコンキャピラリーカラム
(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μ m)
カラム温度：50°C (1min) - 25°C/min - 175°C - 10°C/min
-- 300°C (4min)
注入口温度：280°C
検出器温度：320°C
キャリアーガス：ヘリウム
注入方法：スプリットレス

b. 固体試料

試料 5g (50ml. 遠沈管)
├ 無水Na₂SO₄ 12.5g
├ n-ヘキサン 25ml
├ 磨砕 1min
├ 遠心分離 3000rpm, 3min
上澄液
├ 試料液
├ GC

A-2. 検出可能なピレスロイド系農薬の例

農 薬 名		毒 性		検出限界 ³⁾ (ppm)	
一般名	主な別名	分類	LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重) ADI ²⁾ (mg/kg体重/日)		
アクリナトリン	ア-テント		>5000	0.024	0.2
シハロトリン	サイハロン	劇物	243(♂) 144(♀)	0.0085	0.4
シフルトリン	バ イスロイト	劇物	500-800(♂) 1200(♀)	0.02	1
シベルメトリン	アゲロソリン	劇物	303-4123	0.05	0.2
デルタメトリン	decamethrin		135->5000	0.01	0.2
トクロメトリン	スカウト	劇物	1250(♂) 1070(♀)	0.0075	0.2
ピフェントリン	テルスター	普 ⁴⁾	54.5	0.0075	0.2
ピレトリン	バ イベニカ, 除虫菊精, バラキク	普	800	0.04	4
フェンバレレート	スミサイジン	劇物	451	0.02	0.1
フルトリネート	ベ イオフ	劇物	81(♂) 67(♀)	0.0125	0.1
フルバリネート	マブリック, trifluvalate	劇物	>3000	0.005	0.2
ベルメトリン	アテ イオン, エンバ-MC, ガートベイトA	普	430(♂) 470(♀)	0.048	0.4

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.

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 (→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
| 磨砕 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

B-2. キットの操作方法（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）

検量線の作成

次式に従って%B₀を算出する。

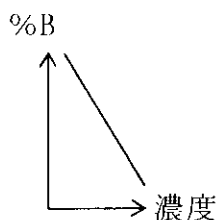
$$\%B = \frac{\text{標準液または試料溶液の吸光度}}{\text{空試験またはネガティブコントロールの吸光度}} \times 100$$

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。



B-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)
バイオレスメトリンP	チッソ/アヅマックス	プレート	バイオレスメトリン	0.08

IV. ビピリジリウム系除草剤(bipyridylum herbicide)

1. 化学的性状

ジピリジニウム系 (dipyridinium) 除草剤ともいう。

生体内酸化還元色素として認められていたもので、植物体内の光合成過程で生成する電子を受けてフリーラジカルを生じ、活性酸素を生成して殺草作用を発揮する。

第4級アンモニウム塩で、2価の陽イオンをもつ。

2. 中毒症状 (パラコート)

消化器症状：重積するような激しい嘔吐，下痢。摂取数時間後より口腔，食道の糜爛，潰瘍が出現する。

循環器症状：服毒後数時間でショックとなり死亡することがある。服毒量が多い場合には，数時間でショックや肺水腫になる。上室性不整脈が出現する。

呼吸器症状：服毒数日後肺水腫になることがある。数十日間延命すると肺の線維化がおこることがある。

中枢神経症状：意識レベルが低下することもある。

肝・腎：服毒24時間頃から肝・腎障害がおこる。

皮膚・粘膜：皮膚炎をおこす。粘膜の刺激性が強く，結膜では，発赤，浮腫，潰瘍がおこる。

3. ヒトの推定致死量

パラコート 2～4g

(5%含有製品) 40mL

(20%含有製品) 10～20mL

(24%含有製品) 約15mL

※ 服用直後の血中濃度 $2\mu\text{g/mL}$ 以上では90%が死亡， $10\mu\text{g/mL}$ 以上では救命例なし。

ジクワット 6～12g/50kg

(30%含有製品) 20～40mL

4. 中毒事例

4-1. 22歳女性 (中毒研究 Vol. 5, No. 1, 102 (1992))

自殺目的でパラコート5mLをコーラで割り服用。5分後吐気・嘔吐発現，2時間後より集中治療を受ける。一過性の肝・腎障害，肺への軽度拡散が見られたが，肺繊維症の発現に至ることなく，20週後も合併症を残さず救命。

4-2. 36歳女性 (中毒研究 Vol. 7, No. 2, 208 (1994))

レグロックス (ジクワット30%含有) を約150mL服毒。直後に嘔吐し，2時間後に来院，尿定性試験強陽性にて，胃洗浄，吸着剤，下剤投与。7時間の血液吸着を施行。その後無尿状態。服毒22時間後にはショック状態となり，服毒37時間で死亡。

4-3. 39歳女性 (中毒研究 Vol. 7, No. 2, 208 (1994))

レグロックスを約100mL服毒。直後に嘔吐し，近医にて，胃洗浄，吸着剤，下剤投与後，服毒9時間で来院。尿定性試験は中程度陽性にて，ただちに血液吸着10時間施行。強制利尿にも反応良好で，第10病日後遺症なく退院。

5. 分析法 (簡易定性試験)

試料5mLに， 0.1mol/l の水酸化ナトリウム溶液を5滴加えてアルカリ性にした後，ハイドロサルファイトナトリウムを少量 (10mg) 加える。

パラコート：青～青緑色に呈色する。

ジクワット：黄緑色に呈色する。

ビピリジリウム系除草剤の例

農 薬 名		分類	毒 性		検出限界 ³⁾ (ppm)
一般名	主な別名		LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重)	ADI ²⁾ (mg/kg体重/日)	
パラコート	グラモキソ, パラゼット	毒物	150	0.004	1
ジクワット	レグロックス	劇物	231	0.008	10

- 1) 経口(ラット).
- 2) FAO/WHOによる.
- 3) 試料中濃度.

・酵素免疫測定法 (ELISA法) キットによる試験

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 (→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
| 磨砕 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

2. キットの操作方法（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）

検量線の作成

次式に従って% B_{00} を算出する。

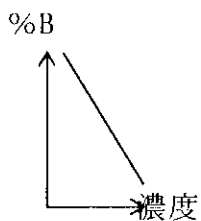
$$\%B = \frac{\text{標準液または試料溶液の吸光度}}{\text{空試験またはネガティブコントロールの吸光度}} \times 100$$

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。



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)
パラコートP	チツノ/アツマックス	プレート	パラコート	0.018
			ジクワット	30
パラコート測定キット	SCETI	磁性体	パラコート	0.02
			ジクワット	113
			クロルメコート	3300

V. シアン化合物(cyanide)

1. 化学的性状

原子団CNをもつ化合物の総称。

シアン化水素は燻蒸消毒剤及び化学薬品の合成原料として、シアナミドは肥料及びシアン化水素の原料として使用される。核果の実には青酸配糖体を含み、消化によりシアン化物を放出する。アオイ豆 (lima bean) やキャッサバの乾燥根などに200～300mg/100g含まれ、植物中の酵素がシアン化水素を遊離する。

2. 中毒症状)

中枢神経症状：四肢のしびれ、頭痛、めまい、脱力、興奮、錯乱、痙攣、意識消失。

大量の場合は1～15分で死亡する。

循環器症状：動悸、急激に徐脈から循環虚脱。

呼吸器症状：呼吸困難、呼吸促迫の後に遅く不整となり呼吸停止。呼気中に焦げたアーモンド臭。

その他：流涙、咽頭痛、肺水腫、皮膚は鮮紅色。

3. ヒトの推定致死量

シアン (吸入) 180ppm (中毒量：16ppm)

シアン化カリウム 150～200mg

シアン化ナトリウム 200～300mg

4. 中毒事例 (中毒研究 Vol. 12, No. 1, 111 (1999))

4-1. シアン化水素ガスで船倉の燻蒸中に中毒。防毒マスクをつけて救助に入った作業員も皮膚からの吸収で倒れた。

4-2. メッキ槽に付着した炭酸ナトリウムを溶解除去するために硫酸を加えたら、メッキ槽内のシアン化合物からシアン化水素が発生し中毒を起こした。

4-3. 化学薬品タンクの爆発でアクリロニトリルのガスが流出し、中毒を起こした。

5. 分析法

5-1. 定性試験

(1) 簡易法

古い銅貨 (10円硬貨) を湿らせ、残品を乗せると表面がきれいになる。

(2) パックテストによる定性試験

試料3mLに、小パック内の試薬を加え、振とう溶解する。発色パックの端にピンで穴を開け、空気を押し出した後、穴の部分を試料溶液中に入れ、試料をスポイド式に吸い込む。よく振り混ぜ5分後に比色する。

シアン化合物の存在により青～紫色に呈色する。

(3) ピクリン酸紙による定性試験

粉砕した試料20gにクエン酸緩衝液50mLを加え、ピクリン酸紙との反応を見る。

シアン化合物の存在によりピクリン酸紙は赤褐色に変わる。

5-2. ヘッドスペースGCによる定量試験

試料溶液1mLにpH3.0のクエン酸緩衝液20mL及び1%クロラミンTを加えた後、直ちに栓をし、時々静かに振り混ぜ常温で30分間放置する。次いで、ヘッドスペースのガスを試験ガスとしてGCに注入する。

シアン化合物の例

一般名	別名	毒 性			
		性状	分類	LD ₅₀ ¹⁾ (mg/kg体重)	LDL ₀ ²⁾ (mg/kg体重)
シアン	ジシアン	気体	毒物	350ppm/1h	
シアン化水素	青酸	気体	毒物	3.7(マウス)	0.57 ³⁾
シアン化カリウム	青酸カリ	無色結晶	毒物	10	
シアン化ナトリウム	青酸ソーダ	無色結晶	毒物	6.4	
シアン化銀		菱面体結晶	毒物	123	
アミグダリン		固体			50 ⁴⁾
ファゼオルナチン	リナマリン	針状結晶			500 ⁵⁾

- 1) 経口(ラット).
- 2) 経口最低致死量.
- 3) ヒト.
- 4) 乳児.
- 5) ラット.

A. ピクリン酸紙による定性試験

1. ピクリン酸紙の作成

ろ紙
| 飽和ピクリン酸溶液に浸す
| 乾燥 (室温)

ろ紙
| 7mm×40mmの大きさに切る

ピクリン酸紙
| 用時10%炭酸ナトリウム溶液で潤す
| コルク栓につるす

定性試験

2. 操作方法

試料 20g
| 200mL三角フラスコに分取
| クエン酸緩衝液 (pH5.9) 50mL
| ピクリン酸紙をつるしたコルク栓で密栓
| 放置 室温/3h

ピクリン酸紙観察 (遊離シアンの定性)
| 酒石酸 2g
| 直ちに上記ピクリン酸紙をつるしたコルク栓で密栓
| 放置 50~60°C/1h

ピクリン酸紙観察 (配糖体の定性)
シアン化合物の存在 : 黄色→赤褐色
シアン濃度 0.2 μg : 淡褐色
15 μg : 褐色
50 μg : 赤褐色

B. ヘッドスペースGCによる定量試験

試料中の配糖体は酵素を働かせてシアンを遊離させ、遊離シアンはそのまま試験溶液として操作する。

1. 試料溶液の調製 (配糖体の酵素分解)

試料 2g
├ クエン酸緩衝液 (pH5.9) 20mL
├ 放置 40°C/1h
└ 水 (→100mL)
処理液 10mL
└ 水
試料溶液 100mL

2. 試験ガスの調製

試料溶液 1mL
├ ヘッドスペース用フラスコに分取
├ クエン酸緩衝液 (pH3) 20mL
├ 1% クロラミンT溶液 1mL
├ 直ちに密栓
├ 時々静かに振り混ぜる
└ 放置 室温/30min
ヘッドスペースガス
├
試験ガス
├
GC

検量線の作成

標準溶液 (CN⁻ : 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 μg/mL) 1mL
├ ヘッドスペース用フラスコに分取
├ クエン酸緩衝液 (pH3) 20mL
├ 1% クロラミンT溶液 1mL
├ 直ちに密栓
├ 時々静かに振り混ぜる
└ 放置 室温/30min
ヘッドスペースガス
├
検量線作成用ガス
├
GC

3. GC条件例

カラム：TENAX-GC（内径2～4mm，長さ2～3m）

検出器： ^{63}Ni ECD

カラム温度：80℃

注入口温度：150℃

検出器温度：150℃

キャリアーガス：窒素 20mL/min

注入量：10 μL

検出限界：試験溶液中塩化シアン 0.1 $\mu\text{g/mL}$

VI. メタノール(methanol)

1. 化学的性状

無色透明，エタノールに似た匂いと灼くような味をもつ液体。

メチルアルコール，木精ともいう。

遊離では精油の中に痕跡程度見出されるにすぎないが，サリチル酸やアントラニル酸のメチルエステルとして冬緑油やジャスミン油中に，またメチルエーテルとなって天然色素，アルカロイド，リグニンなどに広く分布する。

2. 中毒症状

摂取後8～24時間は無症状のことが多い。その後下記の症状が現れる。

中枢神経症状：頭痛，めまい，痙攣，昏睡。

消化器症状：悪心，嘔吐，食欲不振，下痢，腹痛。

循環器症状：血圧低下。

呼吸器症状：呼吸困難，呼吸不全。

その他：心下部痛，ショック，急性膵炎，瞳孔散大，視力障害（急性視神経炎，視野狭窄，盲目），失明（通常2～3日後）。

3. 毒性

LD₅₀：経口ラット 13000mg/kg.

LC₅₀：吸入ヒト 4000ppm

許容濃度：200ppm (260mg/m³)

4. ヒトの推定致死量

大人経口致死量：50～200mL

失明を惹起する経口量：10～15mL

※ 血中メタノール濃度 4mg/mLで麻酔死。

5. 中毒事例（“食中毒” 坂崎利一編 523 (1981) 中央法規）

清酒一升びんに入れた工業用メタノールを清酒と誤認し，別の清酒と混ぜてかんをして客に供した。客は飲むと同時に舌を刺すと異常を訴えた。喫飲量はメタノールとして1人8.5mL程度，5名が中毒したが死者はなかった。主な症状は吐気（5名），舌尖しびれ感（3名）及び眼の異常（4名），腹痛（2名）等であった。

6. 分析法

6-1. 定性試験

(1) 銅網酸化法

メタノール蒸気を過熱した銅網に触れさせ、生成したホルムアルデヒドにリミニ反応を行う。

メタノールの存在により藍色を呈する。

(2) フクシン亜硫酸法

メタノールをリン酸酸性下、過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、生成したホルムアルデヒドをシッフ試薬と反応させる。

メタノールの存在により紫紅色を呈する。

(3) クロモトロブ酸法

メタノールをリン酸酸性下、過マンガン酸カリウムを用いて酸化し、生成したホルムアルデヒドを硫酸存在下クロモトロブ酸と反応させる。

メタノールの存在により黄色を呈する。

6-2. GCによる定量試験

液体試料はそのまま、固体試料は蒸留装置を用いて蒸留して得られた留液をエタノールで希釈して、GCに注入する。

A. 定性試験

1. 銅網酸化法

試験溶液 0.5~1mL

直径2cmの試験管に分取	銅網 (0.7cm i. d. ×3cm)
沸騰石 2~3粒	ブンゼン燈で熱する (微に赤熱)
加温 (微に沸騰)	
上部のコルク栓を軽く詰める	
放冷	

試料溶液

4%塩酸フェニルヒドラジン溶液	5滴
軽く攪拌	
0.5%ニトロプルシッドナトリウム溶液	2滴
軽く攪拌	
10%水酸化ナトリウム溶液	2~3滴 (管壁に沿って加える)

呈色

メタノールの存在：藍色

2. フクシン亜硫酸法

試験溶液 5mL

試験管に分取	
過マンガン酸溶液	2mL
(85%リン酸75mLに水を加え500mLとし、過マンガン酸カリウム15gを溶かす)	
放置	15min
シュウ酸溶液	2mL
(硫酸を同容量の水に加え、冷却後その500mLにシュウ酸25gを溶かす)	
脱色	
フクシン亜硫酸溶液	5mL
攪拌	
放置	室温/30min

呈色

メタノールの存在：紫紅色