

カーバメート系農薬簡易検知キットの開発

石綿 鉄也¹⁾, 石澤不二雄¹⁾, 鈴木 康仁¹⁾²⁾
本田 克也²⁾, 村松 輝夫³⁾

¹⁾茨城県警察本部科学捜査研究所

²⁾筑波大学人間総合科学研究科生命システム医学専攻法医学

³⁾光明理化学工業株式会社

原稿受付日 2013年6月21日, 原稿受領日 2013年12月21日

農薬による中毒事故が発生した場合, 原因物質の迅速な特定が求められる。物質の特定にはGC/MSなどの分析機器が用いられるが, 現場で簡便な予備検査ができれば犯罪捜査や救急医療に有用であり, 後の機器分析の参考にもなる。筆者らは農薬用検知管をいくつか開発してきた^{1)~3)}が, 今回, カーバメート系農薬の検知キットを開発したので報告する。簡易検査キットとしては抗原抗体反応を利用したものもあるが, ここでは比較的安価に作製できる検知管方式を採用した。

対象にしたカーバメート系農薬は, *N*-メチル-*O*-アリアル型の1-naphthyl methylcarbamate (NAC), 2-isopropoxyphenyl methylcarbamate (PHC), *o*-cumenyl methylcarbamate (MIPC), 3,4-xylyl methylcarbamate (MPMC), *m*-tolyl methylcarbamate (MTMC), 2-*sec*-butylphenyl methylcarbamate (BPMC), 3,5-xylyl methylcarbamate (XMC)と *N*-メチル-*O*-オキシム型の *S*-methyl *N*-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate (メソミル)で, 標準品は和光純薬工業(株)から購入した。

まず *N*-メチル-*O*-アリアル型カーバメートを検知する「カーバメート検知管」の開発を行った。検知には *N*-メチル-*O*-アリアル型カーバメートがアルカリ存在下 *p*-ニトロベンゼンジアゾニウムフルオロボレート〔東京化成工業(株), 以下NBDFと略す〕と反応してアゾ色素を生成する反応を用い

た⁴⁾。

検知管は, ケイ砂に水酸化ナトリウムを0.8%担持させたもの(アルカリ層), ケイ砂(保護層), ケイ砂にNBDFを0.4%担持させたもの(NBDF層), 着色確認のためのガラス管(着色層1), 同じく着色確認用のケイ砂(着色層2)を順次ガラス管に詰めて作製した。着色は溶液のみ(着色層1)とケイ砂に染み込んだ場合(着色層2)の2カ所のみやすいほうで確認することとした。

ただし, メソミルについては, その構造中に *O*-アリアルを持たないことからアゾ化合物が生成せず検知できない。そこで, メソミルがアルカリで分解されメチルアミンが生成することを利用した。さらに, カーバメート系農薬中毒原因物質の多くを占めるメソミル製剤のランネート⁵⁾も検知できるよう改良を行った。前述のカーバメート検知管に市販のメチルアミン検知管〔227S型, 光明理化学工業(株)〕を接続し, カーバメート検知管のアルカリ層で分解生成されたメチルアミンを, メチルアミン検知管で検出するキットとした。

今回自作したカーバメート系農薬検知管の写真をFig. 1に, キットの構成をFig. 2に示す。

キットの使用方法は, 両検知管の両端をカットした後, チューブで接続し検知管用ガス採取ポンプ〔AP-20, 光明理化学工業(株)〕をメチルアミン検知管に取り付け, カーバメート検知管の先端から検

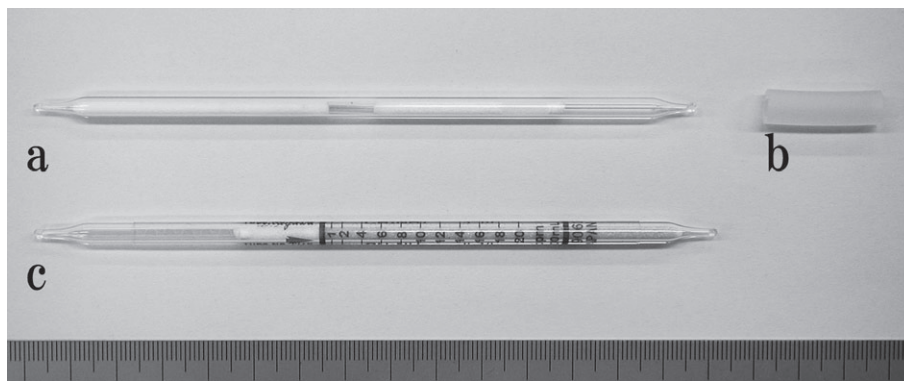


Fig. 1 Photograph of carbamate pesticide detection kit

a : Carbamate pesticide detector tube, b : Connecting tube, c : Methylamine detector tube

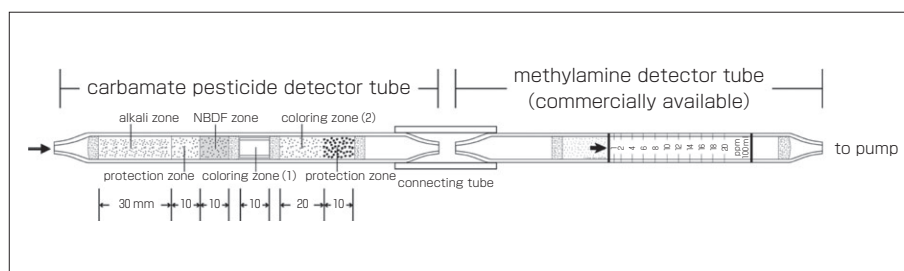


Fig. 2 Structure of carbamate pesticide detection kit

査する溶液約 120 μL をポンプのハンドルを引しながら吸引した。カーバメート検知管で着色層 1 および着色層 2 を確認 (NAC は青紫色, それ以外の *N*-メチル-*O*-アリアル型カーバメートは赤色~赤茶色に着色。検出限界は 50~250 $\mu\text{g}/\text{mL}$) した。着色が確認できなかった場合はさらにポンプのハンドルを吸引量 50 mL の線まで引きロックした。メソミル製剤であるランネートが含有する場合, メチルアミン検知管が黄色に変色した。

本検知キットではメソミル製剤 [ランネート® 45DF, デュボン (株), 45%メソミル含有] を水で約 10,000 倍に希釈した溶液 (メソミル濃度に換算すると 45 $\mu\text{g}/\text{mL}$) でも検知することができた。しかし, メソミル標準溶液の検出限界は約 10 mg/mL であり, ランネートのメソミル含有量からすると大幅に低下した。これは, 農薬製剤には有効成分のほかさまざな成分が含まれており, ランネートに含有しているメソミル以外の成分によりメチルアミン検知管が反応したためと考えられたが, その成分を特定することはできなかった。

なお, 上記の理由から本キットはメソミル以外の

農薬でも反応する可能性があり, 実際, ランネート水溶液に色調の類似する, 青色の農薬製剤について本キットを使用したところパラコート・ジクワット製剤, 含リンアミノ酸系農薬製剤でメチルアミン検知管が反応した。このような場合は, 他の検知管などを併用する必要がある。

一例をあげると, 本検知キットを自殺と推察される死者付近にあった青色液体について使用したところ, メチルアミン検知管が反応したが, パラコートおよび含リンアミノ酸系農薬検知管には反応しなかったため, ランネート含有の可能性が示唆された。本試料を GC/MS で分析したところメソミルが検出された。

以上のように本キットはカーバメート系農薬を簡単に検知できるものであり, カーバメート検知管が反応せず, メチルアミン検知管が反応した場合は, パラコート検知管および含リンアミノ酸系農薬検知管と組み合わせて判断する必要があると考えられるが, ランネート含有の可能性を簡便に推定する方法としては有用と考えられる。なお, 最終的には機器分析によりカーバメート系農薬含有の有無を確認す

る必要がある。

本検知キットの対象は飲み残しなどの水溶液であるが、今後は生体試料にも応用できるキットの開発を行いたい。

【文 献】

- 1) Ishizawa F, Misawa S : Production of paraquat detector tubes : A handy and simple apparatus for the screening of paraquat in blood. Jpn J Clin Toxicol 1989 ; 2 : 401-6.
- 2) 石綿鉄也, 石澤不二雄 : 含リンアミノ酸系農薬検知管の開発. 中毒研究 2002 ; 15 : 230-1.
- 3) 乗峯絵理, 石澤不二雄, 本田克也, 他 : 有機リン系農薬スクリーニング用検知管の考案. 中毒研究 2013 ; 26 : 113-4.
- 4) 大津留修, 角田紀子, 皆川節 : 農薬試験法. 日本薬学会編, 薬毒物試験法と注解 2006, 東京化学同人, 東京, 2006, pp255-8.
- 5) 堀 寧, 奈女良昭, 工藤恵子, 他 : 分析が有用な中毒起因物質の実用的分析法(その7) : カーバメート系農薬. 中毒研究 2003 ; 16 : 345-9.