

## エアゾル害虫忌避剤の成分分析

森 謙一郎\*, 横山 敏郎\*, 中村 義昭\*,  
寺島 潔\*, 大貫 奈穂美\*, 藤井 孝\*

### Determination of Ingredients in Aerosol Repellents for Noxious Insects

KEN'ICHIRO MORI\*, TOSHIRO YOKOYAMA\*,  
YOSHIAKI NAKAMURA\*, KIYOSHI TERASHIMA\*,  
NAHOMI OHNUKI\*, and TAKASHI FUJII\*

Gas chromatographic determination of three effective ingredients, *N,N*-diethyl-*m*-tolamide(ETO), *N*-octyl-bicycloheptendicarboxyimide(OHI) and di-*n*-plopylisocinkomeronate(PIS) in aerosol repellents for noxious insects was developed. In this method, aerosol contents solution was led to a volumetric vial by a tefron tube connected to needles at both ends. Weighing the vial, the specific gravity of aerosol solution was measured. The contents of the vial were diffused into an ethanol solution in a volumetric flask by the needled tube, achieving effective dilution. Recovery tests on home made aerosols were 98-101%. The analytical results of six commercial aerosol samples were 1.1-8.1%(w/v) for ETO, 0.1-0.3%(w/v) for OHI and 0.5-1.1%(w/v) for PIS.

**Keywords** : エアゾル aerosol , 虫よけ剤 insect repellent , *N,N*-ジエチル-*m*-トルアミド *N,N*-diethyl-*m*-tolamide , *N*-オクチル-ピシクロ [2,2,1] ヘプテン・ジカルボキシイミド *N*-octyl-bicyclo[2,2,1]heptendicarboxyimide, イソシンコメロン酸ジノルマルプロピル di-*n*-plopylisocinkomeronate, ガスクロマトグラフィー gaschromatography

### 緒 言

蚊, プヨ, ノミ, イエダニ等に刺されないように, あらかじめ身体にスプレーする虫よけ剤をエアゾル害虫忌避剤という. 近年のアウトドア志向の高まりに伴い, 夏~秋期には大量に使用されている. 平成9年の流通量は国産品700万缶, 輸入品220万缶であり, 平成10年以降もさらに増加の気配が見られる<sup>1)</sup>. エアゾル害虫忌避剤は農薬を直接人体に噴射するため, 皮膚障害を生じないように, 安全性は十分に確保されなければならない. また人体に使用することは吸引事故の危険性があり, この場合はエアゾル使用時の雰囲気中の成分濃度を測定して, 安全性を検討する必要がある. これらの前段階としてエアゾルの正確な分析法が必要である. エアゾル分析法は種々<sup>2, 3)</sup>報告がある. 著者等は噴射後気散する噴射剤や

溶剤の比重に左右されない分析法を作成<sup>4)</sup>したので, エアゾル害虫忌避剤への適用を試みた. しかし, エアゾル害虫忌避剤は成分含量が2%以上の高濃度のものがあり, 前報による方法は適用できなかった. そこで今回は前報と同様に試料の比重測定操作を含み, 希釈操作の可能な方法で, また試料濃度範囲の広いガスクロマトグラフィーによる分析法を作成したので報告する. 分析成分としては汎用害虫忌避剤成分である*N,N*-ジエチル-*m*-トルアミド(以下ETOと略す), *N*-オクチル-ピシクロ[2,2,1]ヘプテン・ジカルボキシイミド(以下OHIと略す)及びイソシンコメロン酸ジノルマルプロピル(以下PISと略す)の3成分を選択した.

\* 東京都立衛生研究所理化学部微量分析研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

\* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health,  
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

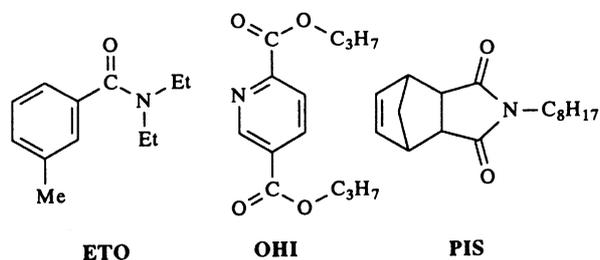


Fig.1. Structures for Tree Effective Ingredients in Aerosol Repellents for Noxious Insects

ETO: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide

OHI: *N*-octyl-bicyclo[2,2,1]heptendicarboxyimide

PIS: di-*n*-propyl isocinchomerate

### 実験の部

#### 1. 試薬, 器具及び装置

*N,N*-ジエチル-*m*-トルアミド (ETO) : 東京化成(株)製, *N*-オクチル-ビスクロ [2,2,1] ヘプテン・ジカルボキシイミド (OHI), イソシンコメロン酸ジノルマルプロピル (PIS) : 吉富製薬(株)試供品を用いた. エイコサン : 和光純薬工業(株)製を用いた.

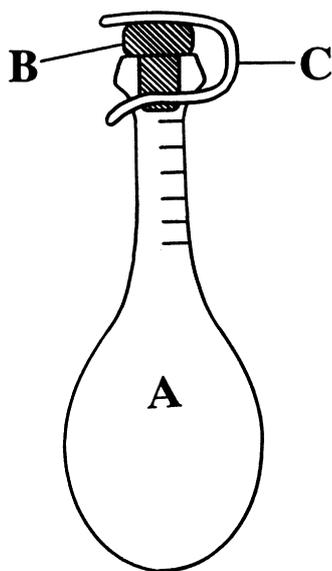


Fig.2. Vial

A: Glass Vial, 8.0cm in length, 3.0cm in diameter, 6.6ml, Scale: 0.1ml

B: Silicon Septum

C: Stainless Steel Stopper

バイアル : 市販品に適當なものが無いためFig.2 に示すとおりに自作した. バイアル頭部にガスクロマトグラフの注入口用シリコンセプタムを挿入し, 圧力で飛び出さないよう針金のストッパーを付けた. バイアル頸部に0.1mlの目盛りを付けた.

横穴針 : 直径0.4mm横穴付き23G × 4 cm注射針を用いた.

試作エアゾル : あらかじめ真空ポンプで吸引した100 mlエアゾル試験ビン<sup>3)</sup>に5.0%ETO, 0.2%OHI, 0.5%PISのエタノール溶液70mlを入れ, イソブタンを注入して100mlとした. 各濃度は市販製品の平均的な値とした.

両横穴針チューブ : 内径 1 mm, 30cm長のテフロンチューブ両端に横穴針を接続した.

#### 2. 試料

平成11年4月から平成11年8月までに都内で購入したエアゾル害虫忌避剤6品を用いた.

#### 3. 分析操作

あらかじめ真空ポンプで吸引したバイアルを氷とエタノールで約マイナス10 に冷却し, 試料エアゾル内容液を移し入れる. バイアルを暖め, 20 にて容量と重量を測定する. バイアル内容液をメスフラスコに移し入れ, バイアル内はエタノールで洗い込む. 微量のフッ石を入

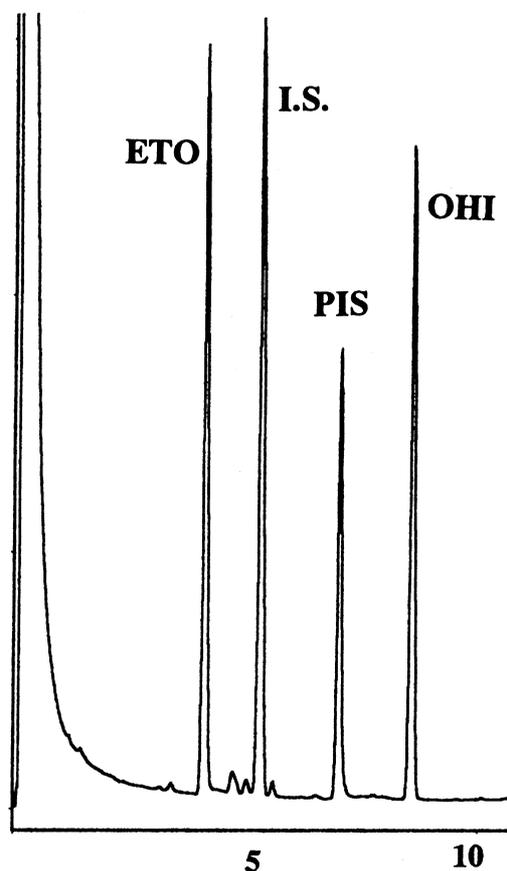


Fig.3. Typical Gas Chromatogram

ETO: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide

OHI: *N*-octyl-bicyclo[2,2,1]heptendicarboxyimide

PIS: di-*n*-propyl isocinchomerate

I.S.: Internal Standard, eicosane

れ, 40 水浴上で加温して噴射剤を放出し, エタノールを加えて一定容量にする. この溶液をさらに一定に希釈し, GCに注入して定量分析を行う. 分析値は重量対容量百分率として算出する.

#### 4. GC測定条件

カラム: DB-17, 0.53mmI.D. × 15m. キャリヤーガス: ヘリウム, 37ml/min. カラム温度: 130 °C, 2min - 10 °C/min - 250 °C, 10min, 注入口: 270 °C.

#### 結果及び考察

##### 1. 分析法の検討

1) バイアル 本法では耐圧性の定容量バイアルを用いた. これはエアゾル製品の使用後飛散する噴射ガスや溶剤の比重に分析値が変動しないよう, エアゾル内溶液の比重を求め, 定量値を重量対容量パーセントとして得る必要<sup>4)</sup>のためである. バイアルの容量は冷却又は加温時の操作性から 5 ~ 8 mlとした. バイアルには0.1mlの目盛りを刻み又, セプタムが内圧で飛ばないようにストッパーを装着した.

バイアルの吸引はロータリーポンプの真空ゴム管に横穴針を接続し, バイアルに刺して  $1 \times 10^{-3}$  -  $4 \times 10^{-3}$  Paに吸引した.

2) 冷却浴 100ml長形ピーカーに氷を入れ, 約マイナス20 °Cに冷却したエタノールを注ぎ入れるとマイナス  $10 \pm 2$  °Cの冷却浴が簡便に作れたのでこれを使用した.

3) 試料採取 冷却浴中にあらかじめ吸引したバイアルを浸け, 両横穴針チューブの一端針をバイアルセプタムに刺した. ただし針の位置は横穴がセプタムで塞がる位置とした. 試料エアゾルを十分に振とうし, ノズルを除き, ステムに他端針を接続<sup>3)</sup>した. 試料エアゾルは正立使用のものは正立で, 倒立使用のものは倒立して接続した. バイアルに刺した針を僅かに引き抜いてチューブ中の空気を除き, 次いで深く針を刺し入れて試料を採取した. バイアルに採取する際は, 20 °C加温時で上部空間ができないような状態が最良である. しかし冷却時にバイアルの最大容量まで試料内溶液を採取すると, 20 °C加温で内溶液が膨張してバイアルが破損する可能性がある. そこで上部空間容量を0.1-0.3mlとなるよう試料採取した. 本自作バイアルでは冷却時約6.0ml採取し, 20 °C水浴中5分放置して容量を約6.4ml, 上部空間約0.2 mlとした. 試料の噴射圧力が低くバイアルに十分な量を採取できない場合は試料エアゾルをドライヤーで加温して採取した.

4) 試料の希釈 希釈操作は以下のとおり行った. (1)

両横穴針チューブ一端をエタノール20mlを入れた100mlメスフラスコ中に浸けた. (2) 他端針をバイアルセプタムに刺し, バイアルを倒立した. (3) 噴射終了後バイアル及び針付きテフロンチューブをエタノールでメスフラスコ中に洗い込んだ. (4) メスフラスコに微少のフッ石を入れ, 40 °C水浴中で約10分間温めてエタノールに溶存する噴射ガスを放出した. (5) ガスの発生が止むのを確認後, 内標準の4%エイコサンヘキサン溶液5.0mlを加え, エタノールを加えて100mlとした. このようにして得られた溶液をエタノールで20倍に希釈してGCに注入した.

バイアルの噴射速度は横穴針の穴の大きさに比例し, バイアルに刺した針の穴をセプタムで調整することで噴射速度を下げる事ができた. しかしながら試作エアゾルを用いて回収率を測定したところ本横穴針は全開状態でETO, OHI, PIS共に回収率は98.5~101.4%であり, 各成分はメスフラスコ外へ飛散してないことが判明した. そこで噴射速度の調整は行わないこととした.

2. 回収率測定 試作エアゾルによる回収率を測定した結果をTable 1に示したが 98~101%と良好な結果を得た.

3. 市販製品の測定 市販のエアゾル害虫忌避剤6品目を本法により測定した結果をTable 2に示した. 特に

Table 1. Recovery of ETO, OHI and PIS Added to Test Aerosol

	Added %(w/v)	Found* %(w/v)	Recovery* %	C.V.* %
ETO	3.5	3.6	101	1.7
OHI	0.14	0.14	98	6.9
PIS	0.35	0.35	99	2.8

\*: n = 4

ETO: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide

OHI: *N*-octyl-bicyclo[2,2,1]heptendicarboxyimide

PIS: di-*n*-propyl isocinchomeronate

Table 2. Analytical Results of Six Commercial Aerosol Repellents for Noxious Insects

	ETO %(w/v)	OHI %(w/v)	PIS %(w/v)
Sample 1	8.1		
2	3.3		
3	1.6	0.7	
4	1.6		
5	1.5	0.5	0.1
6	1.1	1.1	0.3

ETO: *N,N*-diethyl-*m*-tolamide

OHI: *N*-octyl-bicyclo[2,2,1]heptendicarboxyimide

PIS: di-*n*-propyl isocinchomeronate

ETOはいずれも1%以上含有し、試料1は8.1%、試料2は3.3%の高濃度を検出した。市販試料のうちにはバイアル中で冷却により部分的に固化するものもあった。しかし20℃加温により融解し、操作性に問題はなかった。また今回市販品の半数は通常の使用法で噴射液が泡状の、いわゆるムース剤であったが、本試験法では支障は無く良好な操作性を得た。

#### ま と め

エアゾル害虫忌避剤中の3有効成分を正確に定量分析する方法を作成した。定容量バイアルを用いてエアゾル内容液を移し替えることにより、内容液の比重測定と希釈を効率的に行うことができた。市販のエアゾル害虫忌

避剤6品目を本法で定量分析したところETOを1.1-8.1%、OHIを0.5-1.1%、PISを0.1-0.3%検出した。

#### 文 献

- 1) '98エアゾル市場要覧：240-241, 平成9年12月1日, エアゾル産業新聞社, 東京.
- 2) Mori K., Nakamura Y., Kaneko M., : *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **39**, 317-323, 1993.
- 3) Mori K., Nakamura Y., Kaneko M., : *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **38**, 511-516, 1992.
- 4) Mori K., Nakamura Y., Ohnuki N. : *J. Health Sci.*, **45**, 289-292, 1999.