

Analysis of Commercial Mosquito Coil Smoke by Gas Chromatography. Kiyoshi TAKIURA, Akira YAMAJI, Masaji Ōe and Hidetaka YUKI (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University, Toneyama, Toyonaka, Osaka) Received November 1, 1972. *Botyu-Kagaku*, 38, 26, 1973. (with English Summary 29).

5. ガスクロマトグラフィーによる市販蚊取線香の燻煙の分析 滝浦 潔, 山路 昭, 大江方二, 由岐英剛 (大阪大学薬学部, 大阪府豊中市刀根山) 47. 11. 1. 受理

市販蚊取線香の燻煙分析を目的として、燻煙を直接ガスクロマトグラフィーに導入する方法を検討した。

蚊取線香の燻煙中より、低沸点成分として acetaldehyde, furan, propionaldehyde, acetone, acrolein, benzene, toluene, xylene, styrene が確認された。これらは線香基剤の熱分解生成物によるものと考察できた。

燻煙中より殺虫成分として allethrin, pyrethrin I がガスクロマトグラフィーにより検出された。また各社の殺虫成分の相違も認められた。

結 論

蚊取線香はわが国では燻煙殺虫剤として古い歴史を持つが、配合されている除虫菊の殺虫成分である pyrethroid は人畜に対して毒性が極めて低く、また蚊取線香は持続性、拡散性を有し、簡単かつ安価に使用できうるなどの利点より今日なお広く愛用されている。

蚊取線香の研究では、配合されている殺虫成分 (天然および合成 pyrethroid) に関する報告が多く、ガスクロマトグラフィー (GC) による天然 pyrethrin^{1,2,3)}, allethrin⁴⁾ の定量分析法の報告もみられる。蚊取線香の燻煙の GC 分析には通常、煙を溶剤に捕集しているが⁵⁾、燻煙を直接 GC に導入する報告はほとんどなく、わずかに Godin ら⁶⁾ の報告があるにすぎない。Godin らは pyrethrum エキスを含有する蚊取線香の煙を GC で分析することにより、pyrethrin 系殺虫成分が

煙中に移行することを確認しているが、その燻煙の捕集法など、詳細については明らかでなかった。

著者らは、市販蚊取線香の燻煙の分析を目的として、燻煙の GC への直接導入を試みた。その結果、燻煙中より低沸点成分 (基剤の熱分解生成物) および高沸点成分 (殺虫成分) を確認できたので報告する。

実験方法

1. 試料および実験装置

蚊取線香は日本製 3 社の市販蚊取線香を用いた (Mosquito coil A, B, C と仮称)。実験装置には島津 GC-1C 型ガスクロマトグラフ (水素炎イオン化検出器付) を使用し、カラムにはステンレス製内径 3mm, 長さ 2.6m を使用した。

2. 燻煙の GC 導入法

燻煙の捕集法は Fig. 1 に示す方法を用いた。蚊取線香の燻煙を 30ml のサンプルびん中に採取し、シリコ

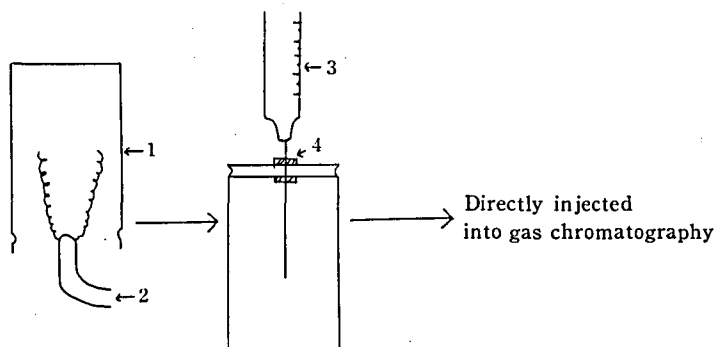


Fig. 1. Collection method of mosquito coil smoke for gas chromatographic analysis.

- 1: sample bottle (30ml), 2: mosquito coil,
3: syringe (10ml), 4: silicon rubber stopper

ンゴム栓のついたキャップで密栓し、注射器で5ml 煙を採取後、直接 GC に注入した。

3. pyrethrum エキスの薄層クロマトグラフィー (TLC) による分離

蚊取線香中の殺虫成分を同定するため、pyrethrum エキスの TLC 分離により、各 pyrethrin の標品を得た。TLC には kieselguhr Gel G プレート、展開溶媒 benzene: ethyl acetate (85:15) を用い、上昇法で行なった。Rf 値標準色素として Butter Yellow, Indophenol を使用した^{7,8)}。"pyrethrin I" 成分 (Rf

0.59), および "pyrethrin II" 成分 (Rf 0.47) の相当部分をかきとり chloroform 抽出後、GC の標品とした。なお pyrethrum エキス, allethrin は吉富製薬株式会社製を使用した。

実験結果および考察

1. 蚊取線香燻煙の低沸点成分のガスクロマトグラム

蚊取線香の燻煙の低沸点成分に関する報告はみられない。著者らは燻煙 5ml を直接 GC に注入し、その

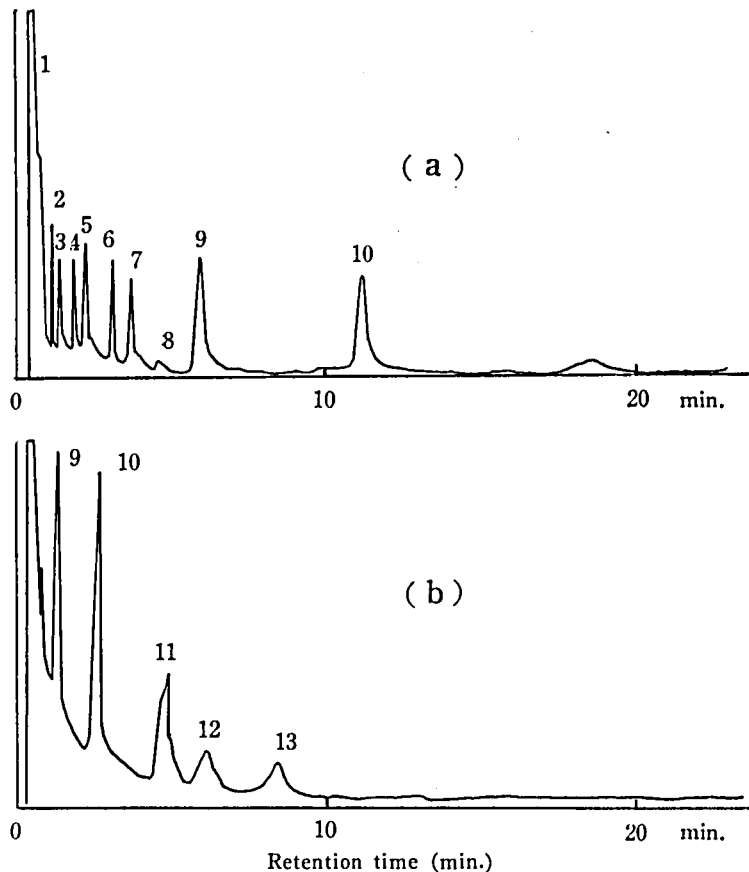


Fig. 2. Gas chromatograms of volatile components of mosquito coil smoke.

GC conditions: column; 25% PEG 6000 on Celite 545 (60-80 mesh), column temp.; (a) 80°C, (b) 125°C, FID ($10^3 \times 0.8$), carrier gas; N_2 (60ml/min.),

Sample: Japanese commercial mosquito coil (A),

Peak 1: light gas	2: unknown compd.
3: acetaldehyde	4: furan
5: propionaldehyde	6: acetone
7: acrolein	8: methyl ethyl ketone
9: benzene	10: toluene
11: <i>m, p</i> -xylene	12: <i>o</i> -xylene
13: styrene	

低沸点成分を検索した。GC の分離カラムには種々検討の結果、25% PEG 6000 を使用し、カラム温度80°および125°の両条件下で Fig. 2 に示すガスクロマトグラムが得られた。各ピークは標品の保持時間より同定している。

なお、蚊取線香の基剤であるタブ粉を用いて線香を作り、その燻煙を同じ条件下で GC を測定すると、市販蚊取線香と同様のガスクロマトグラムを示した。このことより低沸点成分として同定されたピークは、蚊取線香の主成分である基剤（タブ粉など）の熱分解生成物であると考察される。蚊取線香の燃焼温度は約800°Cと報告されているが⁹⁾、著者らは別に植物ゴム類、各種多糖類の800°Cにおける熱分解ガスクロマトグラフィーにより、acetaldehyde, furan, acetone, acrolein および benzene, toluene などの芳香族化合物の生成を確認している¹⁰⁾。蚊取線香基剤のタブ粉、木粉はセルロースを主とする多糖体と考えられ⁹⁾、前述の結果とよく一致する。

また3社の市販線香のガスクロマトグラムにはほとんど相違は認められなかった。

2. 蚊取線香燻煙の高沸点成分（殺虫成分）のガスクロマトグラム

蚊取線香に配合されている殺虫成分（pyrethrin, allethrin）の GC に関してはすでに多くの報告があるが、著者らは3% SE-30 カラムを使用した。SE-30（カラム温度210°）の条件では、前述の低沸点成分は分離されないが、高沸点成分（殺虫成分）の分離には最適であった。Fig. 3 は3社の市販蚊取線香の燻煙を GC に直接導入した場合の高沸点成分のガスクロマトグラムを示している。タブ粉を用いた線香基剤の燻煙からはピークは認められず、ガスクロマトグラム (Fig. 3) 上の成分は蚊取線香中の殺虫成分が燻煙に移行したものと考えられ、それらピークの同定を行った。

ピーク1は標品の保持時間より allethrin と同定した。ピーク2は pyrethrum エキスの成分と一致するが、pyrethrum エキスは Fig. 3 のように数種の混合物であり標品とはなりえない。そこで Stahl らの方法^{7,8)}により TLC を用いて pyrethrum エキスを“pyrethrin I”と“pyrethrin II”に分離し、分離成

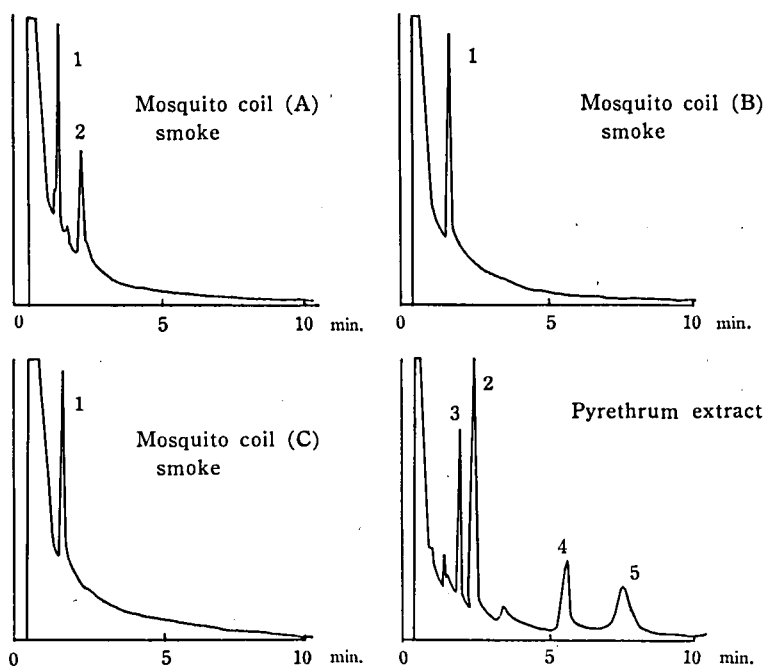


Fig. 3. Gas chromatograms of some commercial mosquito coil smokes.

GC conditions: column; 3% SE-30 on chromosorb W (60-80 mesh) 2.6m×3mm, column temp.; 210°C, FID (10³×0.8), carrier gas; N₂(60ml/min.),

Peak 1: allethrin 2: pyrethrin I
3: cinerin I 4: cinerin II
5: pyrethrin II, jasmolin II

分をGCに注入した。その結果および pyrethroid 類の GC の報告^{11,12)}より pyrethrum エキスのガスクロマトグラム (Fig. 3) の成分はそれぞれ、ピーク2: pyrethrin I, ピーク3: cinerin I, ピーク4: cinerin II, ピーク5: pyrethrin II, jasmolin IIと同定した。すなわち、A社の蚊取線香の燻煙より確認されたピーク2は pyrethrin Iと同定できる。

なおA社の蚊取線香粉末を石油エーテルで抽出し、濃縮液をGCで分析すると、多量の allethrin, pyrethrin I と非常に少量の cinerin I, II および pyrethrin II が認められた。このことよりA社蚊取線香の燻煙より pyrethrin I のみが得られ、他の pyrethroid 成分は少量のため確認するに至らなかったものと推察できる。

A, B, C, 3社の蚊取線香の燻煙のガスクロマトグラムを比較すると、A社からは allethrin, pyrethrin I が認められたが、B, C社からは allethrin のみが確認された。

以上の如く、蚊取線香の燻煙をGCで分析することにより、熱分解生成物および殺虫成分の分析が可能であった。この方法は非常に簡易であり、また実際に殺虫作用を示す燻煙成分の定性分析ができる利点を持つものと考えられる。

文 献

- 1) Head, S. W.: *Pyrethrum Post*, 8 (4), 3 (1966).
- 2) Head, S. W.: *Pyrethrum Post*, 9, 12 (1967).
- 3) 安部八州男, 藤田義雄: 農化, 45 (1), 22 (1971).
- 4) 村山 普, 京極和旭, 井口辰興: 農化, 42 (11), 676 (1968).
- 5) 村山 普, 京極和旭, 井口辰興: 農化, 42 (11), 683 (1968).
- 6) Godin, P. J. and R. J. Sleeman: *Pyrethrum Post*, 7 (3), 18 (1964).
- 7) Stahl, E. and J. Pfeifle: *Pyrethrum Post*, 8, 8 (1966).
- 8) Stahl, E.: *Arch. Pharm.*, 293, 531 (1960).
- 9) 村山 普, 京極和旭, 井口辰興, 小柳幸子: 農化, 44 (2), 77 (1970).
- 10) 滝浦 潔, 山路 昭, 由岐英剛: 未発表データ.
- 11) Head, S. W.: *Pyrethrum Post*, 7 (4), 12 (1964).
- 12) Gudzinowicz, B. J.: *Anal. Chem.*, 37, 1068 (1965).

Summary

In order to analyse the components of commercial mosquito coil smokes directly, gas chromatography of the smokes was investigated.

Acetaldehyde, furan, propionaldehyde, acetone, acrolein, benzene, toluene, xylene and styrene were identified by gas chromatography (25% PEG 6000 column). These compounds are considered to be the pyrolytic products derived from the basic materials of mosquito coils.

Furthermore, gas chromatography (SE-30 column) indicated that the smokes contain the insecticidal constituents (allethrin, pyrethrin I). Differences of the insecticidal constituents among the commercial coils were shown by gas chromatograms of their smokes.

Etude Sur le Pouvoir Insecticide de *d-trans*-Allethrine. Akifumi HAYASHI et Tetsuo TANAKA (Laboratoire d'Entomologie Appliquée, Société Pharmaceutique Taisho) Reçu le 7 Novembre, 1972. *Botyu-Kagaku*, 38, 29, 1973. (avec résumé Français 32)

6. *d-trans*-Allethrin の殺虫効果について 林 晃史, 田中哲雄 (大正製薬株式会社研究部 防虫科学研究室) 47. 11. 7 受理

Allethrin の *trans*-(+) isomer である Bio-allethrin の殺虫力について実験を行なった。局所施用法、噴霧降下法、汚紙接触法のいずれの方法でも、従来の allethrin より殺虫力が優れていた。イエバエに対するノックダウン効果も phthalhrin > *d-trans*-allethrin > allethrin の順に低下した。殺ゴキブリ効果もたかく、防疫用殺虫剤としての実用性が期待される。

新規ピレスロイドの開発とともに、既存のもの力価をあげる研究もすすめられている。*d-trans*-allethrin も力価の再評価で注目されているものの一つである。Loste, *et al.* (1967)³⁾や Fales, *et al.* (1971, 1972)^{4,5)}らの研究報告もあるが、本邦においての詳細なる報告がないので、実験を行ない知見を得たので報告する。

本文に入るに際し、実験に協力された研究室の各位に謝意を表す。

実験材料および方法

供試薬剤

実験に用いた殺虫剤は allethrin (工業用原体), phthalhrin (工業用原体) と *d-trans*-allethrin で、