

Summary

Comparative effect of the organophosphorus compounds to larvae and adult of houseflies was studied using topical application and dipping method. The LD₅₀ values and LC₅₀ values of 4 colonies of houseflies are shown in Table 1.

The highest resistance level for sumithion was

observed in Misaki, Shuri and 2 colonies, showing the LD₅₀ value of 81.421 and 10.886 μ g respectively. By topical application, Misaki strain was 886.2 times as susceptible Takatsuki strain to sumithion, and 338.7 times to malathion. Tokuthion has remarkable insecticidal power against housefly resistant to organic phosphorous preparations.

Gas Chromatographic Determination of Pyrethroidal Insecticides in Aerosol Formulations.

Masao HORIBA, Hajimu KITAHARA, Akira KOBAYASHI and Atsushi MURANO (Institute for Biological Science, Sumitomo Chemical Co., Ltd., 4-2-1 Takatsukasa Takarazuka-shi Hyōgo-ken)

Received May 15, 1975. *Botyu-Kagaku*, 40, 123, 1975. (with English Summary 132)

24. ガスクロマトグラフ法によるエアゾール中のピレスロイド系殺虫剤の分析 堀場正雄, 北原 一, 小林 章, 村野 敦 (住友化学工業株式会社 生物科学研究所, 兵庫県宝塚市高司4丁目2の1) 50. 5. 15 受理

ガスクロマトグラフ法による殺虫エアゾール中のピレスロイド系化合物および共存する殺虫成分と増強剤を系統的に定量できる方法を作成した。2% DEGS を液相とするカラム (長さ1 m, 内径3 mm) を用いることにより, 大部分の有効成分を分離でき, エアゾール中のフタルスリン, レスメトリン, アレスリン, ピレトリン, ピペロニルブトキシサイドおよびその他の有効成分を定量できた。しかし, レスメトリンとピペロニルブトキシサイドは DEGS カラムでは分離が困難なため, 両者が共存する場合は2% XE-60 (長さ5 m, 内径3 mm) を用いて両成分を分離し, 定量できた。本法により国内外の市販エアゾール79件を分析した。

エアゾールは, ハエ, カ, ゴキブリなどの衛生害虫の家庭用殺虫剤として国の内外で広く使用されている殺虫剤のひとつであり, 殺虫成分としては多くの場合, 天然ピレトリンをはじめ, フタルスリン (N-(3, 4, 5, 6-Tetrahydrophthalimido) methyl *dl-cis, trans*-chrysanthemate, ネオピナミン®), レスメトリン (5-Benzyl-3-furylmethyl *dl-cis, trans*-chrysanthemate, クリスロン®), アレスリン (dl-3-Allyl-2-methylcyclopent-2-en-4-one-1-yl *dl-cis, trans*-chrysanthemate, ピナミン®) などのピレスロイド系化合物が用いられ, 他に, 有機リン系殺虫剤や塩素系殺虫剤が使用されることもあり, また, ピペロニルブトキシサイド (3, 4-Methylenedioxy-6-propylbenzyl butyldiethylene glycol ether) などの増強剤が使用されていることが多い。

ピレスロイド系化合物の定量法として, 水銀還元法¹⁾, 比色法²⁾, 赤外線吸収スペクトル法^{3, 7)}, 薄層クロマトグラフ法⁴⁾, ポーラログラフ法^{5, 6)}, ガスクロマトグラフ法 (GC 法)^{8, 9, 10, 11)} などが報告されている。エアゾール中の有効成分の分析には, 共存する他の成分の影響なく定量する必要があり, それには GC 法が最も優れており, 製剤中の有効成分の定量法について

はすでに若干の報告¹²⁻¹⁹⁾があるが, これらはいずれも特定のピレスロイド系化合物に限られていて, 特にエアゾール製剤の分析に関する報告^{18, 19)}は少ない。そこで著者らはエアゾール製剤中に最も広く使用されているフタルスリンの定量法を中心に, レスメトリン, アレスリンをはじめ, 共存する他の殺虫成分や増強剤の系統的な定量法を検討し, エアゾール製剤中のほとんどの有効成分を分析できる方法を見出した。また, 本法により市販エアゾールを分析したのでその結果について合わせて報告する。分析法の概要を Fig. 1 に示す。

分 析 法

1. 試薬および装置

定量用基準品: フタルスリン, アレスリンおよびレスメトリンはいずれも工業用原体を用い, 含量を GC 法²⁰⁾で求めて使用する。また, ピレトリンの定量には天然ピレトリンを使用し, 水銀還元法¹⁾によりピレトリン I および II の含有量をそれぞれ求めて用いる。ピペロニルブトキシサイドの定量には工業用原体を用い, 比色法²¹⁾で含量を求めて使用する。

クロロホルム: JIS 試薬特級

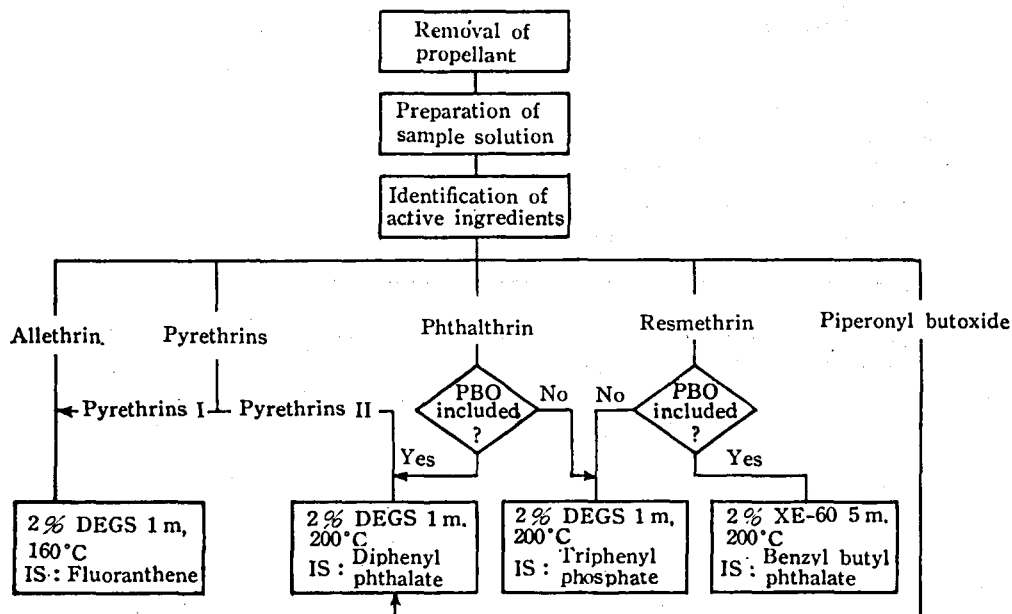


Fig. 1. Flow diagram for the analysis of aerosol formulations.

PBO: Piperonyl butoxide, IS: Internal standard.

内標準溶液A：ジフェニルフタレート（市販試薬）約 100 mg を精密に量り，クロロホルムを加えて溶かし正確に 50 ml とし，フタルスリン，ピレトリンⅡおよびピペロニルトキサイドの定量に用いる。

内標準溶液B：リン酸トリフェニル（市販試薬）約 100 mg を精密に量り，クロロホルムを加えて溶かし正確に 50 ml とし，フタルスリンおよびレスメトリンの定量に使用する。

内標準溶液C：ベンジルブチルフタレート（市販試薬）約 125 mg を精密に量り，クロロホルムを加えて溶かし正確に 50 ml とし，レスメトリンの定量に使用する。

内標準溶液D：フルオランテン（市販試薬）約 70 mg を精密に量り，クロロホルムを加えて溶かし正確に 50 ml とし，アレスリンおよびピレトリンⅠの定量に使用する。

カラム充てん剤：酸洗いし，シラン処理した 60～80 メッシュの Chromosorb W に DEGS あるいは XE-60 を重量で 2% 含浸したものを用いる。

ガスクロマトグラフ：島津 GC-5A 型，検出器は水素炎イオン化型検出器。

積算計：島津 ITG-4A 形デジタルインテグレータ。

2. 試料溶液の調製

2-1. オイルベースエアゾール

エアゾール缶の重量 (Ag) を正確に量ったのち，缶

をドライアイス・メタノール混合液で -45°C に冷却する。缶のノズルを軽く押して内容物が噴射しないことを確認し，缶の上部に小孔をいくつかあけて液化ガスを室温で徐々に放出する。ガスを放出したのち，缶を $35\sim 40^{\circ}\text{C}$ の温水中で加温して溶存ガスを完全に除去したのち，缶の重量 (Bg) を量る。液部を 200 ml のメスフラスコに移し，缶をクロロホルムで洗い，洗液も合わせてフラスコに入れクロロホルムを加えて正確に 200 ml とし，試料溶液とする。別に空缶の重量 (Cg) を量る。A, B, C よりつぎの値を算出する。

$$\text{総内容量 (g)} = A - C, \quad \text{ガス部 (\%)} = [(A - B) / (A - C)] \times 100, \quad \text{液部 (\%)} = [1 - (A - B) / (A - C)] \times 100$$

2-2. ウォーターベースエアゾール

2-1 と同様に操作してガスを完全に除去したのち，液部を 500 ml の分液ロートに移し，缶をクロロホルム 10 ml ずつで 3 回洗い，洗液も分液ロートに移す。飽和食塩水 10 ml を加えてよく振り混ぜ，クロロホルムで抽出する。さらに水層をクロロホルム約 50 ml ずつで 2 回抽出し，全クロロホルム抽出液を合わせて，無水硫酸ナトリウム 10 g を加えて脱水し，ろ過する。ろ液は 200 ml メスフラスコに移し，残渣をクロロホルム 10 ml ずつで 3 回洗い，洗液もろ液に合わせ，さらにクロロホルムを加えて全量を正確に 200 ml とし，試料溶液とする。総内容量，ガス部および液部はそれぞれ 2-1 の計算式を用いて算出する。

3. 定量法

3-1. フタルスリン

(1) ピペロニルブトキサイドを含む場合、フタルスリン基準品約 50mg を精密に量り、クロロホルムを加えて溶かし、正確に 10ml とする。この液 1, 2 および 3 ml をそれぞれ正確に量り、これらに内標準溶液 A 5 ml を正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて検量線溶液とする。検量線溶液 1 μ l につき、Table 1 の GC 条件 A で試験し、ピーク面積を測定し、フタルスリンのジフェニルフタレートに対するピーク面積比を縦軸にとり、それらの重量比を横軸にとって検量線を作成する。一方、試料溶液のフタルスリン約 10mg に対応する量を正確に量り、内標準溶液 A 5 ml を正確に加え、クロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて定量溶液とする。定量溶液 1 μ l につき、検量線の作成と同様に操作してフタルスリンのジフェニルフタレートに対するピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比 R を求め、次式によりフタルスリンの含量を算出する。

$$\text{フタルスリンの含量(\%)} = \frac{R \times \text{ジフェニルフタレートの量 (mg)} \times 0.02 \times P}{\text{試料採取量 (ml)} \times \text{総内容量 (g)}}$$

ただし、P はフタルスリン基準品の含量(\%)

(2) その他の場合、内標準溶液 B を用い、(1) と同様にして含量を求める。

3-2. レスメトリン

(1) ピペロニルブトキサイドを含む場合、レスメトリン基準品約 100mg を精密に量り、クロロホルムを加えて溶かし、正確に 50ml とする。この液 1, 2 および 3 ml をそれぞれ正確に量り、これらに内標準溶液 C 2 ml を正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて検量線溶液とする。検量線溶液 1 μ l につき、Table 1 の GC 条件 C で試験し、ピーク面積を測定し、レスメトリンのベンジル

ブチルフタレートに対するピーク面積比を縦軸にとり、それらの重量比を横軸にとって検量線を作成する。一方、レスメトリン 4 mg に対応する試料溶液を正確に量り、内標準溶液 C 2 ml を正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて定量溶液とする。定量溶液 1 μ l につき、検量線の作成と同様に操作し、レスメトリンのベンジルブチルフタレートに対するピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比 R を求め、次式によりレスメトリンの含量を算出する。

$$\text{レスメトリンの含量(\%)} = \frac{R \times \text{ベンジルブチルフタレートの量 (mg)} \times 0.008 \times P}{\text{試料採取量 (ml)} \times \text{総内容量 (g)}}$$

ただし、P はレスメトリン基準品の含量(\%)

(2) その他の場合、内標準溶液 B を用いて、Table 1 の GC 条件 A で(1)と同様に操作して含量を求める。

3-3. アレスリン

アレスリン基準品約 50mg を精密に量り、クロロホルムを加えて溶かし、正確に 10ml とする。この液 1, 2 および 3 ml をそれぞれ正確に量り、これらに内標準溶液 D 5 ml を正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて検量線溶液とする。検量線溶液 1 μ l につき、Table 1 の GC 条件 B で試験し、ピーク面積を測定し、アレスリンのフルオランテンに対するピーク面積比を縦軸にとり、それらの重量比を横軸にとって検量線を作成する。一方、試料溶液のアレスリン約 10mg に対応する量を正確に量り、内標準溶液 D 5 ml を正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を 20ml とし、よく振り混ぜて定量溶液とする。定量溶液 1 μ l につき、検量線の作成と同様に操作してアレスリンのフルオランテンに対するピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比 R を求め、次式によりアレスリンの含量を算出する。

Table 1. Conditions of gas chromatography for the determination of active ingredients in aerosol formulations.

	Condition A	Condition B	Condition C
Apparatus	Shimadzu GC-5A	Shimadzu GC-5A	Shimadzu GC-5A
Column	Glass 1 m $\times$ 3 mm ϕ	Glass 1 m $\times$ 3 mm ϕ	Glass 5 m $\times$ 3 mm ϕ
Liquid phase	2% DEGS	2% DEGS	2% XE-60
Support	Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80)	Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80)	Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80)
Column temp.	200°C	160°C	200°C

Carrier gas: N₂ 50 ml/min, Injection temp.: 350°C, Detector temp.: 350°C
Hydrogen flow rate: 50 ml/min, Air flow rate: 0.9 l/min.

アレスリンの含量(%)=

$$\frac{R \times \text{フルオランテンの量(mg)} \times 0.02 \times P}{\text{試料採取量(ml)} \times \text{総内容量(g)}}$$

ただし、Pはアレスリン基準品の含量(%)。

3-4. ピレトリン

(1) ピレトリンⅠ ピレトリンⅠ50mgに対応するピレトリン基準品を精密に量り、クロロホルムを加えて溶かし正確に10mlとする。この液1, 2および3mlをそれぞれ正確に量り、これらに内標準溶液D 5mlを正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を20mlとし、よく振り混ぜて検量線溶液とする。検量線溶液1μlにつき、Table 1のGC条件Bで試験し、シネリンⅠ、ジャスモリンⅠおよびピレトリンⅠの各ピーク面積を求め、これらの総ピーク面積のフルオランテンに対する面積比を縦軸にとり、それらの重量比を横軸にとって検量線を作成する。一方、ピレトリンⅠ約10mgに対応する試料溶液を正確に量り、内標準溶液D 5mlを正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を20mlとし、よく振り混ぜて定量溶液とする。定量溶液1μlにつき、検量線溶液と同様に操作し、シネリンⅠ、ジャスモリンⅠおよびピレトリンⅠの総ピーク面積のフルオランテンに対するピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比Rを求め、次式によりピレトリンⅠの含量を算出する。

ピレトリンⅠの含量(%)=

$$\frac{R \times \text{フルオランテンの量(mg)} \times 0.02 \times P_I}{\text{試料採取量(ml)} \times \text{総内容量(g)}}$$

ただし、P_Iはピレトリン基準品中のピレトリンⅠの含量(%)。

(2) ピレトリンⅡ (1)の検量線溶液にさらに内標準溶液A 2mlを正確に加え、Table 1のGC条件Aで試験し、シネリンⅡ、ジャスモリンⅡおよびピレトリンⅡの各ピーク面積を求め、これらの総ピーク面積のジフェニルフタレートに対するピーク面積比を縦軸にとり、それらの重量比を横軸にとって検量線を作成する。同様にして(1)の定量溶液に内標準溶液A 2mlを正確に加え、この液1μlにつき、検量線の作成と同様に操作してシネリンⅡ、ジャスモリンⅡおよびピレトリンⅡの総ピーク面積のジフェニルフタレートに対するピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比Rを求め、次式によりピレトリンⅡの含量を算出する。

ピレトリンⅡの含量(%)=

$$\frac{R \times \text{ジフェニルフタレートの量(mg)} \times 0.008 \times P_{II}}{\text{試料採取量(ml)} \times \text{総内容量(g)}}$$

ただし、P_{II}はピレトリン基準品中のピレトリンⅡの含量(%)。

(1)で求めたピレトリンⅠの含量および(2)で求めたピレトリンⅡの含量をピレトリンの含量とする。

3-5. ピペロニルブトキサイド

ピペロニルブトキサイド基準品約50mgを精密に量り、クロロホルムを加えて溶かし正確に10mlとする。この液1, 2および3mlをそれぞれ正確に量り、これらに内標準溶液A 5mlを正確に加え、さらにクロロホルムを加えて全量を20mlとし、よく振り混ぜて検量線溶液とする。検量線溶液1μlにつき、Table 1のGC条件Aで試験し、検量線を作成する。一方、ピペロニルブトキサイド約10mgに対応する試料溶液を正確に量り、検量線の作成と同様に操作して、ピーク面積比を求め、検量線から対応する重量比Rを求め、次式によりピペロニルブトキサイドの含量を算出する。

ピペロニルブトキサイドの含量(%)=

$$\frac{R \times \text{ジフェニルフタレートの量(mg)} \times 0.02 \times P}{\text{試料採取量(ml)} \times \text{総内容量(g)}} - Q$$

ただし、Pはピペロニルブトキサイドの含量(%)、

Qはレスメトリンの含量(%)。

実験結果および考察

1. 有効成分の同定

エアゾール剤に含まれる有効成分としてフタルスリンが最も多く用いられ、他に、レスメトリン、アレスリン、ピレトリンなどのピレスロイド系殺虫剤が使用されることが多い。また、増強剤としてピペロニルブトキサイドが使用されていることが多く、これらのほかにいくつかの殺虫成分や増強剤が使用されている。これらの成分相互の効率的な分離条件を検討した結果、カラム液相としてシリコン XE-60 および DEGS が最も良く、中でも後者が優れていたため、主として DEGS のカラムで同定および定量を行なった。しかし、DEGS カラムでは、ピペロニルブトキサイドとレスメトリンの分離が悪く、また、アレスリンと MGK-264, IBTA とリンデンの保持時間が接近し、ピークの同定を誤る危険性があるため、別に、XE-60 のカラムでも保持時間から各ピークを確認し、同定の正確さを期した。Table 2 に DEGS および XE-60 カラムにおける各成分のフタルスリンに対する相対保持時間を示す。

2. 定量法

フタルスリンは定量法の GC 操作条件で保持時間約 5 分で溶出し、内標準物質としては保持時間があまり変わらないリン酸トリフェニルが最適であったが、ピペロニルブトキサイドが共存する場合、ピペロニルブトキサイドの不純物の 1 つである Bis (2-*n*-propyl-4, 5-methylenedioxyphenyl) methane のピークとリン酸トリフェニルのピークが分離せず、フタルスリンを正確に定量できなかった。そこで、ピペロニルブトキサイドと共存するフタルスリンの定量には内標準物質

Table 2. Relative retention times of some insecticides and synergists on DEGS and XE-60 columns.

Compounds	Chemical names	Retention times relative to phthalthrin	
		DEGS ^{a)}	XE-60 ^{a)}
Lethane 384	β -Butoxy- β -thiocyanodiethyl ether	0.018	0.026
α -BHC	1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane, α -isomer	0.053	0.048
S-421	Octachlorodipropyl ether	0.073	0.074
IBTA	Isobornyl thiocyanacetate	0.053 0.084	0.079 0.113
Lindane(γ -BHC)	1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane, γ -isomer	0.084	0.074
MGK-264	N-(2-Ethylhexyl)-bicyclo [2, 2, 1]-5-heptene-2, 3-dicarboximide	0.097	0.152
Allethrin (Pynamin [®])	<i>dl</i> -3-Allyl-2-methylcyclopent-2-en-4-one-1-yl <i>dl</i> - <i>cis</i> , <i>trans</i> -chrysanthemate	0.106	0.139
Synepirin 500	N-(2-Ethylhexyl)-1-isopropyl-4-methylbicyclo [2, 2, 2] octo- 5-en-2-, 3-dicarboximide	0.155	0.273
Cinerin I	3-(2'-Butenyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemumic acid	0.159	0.208
Jasmolin I	3-(2'-Pentenyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemumic acid	0.188	0.268
Dieldrin	1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a- octahydro-1, 4-endo, exo--5, 8-dimethanonaphthalene	0.235	0.199
δ -BHC	1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane, δ -isomer	0.259 ^{b)}	
β -BHC	1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane, β -isomer	0.288 ^{b)}	
<i>o</i> , <i>p</i> '-DDT	1, 1, 1-Trichloro-2-(2'-chlorophenyl)-2-(4'-chlorophenyl) ethane	0.295	0.221
Fenitrothion (Sumithion [®])	0, 0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate	0.310	0.220
Pyrethrin I	3-(2', 4'-Pentadienyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemumic acid	0.314	0.370
Resmethrin (Chrysron [®])	5-Benzyl-3-furylmethyl <i>dl</i> - <i>cis</i> , <i>trans</i> -chrysanthemate	0.48	0.35
Piperonyl butoxide	3, 4-Methylenedioxy-6-propylbenzyl butyldiethylene glycol ether	0.50	0.39
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDT	1, 1, 1-Trichloro-2, 2-bis(4'-chlorophenyl) ethane	0.53	0.41
Bucarpolate	Butyldiethylene glycol ester of 3, 4-methylenedioxy-benzoic acid	0.65	0.40
Phthalthrin (Neo-Pynamin [®])	N-(3, 4, 5, 6-Tetrahydrophthalimido) methyl <i>dl</i> - <i>cis</i> , <i>trans</i> - chrysanthemate	1.00	1.00
Cinerin II	3-(2'-Butenyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemum dicarboxylic acid monomethyl ester	1.34	1.39
Jasmolin II	3-(2'-Pentenyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemum dicarboxylic acid monomethyl ester	1.51	1.68
Methoxychlor	1, 1, 1-Trichloro-2, 2-bis(4-methoxyphenyl) ethane	1.66	0.85
Pyrethrin II	3-(2', 4'-Pentadienyl)-4-methyl-2-oxo-3-cyclopenten-1-yl ester of chrysanthemum dicarboxylic acid monomethyl ester	2.31	2.15
Sulfoxide	N-Octyl sulfoxide of isosafrole	3.16	1.75

a) Column: 2% liquid phase coated on Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh) was packed in a glass column 1 m in length and 3 m in inner diameter.

Column oven temperature: 170 or 200°C.

b) Tentatively identified by their relative retention times reputed in Reference 23).

にジフェニルフタレートを用いることにした。ジフェニルフタレートはフタルスリンよりはるかに遅く溶出し、分析に長時間を要する欠点はあるがピペロニルブトキサイドの共存下でフタルスリンを正確に定量でき、また、ピペロニルブトキサイドもフタルスリンと同時に定量できた。一方、XE-60のカラムでは、前記の不純物ピークとフタルスリンのピークが分離せず、ピペロニルブトキサイド共存下のフタルスリンを正確に定量できなかった。フタルスリンのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示す。なおピペロニルブトキサイド中の不

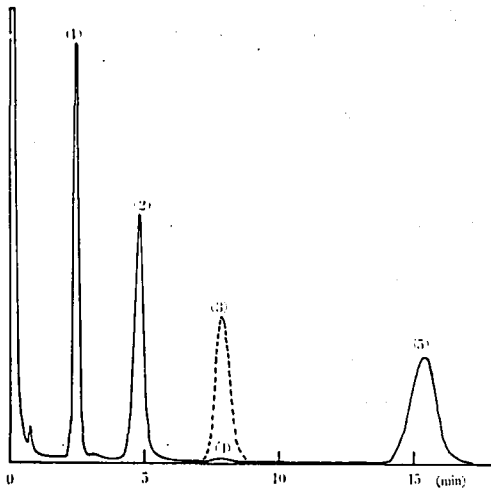


Fig. 2. Gas chromatogram of phthalthrin and piperonyl butoxide mixture.

(1) Piperonyl butoxide (2) Phthalthrin (3) Triphenyl phosphate (IS) (4) Bis (2-n-propyl-4, 5-methylenedioxyphenyl) methane in piperonyl butoxide (5) Diphenyl phthalate (IS) Operational conditions; apparatus Shimadzu GC-5A, column: 1m×3mmφ glass column, packing: 2% DEGS/Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh), column temp.: 200°C, carrier gas: N₂ 50ml/min.

純物の構造については、島津 LKB-9000 型 GC-MS で確認した。

レスメトリンは、Fig. 3 に示すように、リン酸トリフェニルを内標準物質としてフタルスリンも同時に定量できた。しかし、ピペロニルブトキサイドが共存する場合、DEGS カラムでは両者の分離が悪くて定量できず、XE-60 のカラムでは DEGS カラムに比して分離が良く、カラムの長さを 5 m にすれば、Fig. 4 に示すように、レスメトリンに対して約 20 倍のピペロニルブトキサイドが含まれていても両者を分離でき、レ

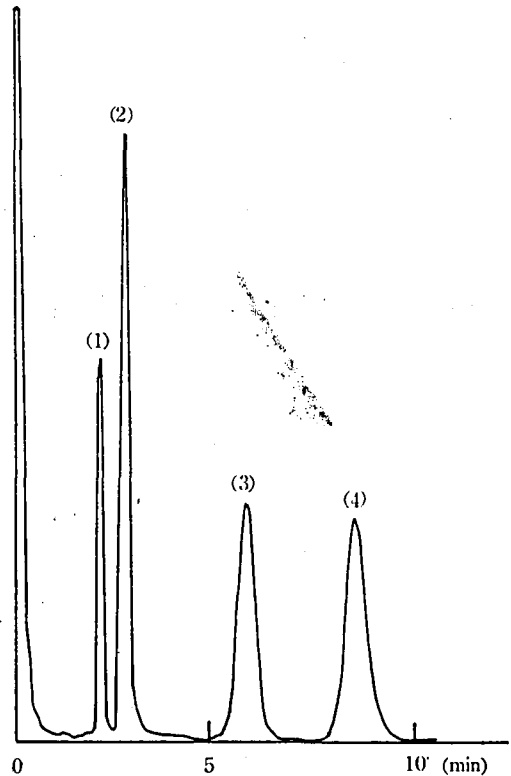


Fig. 3. Gas chromatogram of resmethrin, phthalthrin and fenitrothion mixture.

(1) Fenitrothion (2) Resmethrin (3) Phthalthrin (4) Triphenyl phosphate (IS)

Operational condition; apparatus: Shimadzu GC-5A, column: 1m×3mmφ glass column, packing: 2% DEGS/Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh), column temp.: 200°C, carrier gas: N₂ 50 ml/min.

スメトリンを正確に定量できた。

アレスリンはフタルスリンの条件ではピークが早く溶出しすぎて定量できず、カラム温度を 160°C に下げ、内標準物質にフルオランテンを用いて DEGS のカラムで定量できた。

ピレトリンはピペロニルブトキサイドやフタルスリンなどと混合使用されることが多く、2% DEGS のカラムを使用すればピレトリン中の 6 成分 (シネリン I, ジャスモリン I, ピレトリン I, シネリン II, ジャスモリン II およびピレトリン II) をそれらの妨害なく定量できた。すなわち、ピレトリン I 類をアレスリンと同一の GC 条件で定量し、ピレトリン II 類はフタルスリンの GC 条件で分析し、これらの含量をピレトリ

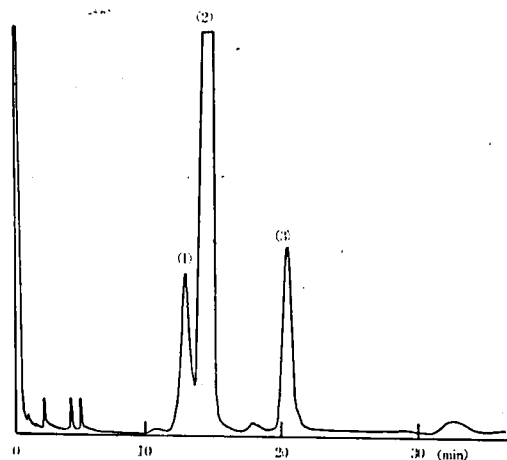


Fig. 4. Gas chromatogram of resmethrin and piperonyl butoxide mixture.

(1) Resmethrin (2) Piperonyl butoxide
(3) Benzyl butyl phthalate (IS)

Operational condition; apparatus: Shimadzu GC-5A, column: 5 m × 3 mmφ glass column, packing: 2% XE-60/Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh) column temp.: 200°C, carrier gas: N₂ 50 ml/min.

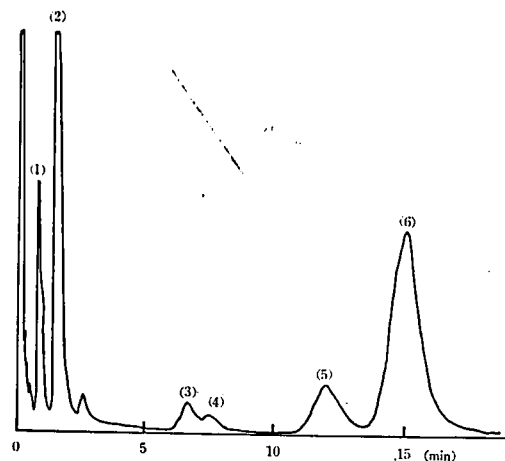


Fig. 6. Gas chromatogram of pyrethrins.

(1) Pyrethrins I (2) Fluoranthene (IS for pyrethrins I) (3) Cinerin II (4) Jasmorin II (5) Pyrethrin II (6) Diphenyl phthalate (IS for pyrethrins II)

Operational conditions; apparatus: Shimadzu GC-5A, column: 1 m × 3 mmφ glass column, packing: 2% DEGS/Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh), column temp.: 200°C, carrier gas: N₂ 50 ml/min.

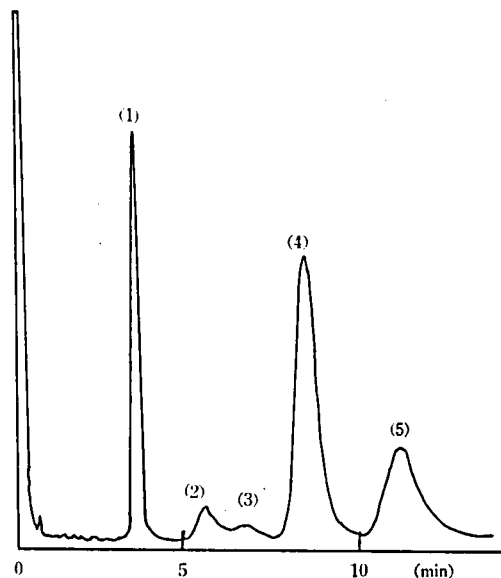


Fig. 5. Gas chromatogram of allethrin and pyrethrins mixture.

(1) Allethrin (2) Cinerin I (3) Jasmorin I (4) Fluoranthene (IS) (5) Pyrethrin I

Operational conditions; apparatus: Shimadzu GC-5A, column: 1 m × 3 mmφ glass column, packing: 2% DEGS/Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh) column temp.: 160°C, carrier gas: N₂ 50 ml/min.

ンの含量とした。本条件ではシネリンⅡとジャスモリンⅡの分離が若干良くないが、面積測定にはさしつかえなかった。なお、XE-60のカラムでは両者とも完全に分離できた。Fig. 5; Fig. 6 にアレスリンおよびピレトリンの定量条件におけるガスクロマトグラムを示す。

ピペロニルブトキサイドはフタルスリンと同一のGC条件で定量できたが、レスメトリンが含まれている場合、ピペロニルブトキサイドとレスメトリンとが分離できずレスメトリンとの含量で定量し、別にレスメトリン含量を求め、その差からピペロニルブトキサイドを定量した。

フタルスリン、レスメトリン、アレスリン、ピレトリンおよびピペロニルブトキサイドの検量線を Fig. 7 に示す。いずれも原点を通る直線となった。

試料によってはこれら以外の有効成分が含まれている場合もあるが、製剤中のそれらのピークを同定し、DEGS カラムで適当な内標標準物質を用いて定量できた。特に、DDVP は低沸点化合物で、エアゾール中のデオベースのピークと分離せず定量できなかったもので、すでに報告²²⁾したように検出器に炎光光度検出器を使用してデオベースの妨害を除き、正確に定量できた。

ガスクロマトグラムのピーク面積はデジタルインテ

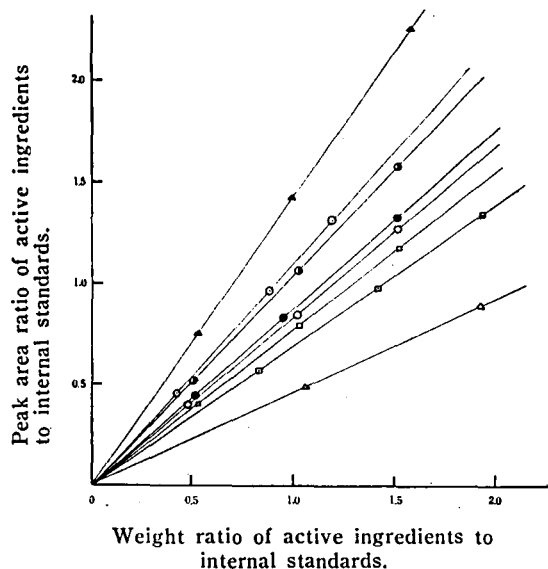


Fig. 7. Calibration curves.

- : Phthalthrin (IS: diphenyl phthalate),
- : Phthalthrin (IS: triphenyl phosphate),
- : Resmethrin (IS: benzyl butyl phthalate),
- : Resmethrin (IS: triphenyl phosphate),
- : Allethrin (IS: fluoranthene),
- ▲—: Pyrethrins (IS: fluoranthene),
- △—: Pyrethrins (IS: diphenyl phthalate),
- : Piperonyl butoxide (IS: diphenyl phthalate).

グレートで求めたが、試料によってはデオベースなどの影響でベースラインの変動が大きく、インテグレートでの積分が不正確となって使用できない場合もあり、その場合は接線三角法あるいは半値巾法でピーク面積を求めた。

3. 試料の分析結果

国内エアゾール27件、国外エアゾール52件を分析した。それらの結果を Table 3 および Table 4 に示す。国内エアゾールの殺虫成分としては、フタルスリンを含む試料が大部分で25件 (93%)、レスメトリンは2件 (8%)、アレスリン4件 (15%)、ピレトリン5件 (19%) などであった。増強剤としては、ピペロニルブトキシサイドを用いた試料が22件 (82%)、サイネピリン500 7件 (26%)、S-421 8件 (31%) などであった。国外エアゾールの場合、殺虫成分としてはフタルスリン30件 (58%)、レスメトリン6件 (12%)、アレスリン5件 (10%)、ピレトリン18件 (35%)、DDVP 9件 (17%)、DDT およびリンデンのおおの3件 (6%) などであった。増強剤としてはピペロニルブトキシサイドが33件 (63%) の試料に検出されたが増強剤の検出されない試料もかなりあった。

結 言

殺虫エアゾール中のピレスロイド系化合物およびその他の殺虫成分、増強剤を GC 法により系統的に定量できる方法を検討した。GC カラムとして2% DEGS (長さ1m, 内径3mm) が有効成分相互の分離が良く、フタルスリン、レスメトリン、アレスリンおよびピレトリンを定量でき、他の殺虫成分や増強剤もこのカラムを用いて定量できた。しかし、レスメトリンはピペロニルブトキシサイドと共存する場合には、これら2成分の分離が困難であったので、2% XE-60 (長さ5m, 内径3mm) で両者を分離し、レスメトリンを定量できた。

本法により国内外のエアゾール79件を分析した。こ

Table 3. Analytical results of 27 domestic aerosol formulations.

Active ingredients	Number of samples detected	Percentage in all samples	Content (%) ^{a)}	Main admixed components
Phthalthrin	25	93	0.09-0.26	b)
Pyrethrins	5	19	0.04-0.85	PBO c)
Resmethrin	2	8	0.03-0.65	PBO and S-421
Allethrin	4	15	0.09-0.56	PBO
DDVP	1	4	1.90	Phthalthrin
Lindane	1	4	0.68	Phthalthrin
PBO	22	82	0.09-1.52	b)
Synepirin 500	7	26	0.21-0.95	Phthalthrin and PBO
S-421	8	31	0.14-2.30	Phthalthrin
MGK-264	1	4	0.69	Phthalthrin
IBTA	1	4	0.36	Phthalthrin

a) Weight percent of active ingredients to total contents in the formulations.

b) Miscellaneous components.

c) PBO: Piperonyl butoxide.

Table 4. Analytical results of 52 foreign aerosol formulations.

Active ingredients	Number of samples detected	Percentage in all samples	Content(%) ^{a)}	Main admixed components
Phthalthrin	30	58	0.06-0.39	b)
Pyrethrins	18	35	0.004-0.45	PBO ^{c)}
Resmethrin	6	12	0.09-0.11	Phthalthrin
Allethrin	5	10	0.05-0.37	
DDVP	11	21	0.10-4.85	PBO
Lindane	3	6	0.24-0.55	
PBO	33	63	0.08-1.55	b)
DDT	3	6	0.30-0.97	
Dursban	1	2	0.72	Pyrethrins
Gardona	1	2	0.53	Pyrethrins
Methoxychlor	2	4	1.09-2.10	Pyrethrins
Cyanox	1	2	0.46	Phthalthrin and PBO
Dieldrin	1	2	0.60	
Fenitrothion	1	2	0.50	Allethrin and DDVP
MGK-264	1	2	0.004	Pyrethrins and DDVP
Sancide	1	2	2.12	
Sulfoxide	1	2	1.50	Pyrethrins

a) Weight percent of active ingredients to total contents in the formulations.

b) Miscellaneous components.

c) PBO: Piperonyl butoxide.

れらの中で殺虫成分としてフタルスリンを含む試料が全体の69%, ピレトリン28%, アレスリン14%, レスメトリン12%で, 他に, DDVP, リンデン, DDT などが含まれ, また, 増強剤としてはピペロニルブトキサイドが最も多くの試料に用いられ, 全体の69%であり, 他に, サイネピリン500, S-421などが検出された。

終わりに, 本研究の発表を許可された当研究所谷口 謙検定部長ならびに吉岡英一分析課長に深謝する。

文 献

- Hortz, W.: "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists", 10 th Ed., p.50. *Ass. Off. Chem.*, Washington (1965).
- 馬場直道, 切畑光統, 大野 稔, 高野武之助, 河野恵子: 防虫科学, 37, 155 (1972).
- 大井尚文, 梅田 勲: 分析化学, 15, 280 (1966).
- 大井尚文, 梅田 勲: 分析化学, 15, 285 (1966).
- 大岩俊彦, 井上雄三, 植田 稔, 大野 稔: 防虫科学, 18, 142 (1953).
- 山田良一, 佐藤 勉, 岩田恕一: 防虫科学, 17, 31 (1952).
- Freeman, S.K.: *Anal. Chem.*, 27, 1268 (1955).
- Baba, N., A. Nagayasu and M. Ohno: *Agr. Biol. Chem.*, 34 (3), 343 (1970).
- Nakanishi, M., T. Kuriyama and A. Kudo: 防虫科学, 35, 96 (1970).
- Murano, A., S. Fujiwara, M. Horiba and J. Miyamoto: *Agr. Biol. Chem.*, 35, 1200 (1971).
- Murano, A., T. Doi and H. Kitahara: *Agr. Biol. Chem.*, 56 (8), 1277 (1972).
- 村山 普, 京極和旭, 井口辰興: 農化, 42, 676 (1968).
- Heath, R.R.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 56, 1328 (1972).
- 高野武之助: 防虫科学, 39, 96 (1974).
- 井口辰興, 沢崎賢二, 林 晃史: 農化, 48, 1 (1974).
- Meinen, V.J., D.C. Kassera: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 56, 562 (1973).
- Kawano, Y.K., K.H. Yanagihara, A. Bevenue: *J. Chromatog.*, 90, 119 (1974).
- Bevenue, A., Y. Kawano and F. Delano: *J. Chromatog.*, 50, 49 (1970).
- Kawano, Y. and A. Bevenue: *J. Chromatog.*, 72, 51 (1972).

- 20) Murano, A.: *Agr. Biol. Chem.*, 36, 2203(1972).
- 21) Jones, H. A., J. Ackermann and M. E. Webster: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 55, 96 (1972).
- 22) 堀場正雄, 北原 一, 村野 敦: 分析化学, 22, 595 (1973).
- 23) Thomson, J. F., A. C. Walker and R. F. Moseman: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 52, 1263 (1969).

Summary

Analytical methods for the systematic determination of pyrethroidal insecticides in aerosol formulations have been developed by gas chromatography with a flame ionization detector. Most of active ingredients in aerosol formulations, such as phthalthrin, resmethrin, allethrin, pyrethrins, piperonyl butoxide and so on, were separated successfully from one another using a gas chromatographic column, 3 mm i.d. and 1 m in length, containing the support Chromosorb W (AW, DMCS, 60-80 mesh) coated with 2% DEGS, and they could be determined on this column only by the change of the column temperature and internal standards. Phthalthrin and resmethrin were determined at 200°C using triphenyl phosphate as an internal standard, pyrethrins II were determined using diphenyl

phthalate as an internal standard and allethrin and pyrethrins I were determined at 160°C using fluoranthene as an internal standard. When piperonyl butoxide was admixed, the determination of phthalthrin was interfered with one of the impurities of piperonyl butoxide, so in this case diphenyl phthalate, although having a far longer retention time than those of phthalthrin and piperonyl butoxide, was useful as an internal standard for the simultaneous determination of both the two ingredients without any interference.

When resmethrin and piperonyl butoxide were admixed in aerosol formulations they could not be separated from each other, but they were separated from each other by use of a 2% XE-60 column, 3 mm i.d. and 5 m in length, instead of the DEGS column and they were determined using benzyl butyl phthalate as an internal standard. Almost all the other active ingredients in formulations such as lindane, synepirin 500, MGK-264, S-421, IBTA, DDT, dieldrin, dursban, gardona, fenitrothion, sancide, methoxychlor, sulfoxide, cyanox and so on could be determined on the DEGS column.

Under these conditions, 27 domestic and 52 foreign commercial aerosol formulations could be analysed.

Residues of Chlorinated Hydrocarbon Insecticides in Some Components of the Kôso River, Kochi, After 5 Years From the Prohibition of Their Use. Chisato HIRANO and Kyoko KATADA (Department of Agricultural Chemistry, Kochi University, Nangoku-shi, Kochi-783) Received June 7, 1975. *Botyu-Kagaku*, 40, 132, 1975. (with English Summary 137)

25. 有機塩素系殺虫剤による農地小河川の汚染の実態——1973年高知県香宗川での調査例 平野千里, 片田京子* (高知大学農学部農芸化学科) 50. 6. 7 受理

高知県香長平野の重要な灌漑用小河川である香宗川の中下流および川口附近の土佐湾海面から、水、河底土、水生植物を採取し、使用規制開始5年後の有機塩素系殺虫剤およびその関連化合物による汚染を調査した。河川水および海面水に、その存在が確認されたのはBHCの各異性体のみで、その濃度は α 体が10~70 ppt, β 体が10~30 ppt, γ 体が5~40 ppt, δ 体が0~10 pptであった。河底土には α -BHC (0.5~7.4 ppb) と γ -BHC (0.2~2 ppb) が含まれていた。水生植物には α -BHC (0.6~2.2 ppb) と γ -BHC (0.5~3 ppb) が確認された他、 β -BHC とアルドリンもかなりの頻度で認められた。調査水系の汚染度は、有機塩素系殺虫剤が広く使用されていた当時の河川一般の汚染度に比べれば、はるかに低くなっている。

いわゆる農薬残留は、それが人類の健康にとって有害であるかどうかともさることながら、まず本来存在すべきでない化学物質による環境の汚染というかたちで

* 現在高知県肥飼料検査所

捉えられるべきであろう。1971年、有機塩素系殺虫剤の使用が制限されてから4年余りを経た現在、残留性が高いとされているこれら化合物の環境中での残存の実態を知ることは、意味あることと思われる。たまた