〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
25 (2) 80-95 (1979)

羊毛防虫加工剤の系統分析法¹⁾

鹿庭正昭, 小嶋茂雄, 中村晃忠,^{2a)} 佐藤洋子^{2b)}

国立衛生試験所,^{2a)} 横浜市衛生研究所^{2b)}

Systematic Analytical Method of Wool Mothproofing Agents¹⁾

MASAAKI KANIWA, SHIGEO KOJIMA,
AKITADA NAKAMURA^{2a)} and YOKO SATO^{2b)}
*National Institute of Hygienic Sciences^{2a)} and
Yokohama City Institute of Public Health^{2b)}*

(Received September 13, 1978)

A systematic method for analysis of dieldrin, Eulan U-33, Mitin LA, and Mitin FF from wool fabrics, which are being used as the main mothproofing agents in Japan, was established.

It was found that Eulan U-33, Mitin LA and Mitin FF are quantitatively extracted with ether from the 10 % NaOH solution of wool fabrics, but further extraction with hexane is necessary for dieldrin. Dieldrin and Eulan U-33 were determined by injecting the extract into the electron capture detection gas chromatograph (ECD-GC) fitted with 2 % OV-1 column. The extract was divided into two equal parts, the solvent was evaporated to dryness, and the residues were used to determine Mitin LA and Mitin FF. One of them was reacted with dimethyl sulfate in a basic medium and the resulting N-methyl compounds were determined by ECD-GC on 2 % OV-1 column. The other was hydrolyzed with 10 % NaOH under reflux and the resulting 3,4-dichloroaniline was determined as its trifluoroacetamide by ECD-GC on 1 % PEG-20 M column.

The limits of determination were as follows : dieldrin, 0.02 $\mu\text{g/g}$; Eulan U-33, 1 $\mu\text{g/g}$; Mitin LA, 0.5 $\mu\text{g/g}$; Mitin FF, 0.5 $\mu\text{g/g}$.

The content of these mothproofing agents in 48 commercial wool products was determined.

Keywords—mothproofing agent ; wool fabrics ; dieldrin ; Eulan U-33 ; Mitin LA ; Mitin FF ; systematic analytical method ; ECD-gaschromatography ; analytical data of commercial samples

ま え が き

羊毛製品の防虫加工剤として国内ではデイルドリン, オイラン U-33 polychlorinated N-chloromethylsulfonylphenoxylaniline, ミチン LA polychlorinated 2-trifluoromethyl-4-phenoxybenzimidazole および ミチン FF N-(3,4-dichlorophenyl)-N'-2 (2-sulfo-4-chlorophenoxy)-5-chlorophenyl urea が主に使われている。しかし、その加工の実態は未だ明らかではない。我々は先に羊毛製品中のデイルドリンの分析法を確立すると

もに、市販製品についての調査結果を報告した³⁾が、さらに今回、これらの4種の加工剤を対象とする系統分析法を確立し、若干の市販製品の調査を行なったので報告する。

これらの加工剤の構造は Chart 1 に示した通りである。工場や製品検査機関において既知の加工剤を定量する方法は既に各々の加工剤のメーカーから提示されている。すなわち、オイラン U-33 や ミチン FF の場合には、塩基で加水分解し、水蒸気蒸溜した後、ジアゾカップリ

1) 本報の一部は日本薬学会第98年会(昭和53年4月, 岡山)にて報告した。

2) Location : a) 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo (東京都世田谷区上用賀 1-18-1) ; b) 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama (横浜市磯子区滝頭 1-2-17)。

3) 鹿庭正昭, 毛利潤子, 小嶋茂雄, 中村晃忠, 大場琢磨, 衛生化学, **23**, 7 (1977)。

ングにより比色定量するものである。⁴⁾ しかし、この方法で未知試料を分析した場合には、単に芳香族アミンの存在を知るのみで、オイラン U-33 とミチン FF の区別さえもできない。また、ミチン LA の場合には、メタノール-0.5N 塩酸混液で抽出した後、N-メチル化し、電子捕獲型検出器 (ECD) 付き ガスクロマトグラフ (GC) で分析しているが、⁵⁾ この抽出条件が他の加工剤に適用できるか、定かでない。事実、ミチン FF 加工布に適用してみたところ、ミチン FF の抽出率は40%を下回り、不十分であった。

そこで、本研究においては、まず4種の加工剤を同一の操作で溶媒抽出する方法を検討した。Chart 1 に示した構造からみると、これらの加工剤の化学的性質は著しく異なっているようにおもわれる。すなわち、デイルドリンは中性、無極性であり、オイラン U-33 の主成分である chloromethyl sulfonyl 体 ($R=-SO_2CH_2Cl$)、ミチン LA およびミチン FF は塩基に溶けるのに対し、オイラン U-33 の他成分である free NH_2 体 ($R=-H$) は塩基性で有機溶媒に抽出されるはずで、これらすべての化合物を1回の操作で溶媒抽出することは難しくおもえる。しかし、検討の結果、10% NaOH 塩基性下でいずれの加工剤もエーテルに効率よく抽出されることを見いだした。

また、これらの加工剤は、いずれも有機塩素系化合物であり、羊毛製品の加工剤として他に塩素系のものはみあたらないことから、これらの加工剤を分別定量する方法として ECD-GC を利用することとし、その結果、煩雑な分離操作なしに定量することができた。さらに、直接に GC で分析できないミチン LA およびミチン FF については、簡単な誘導体として ECD-GC に導入することとした。

以上の操作を結合させて系統分析法を確立した。以下に、検討の結果を報告する。

実験方法

1. 試薬 溶媒、デイルドリンおよび無水 Na_2SO_4 ——残留農薬試験用。

NaOH, KOH, HCl, H_2SO_4 , CH_3CO_2H , H 酸 (1-アミノ-8-ナフトール 3,6-ジスルホン酸 Na 塩), $NaNO_2$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, ジメチル硫酸および無水トリフルオロ酢酸 (TFAA) ——試薬特級。

3,4-ジクロロアニリン (3,4-DCA) および 3,5-ジクロロアニリン (3,5-DCA) ——試薬特級のものをヘキサ

ンから再結晶したもの：3,4-DCA, 無色針状晶, mp 72—73°; 3,5-DCA, 無色針状晶, mp 47.5—48.5°。

シリカゲル——Merck 社製, Kieselgel 60 (70—230 mesh)。

羊毛防虫加工剤——デイルモス XC-E3・H/C: 化研工業製, 約20%のデイルドリンを含む製剤。³⁾ オイラン U-33・コンク: Bayer 社製, 約33%のオイラン U-33 を含む製剤。ミチン LA・コンク: CIBA-GEIGY 社製, 約5%のミチン LA を含む製剤。ミチン FF・ハイコンク: CIBA-GEIGY 社製, ミチン FF のナトリウム塩で無色結晶, ほぼ純品。

加工剤標準物質——デイルドリン: 残留農薬試験用の標準品を用いた。

オイラン U-33: オイラン U-33・コンク (製造ロット No. 534766, 比重 1.2) 12g をとり, 水で10倍に希釈し, NaOH を10%となるように加え, エーテル 50 ml で振とうして抽出し, 抽出液を GC⁶⁾ に注入したとき, もはやピークを示さなくなるまで抽出を繰り返した。エーテル抽出液を合わせ, 無水 Na_2SO_4 で乾燥後, エバポレーターでエーテルを留去し, 残留物を減圧デシケーター中に2日間放置し, 4.8g の油状物質をえた。Fig. 1a にこの標準物質の ECD-ガスクロマトグラムを示した。これらの各ピークの成分を GC-マスマスペクトロメーター (MS) により分析したところ, いずれも Chart 1 に示したオイラン U-33 の構造のいずれかに該当するものであることを確認した。Bayer 社の構造表示には chloromethyl sulfonyl 体のみが書かれているが, 我々の研究によれば, 合成の一段階前の原料である free- NH_2 体が約10%含まれていることが明らかになった。また, GC-MS の結果より, ピーク No. 3, 4, 8, 9 および 11 が free- NH_2 体であることがわかった, これらの構造の検討結果については別に報告する予定である。また, 製造ロットの違いによって GC ピークの相対強度比が若干異なったが, ピークの出現位置や数には変化がなかったので, 本抽出物を標準物質として用いることとした。

ミチン LA: ミチン LA・コンク (比重 1.02) 10.2g をとり, 水で5倍に希釈後, 1N HCl 酸性とし, Na_2CO_3 で中和し, 朝比奈式液体抽出器を用いてエーテル 50 ml で8時間抽出した。抽出を2回繰り返し, エーテル抽出液をあわせ, 無水 Na_2SO_4 で乾燥し, エバポレーターでエーテルを留去して0.5g の残留物をえた。残留物を内

4) 国際羊毛事務局資料より。

5) CIBA-GEIGY 社資料より。

6) この場合, 水素炎イオン化検出器 (FID) 付き GC を用い, 他の条件は後述の GC 条件 I と同じにした。

径 10 mm のクロマト管にシリカゲル 2 g をヘキサンによる湿式法で充填したカラムに吸着させ、ヘキサン、ベンゼンおよびジクロロメタン各々 100 ml で溶離させた。主成分はベンゼン溶離液中に見出され、エバポレーターでベンゼンを留去した後、ジクロロメタンから再結晶して mp 156—158° の無色粒状晶をえた。MS: calcd. for $C_{14}H_4Cl_5F_3N_2O$, 447.872, obsd., 447.882.

ミチン FF: ミチン FF・ハイコンクをエタノール-ベンゼン-水から再結晶して mp 238—239° の無色針状晶をえた。この結晶の純度の測定は次のように行なった。結晶 1.193 mg をとり、2.5 N KOH 140 ml を加えて溶かし、直火で蒸留した。留液は 1 N HCl 6 ml を入れたフラスコに受けた。約 90 ml の留液をとり、100 ml に合わせた。その 5 ml をとり、1 N HCl 0.3 ml を加えて 10—12° に冷却し、0.1 M $NaNO_2$ 0.1 ml を加えて 10—12° に 10 分間放置した後、1 M $NaHCO_3$ 1.5 ml を加え、さらに 0.01 M H 酸 0.3 ml を加えて発色させ、水を対照として 528 nm の吸光度を測定した。一方、3,4-DCA について同様に操作して作成した検量線から、この結晶 1.193 mg は 0.341 mg の 3,4-DCA を生成したことになり、それは計算値と一致したことから、純度はほぼ 100 % と認められた。

2. 器具および装置 朝比奈式液体抽出器: 前田製作所製。

クロマト管: 内径 10 mm, 長さ 30 cm の活栓付きのガラス製クロマト管。

ロータリーエバポレーター: 前田製作所製。

振とう機: 入江製作所製, イワキ KM 振とう機 V-D 型。

遠心分離機: 国産遠心器製, H 100 B 型。

微量融点測定器: 柳本製作所製, MP-J3 型。

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製, GC-4BM・PFE (^{63}Ni -検出器 (ECD) および 水素炎 イオン化 検出器 (FID) 付き)。

分光光度計: 島津製作所製, UV-210 型。

質量分析計: 日本電子製, JMS-01SG-2 型。

ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS): 島津製作所製, LKB-7000 型。

3. 試料 実験室加工布——フラノ地約 10 g を 1 l のナス型 フラスコに入れ、各加工剤の希釈水溶液を加え、さらに水を加えて浴比⁷⁾を整え、還流冷却器をつけて徐々に昇温して沸とうさせ、さらに 2 時間加熱を継続した。冷後、とりだし、水洗し、2—3 日間風乾した。

風乾後の加工布の重量 (w) を測定した。反応残液および洗液はあわせ。その中の加工剤量 (W_2) を定量法に従って測定した。また、別に加工に用いたのと同量の加工剤をとり、定量法に従って、その中の加工剤量 (W_1) を測定した。これらから、加工布の加工量の理論値 $C_{\text{calcd.}}$ を次式より求めた。

$$C_{\text{calcd.}} = (W_1 - W_2) / w$$

各加工剤について、Table IV に示したような加工量の異なる 2 種の加工布を作成した。

なお、各加工剤におけるその他の加工条件は以下のように設定した。⁷⁾ デイルドリン加工: デイルモス XC-E3・H/C の 100 倍希釈液を用い、浴比は 1:30 (加工液量 300 ml) とした。オイラン U-33 加工: オイラン U-33・コンクの 25 倍希釈液を用い、浴比は 1:40 (加工液量 400 ml) とした。60% 酢酸を 1 % 量添加した。ミチン LA 加工: ミチン LA・コンクの 25 倍希釈液を用い、浴比は 1:40 (加工液量 400 ml) とした。濃 H_2SO_4 を 4 % 量、無水 Na_2SO_4 を 5 % 量添加した。ミチン FF 加工: ミチン FF・ハイコンクの水溶液を用い、浴比は 1:50 (加工液量 500 ml) とした。濃 H_2SO_4 を 3 % 量、無水 Na_2SO_4 を 10 % 量添加した。

市販製品——市販製品は、すべて 1975—1977 年に収集したもので、最終製品として高価なものは端切れを入手した。分析に際して、カーペットの場合には羊毛部分のみを採取して試料とした。なお、前報³⁾ およびその後の調査でデイルドリン加工が明らかになった試料については、本報の方法でもデイルドリンの定量を行ない、定量値を比較した。その結果については Table V に記載し、前報³⁾ における試料番号も付記した。

4. ガスクロマトグラフィー GC 条件 I——2 % OV-1 (ガスクロム Q, 80—100 メッシュ), カラム: 内径 3 mm, 長さ 1.5 m, ガラス製, 温度: 試料注入口および検出器 250°, カラム恒温槽 200°, キャリアガス: 窒素 40 ml/min.

GC 条件 II——1 % PEG-20 M (ガスクロム Q, 80—100 メッシュ), カラム: 内径 3 mm, 長さ 1.0 m, ガラス製, 温度: 試料注入口および検出器 250°, カラム恒温槽 170°, キャリアガス: 窒素 40 ml/min.

5. 系統分析法 細切した試料約 0.5 g を精秤して 50 ml の共栓付き遠沈管に入れ、10 % NaOH 10 ml を加え、3 時間放置して溶解させる。エーテル 10 ml を加え、振とう機で 5 分間振とうし、ついで遠心分離機で約 4000 × g で 10 分間遠心分離し、エーテル層を分取する。

7) 浴比は加工布 1 g に対する加工液量 (ml) を示す。浴比、添加剤およびその添加量については、各防虫加工剤のパンフレットを参照した。

dieldrin

Mitin LA
(by Ciba-Geigy) Eulan U-33 R = -H
(by Bayer) -SO₂CH₂Cl Mitin FF
(by Ciba-Geigy)

Chart 1. Main Mothproofing Agents in Japan

計4回、エーテルで抽出する。引き続いて、エーテル抽出後の水層をヘキサン 10 ml で4回、同様に振とうして抽出する。エーテル抽出液およびヘキサン抽出液はそれぞれあわせ、無水 Na₂SO₄ で乾燥する。

エーテル抽出液について、その 5 μl を ECD-GC に注入し、GC 条件 I で分析する。

エーテル抽出液のガスクロマトグラムにデイルドリンのピークが認められたときは、ヘキサン抽出液についても GC 条件 I で分析する。デイルドリン量はエーテル抽出液とヘキサン抽出液の分析値の総和として、絶対検量線法で定量する。

エーテル抽出液のガスクロマトグラムにオイラン U-33 が認められたときは、適宜希釈して GC 条件 I で分析し、総ピーク面積法で定量する。

なお、エーテル抽出液に定かなピークがないときはエーテル抽出液およびヘキサン抽出液を各々 5 ml に濃縮し、その 5 μl を注入して GC 条件 I で分析して、少量のデイルドリンおよびオイラン U-33 を定量する。

ミチン LA および ミチン FF の分析については、デイルドリンおよびオイラン U-33 の定量に用いたエーテル抽出液を正確に 2 分し、各々を以下のように誘導体とした後、分析する。

半量のエーテル抽出液からエーテルを留去し、1N NaOH 10 ml およびジメチル硫酸 1 ml を加え、室温で 10 分間放置して N-メチル化を行なう。反応液をヘキサ

ン 10 ml で4回、振とうして抽出し、ヘキサン抽出液をあわせ、無水 Na₂SO₄ で乾燥する。適宜、希釈または濃縮して GC 条件 I で分析する。ミチン LA が存在すれば、2種の N-メチル体が生成する。定量は総ピーク面積法で行ない、標準物質について同様に処理して作成した検量線よりミチン LA 量を算出する。

一方、別の半量のエーテル抽出液からエーテルを留去し、10% NaOH 10 ml を加え、還流冷却器をつけて直火で2時間加熱する。ミチン FF が存在すれば、加水分解がすすみ、3,4-DCA が生成する。反応液に内部標準として3,5-DCAを加えた後、⁸⁾ ベンゼン 10 ml で4回振とうして抽出する。ベンゼン抽出液をあわせ、無水 Na₂SO₄ で乾燥する。適宜、希釈または濃縮してその約 5 ml を 10 ml の共栓付き試験管にとり、TFAA 25 μl を加え、室温で5分間放置してトリフルオロアセチル (TFA) 化を行なう。水 5 ml で2回洗い、無水 Na₂SO₄ で乾燥する。分析は GC 条件 II で行ない、定量は内部標準法により 3,4-DCA 量を算出し、さらにミチン FF 量に換算する。ミチン FF 量 C_{MFF}(μg/g) の計算式は次のようである。

$$C_{MFF} = 3.03 \times [C_{3,4-DCA}] \times [m]^{-1}$$

ただし、C_{3,4-DCA} : 3,4-DCA 量(μg), m : 試料量(g) を表わす。

以上の分析の操作手順を Chart 2 に示す。

- 8) ミチン FF のメーカー指定の加工量は繊維重量当り 1% で、本分析法に従って操作すると約 800 μg の 3,4-DCA が生成する。そこで、未知試料を分析する際には、3,5-DCA の 500 μg/ml のベンゼン標準液 1 ml を加える。GC 分析の結果、3,5-DCA が不適当に多いときは 50 あるいは 5 μg/ml の 3,5-DCA の標準液を用いて再度分析を行なう。

Chart 2. Systematic Analytical Method of Wool Mothproofing Agents

Table I. The Operating Conditions of Gaschromatography Investigated

Condition	Liquid phase	Solid support ^{a)}	Temperature of column oven ^{c)} (°)	Flow rate of carrier gas (N ₂ , ml/min)	Column ^{b)} length (m)
Nonpolar					
a	2% OV-1 (condition I)	A	200	40	1.5
b	3% SE-30	A	200	40	1.5
Slightly polar					
c	5% OV-17	A	225	40	2.0
d	3% OF-1	A	200	40	1.5
e	2% QF-1 + 1.5% OV-17	A	225	40	1.5
Polar					
f	2% DEGS + 0.5% H ₃ PO ₄	B	200	40	1.5
g	1% PEG-20 M (condition II)	A	170	40	1.0
h	2% Silar 5CP	A	210	80	2.0
i	2% Poly-A 103	A	210	80	2.0
j	0.5% Versamide 900	C	180	20	1.5

a) Solid support: A, Gaschrom Q (80–100 mesh); B, Chromosorb W (60–80 mesh); C, Chromosorb G (60–80 mesh).

b) Glass column of 3 mm i.d. was used.

c) The temperature of injection port and detector was adjusted at 250° in every case.

実験結果および考察

1. ECD-ガスクロマトグラフィー

分析カラムの選択 ディルドリンについては、残留農業試験においてカラム充填剤の極性に関係なく、対称性のよいピークを示すことが認められている。そこで、ディルドリンを基準として、他の3種の防虫加工剤について各種の極性の異なるカラムを用いて検討した。検討したカラムを Table I に示した。

オイラン U-33 は最高7個の塩素をもつ芳香族アミンとそのスルホンアミドの混合物であるため、複雑なガスクロマトグラムを示すこと、その構造から極性の高い化合物であること、さらに、高塩素化されたものは分析時間が大となることなどが予想された。そこで、各成分ピーク間の分離および全成分ピークの分析所要時間の短縮に注目した。GC 条件 f–j の極性のカラムでは分析時間が大幅にかかり、不適であった。一方、無極性または微極性のカラムでは分析時間を1時間以内に調整でき、各成分ピーク間の分離がやや不十分であるが、対称性のよいピークを示した。

ミチン LA は極性のカラムではピークを示さず、無極性のカラムでもピークの出現が遅く、かつ、テーリングを示した。そこで、ミチン LA を N-メチル体として分析したところ、無極性および微極性のカラムでは対称性のよいピークを示した。

ミチン FF は、いずれのカラムでもピークを示さなかった。そこで、ミチン FF を加水分解し、生成する3,4-DCA を TFA 体として分析した。そのさい、ピークの

形状および内部標準の3,5-DCA との分離に注目した。無極性のカラムでは3,4- および3,5-DCA-TFA 体いずれもややテーリングした。一方、微極性または極性のカラムでは対称性のよいピークを示し、かつ、ピーク間の分離も良好であった。

Table II に操作条件 a–g におけるディルドリンの保持時間を1としたときの各防虫加工剤の相対保持時間を示した。ディルドリン、オイラン U-33 およびミチン LA の N-メチル体は無極性または微極性のカラムによる操作条件 a–e のいずれにおいても、加工剤相互の妨害もなく、分析できたが、条件 b–d においてオイラン U-33 の各成分ピーク間の分離がやや悪かった。一方、ミチン FF 由来の3,4-DCA および3,5-DCA の TFA 体は条件 d, f および g において良好な結果をえたが、条件 f においてベースラインがやや不安定であった。

その結果、ディルドリン、オイラン U-33 およびミチン LA の N-メチル体の分析カラムとしては操作条件 a (2% OV-1) および e (2% QF-1 + 1.5% OV-17), 3,4- および3,5-DCA-TFA 体の分析カラムとしては操作条件 d (3% QF-1) および g (1% PEG-20 M) が適当であることがわかった。

そこで、今回の分析法には操作条件 a (GC 条件 I) および g (GC 条件 II) を用いることとした。GC 条件 I および II におけるガスクロマトグラムを Fig. 1a および 1b に示した。

検量線および定量限界 本分析法に従って抽出を行ない、抽出液を5 ml に濃縮してその5 μl を GC に注

Table II. Relative Retention Times of the Mothproofing Agents

	Gaschromatographic conditions ^{a)}						
	a	b	c	d	e	f	g
Dieldrin ^{b)}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Eulan U-33 ^{c)}	1.7	1.8	1.9	1.1	1.8		
	2.2	2.3	2.1	1.5	2.0		
	2.8	2.5	2.8	2.1	2.6		
	3.0	3.0	3.4	2.5	3.1	-d)	-
	3.7	3.2	3.7	2.7	3.4		
	4.1	4.0	5.1	3.4	4.6		
	4.7	4.4	6.0	3.8	5.4		
		5.1		4.2			
N-Methyl deriv. of Mitin LA ^{c)}	3.5	3.8	3.2	4.7	3.5	4.8	
	3.8	4.1	4.3	5.2	4.2	5.4	
3,4-DCA-TFA derived from Mitin FF	0.10	0.10	0.07	0.19	0.11	0.38	0.55
3,5-DCA-TFA	0.08	0.08	0.05	0.15	0.09	0.28	0.43

a) The conditions were shown in Table I: a, 2% OV-1; b, 3% SE-30; c, 5% OV-17; d, 3% QF-1; e, 2% QF-1+1.5% OV-17; f, 2% DEGS+0.5% H₃PO₄; g, 1% PEG-20M.

b) The retention times of dieldrin under the conditions of a, b, c, d, e, f and g were 3.2, 5.4, 13.5, 3.7, 4.6, 4.0 and 11.3 min, respectively.

c) The standard samples of Eulan U-33 and Mitin LA were prepared in the following manner.

Eulan U-33: The preparation of Eulan U-33 conc. (Bayer) was dissolved in 10% NaOH and extracted with ether. The extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated to dryness. The residue was further dried in a desiccator *in vacuo*. Brown syrup.

Mitin LA: The preparation of Mitin LA conc. (CIBA-GEIGY) was made neutral and extracted with ether.

The extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated to dryness. The residue was purified by silica gel column chromatography using benzene as an eluent, and further by recrystallization from dichloromethane. Colorless granules, mp 156–158°. MS: calcd. for C₁₄H₄Cl₅F₃N₂O, 447.872; obsd., 447.882.

d) -: not determined.

入することとした。ECD の条件は sensitivity 10² MQ, range 0.08 V とした。

ディルドリンについては、GC 条件 I において 10–100 pg の範囲で注入量とピーク高さの間に原点を通る直線関係が成立した。定量限界は約 0.02 µg/g であった。

オイラン U-33 については、総ピーク面積法で定量し、GC 条件 I において 0.5–10 ng の範囲で注入量と総ピーク面積の間に原点を通る直線関係が成立した (Fig. 2a)。定量限界は約 1 µg/g であった。

ミチン LA については、N-メチル化により生成する 2 種の N-メチル体の総ピーク面積で定量し、GC 条件 I において 0.1–2 ng の範囲で注入量と総ピーク面積の間に原点を通る直線関係が成立した (Fig. 2b)。定量限界は約 0.5 µg/g であった。

ミチン FF については、加水分解して 3,4-DCA とした後、内部標準として 3,5-DCA を加え、それを TFA 化し、GC 条件 II において定量したところ、3,4-DCA として 10–60 pg の範囲で注入量と相対ピーク高さ比の間

に原点を通る直線関係が成立した (Fig. 2c)。定量限界はミチン FF として約 0.5 µg/g であった。

2. 誘導体の調製

ミチン LA および ミチン FF はそのままでは Table I のいずれのカラムにおいてもテーリングピークを示すか、あるいは何らピークを示さず、分析に不適であった。そこで、ミチン LA についてはイミダゾール環の窒素をメチル化する方法、ミチン FF については加水分解して生成する 3,4-DCA を TFA 化する方法を検討した。

ミチン LA 22.2 µg/ml のミチン LA のアセトン標準液 1 ml をとり、アセトンを留去後、ジメチル硫酸による N-メチル化の条件の検討を行なった。

N-メチル体の抽出溶媒：溶媒量 10 ml で 4 回、振とうして抽出したさい、ヘキサンでは N-メチル体のみが定量的に抽出された、一方、エーテルでは N-メチル体の他にジメチル硫酸などの夾雑物も抽出され、ガスクロマトグラム上に多くのピークがみられた。

液性の影響：中性、1 N および 10% NaOH 塩基性の場

Fig. 1a. ECD-Gaschromatogram of Dieldrin, Eulan U-33, Mitin LA and Its N-Methyl Derivatives

condition I: 2% OV-1 on Gaschrom Q (80-100 mesh), 3 mm i.d. $\times$ 1.5 m glass column, column temperature 200°, injection port and detector temperature 250°, carrier gas (N_2) 40 ml/min.

Fig. 1b. ECD-Gaschromatogram of N-Tri-fluoroacetyl (TFA) Derivative of 3,4-Dichloroaniline (3,4-DCA) from Mitin FF, of 3,5-Dichloroaniline (3,5-DCA) as the Internal Standard, and Dieldrin

condition II: 1% PEG-20 M on Gaschrom Q (80-100 mesh), 3 mm i.d. $\times$ 1.0 m glass column, column temperature 170°, injection port and detector temperature 250°, carrier gas (N_2) 40 ml/min.

Fig. 2a. Calibration Curve of Eulan U-33 under Gaschromatographic Condition I

Fig. 2b. Calibration Curve of N-Methyl Derivatives of Mitin LA under Gaschromatographic Condition I

Fig. 2c. Calibration Curve of 3,4-DCA from Mitin FF, using 3,5-DCA as an Internal Standard, under Gaschromatographic Condition II

合について、水、1 N あるいは 10% NaOH 10 ml, ジメチル硫酸 1 ml を加え、室温で 30 分間放置した後、N-メチル体の生成率をみたところ、中性下では反応が遅く、不十分であった。一方、塩基性の条件では、1 N NaOH の場合が 10% NaOH の場合よりも約 20% 生成率が高かった。

ジメチル硫酸量の影響：ジメチル硫酸量を 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5 および 2 ml とし、1 N NaOH 10 ml 中、室温で 30 分間放置して N-メチル体の生成率をみたところ、1 ml 添加したところの N-メチル体の ガスクロマト

グラムのピーク面積を 100 とすると、0.1 ml では 53, 0.25 ml では 64, 0.5 ml では 89, 1.5 ml では 104, 2.0 ml では 103 となり、ジメチル硫酸量が 1 ml 以上では N-メチル体の生成がほぼ一定となったことからジメチル硫酸量は 1 ml とした。

反応時間および反応温度の影響：反応時間を 5-60 分間、反応温度を室温 (20°), 40°, 60° および 80° とし、1 N NaOH 10 ml 中、ジメチル硫酸 1 ml を加えて N-メチル体の生成率をみた。Fig. 3 に示したように、いずれの反応温度においても反応は最初の 10 分間程ではほぼ完

Fig. 3. Effects of Reaction Time and Temperature on Formation of N-Methyl Derivatives from 22.2 μ g of Mitin LA in 10 ml of 1N NaOH by 1 ml of Dimethylsulfate

Reaction temperature: —●— 20°, —○— 40°, —□— 60°, —×— 80°.

Table III. N-Methyl Derivatives of Mitin LA

	Crystal I	Crystal II
Yield	Major product	Minor product
mp	185—187° (colorless pillars)	143.5—144.5° (colorless needles)
Retention time ^{a)} (min)	11.7	12.4
Mass spectra ^{b)} (<i>m/e</i> , %)	462 (M^+ , 100) ^{c)} 427 (M^+-Cl , 10.5) 392 (M^+-2Cl , 84.2) 283 (M^+-3Cl , 65.8)	462 (M^+ , 62.1) 427 (M^+-Cl , 100) 392 (M^+-2Cl , 44.8) 283 (M^+-3Cl , 41.4)
Proposed structure		

a) Gaschromatographic condition I.

b) MS condition: instrument, JEOL, JMS-01SG-2; ioniz. volt., 75 eV; ioniz. curr., 200 μ A; accelerat. volt., 5 kV.

c) The numbers in parentheses are relative intensities of fragment peaks.

了していた。一方、生成率の経時的変化をみると、20—60°では反応1時間後でも、多くても約10%の減少をみただけであったが、80°では10分後に15%、30分後に約50%、1時間後に約65%と著減した。

以上の結果をまとめて、ミチンLAのN-メチル化の条件として、1N NaOH 10 ml 中、ジメチル硫酸 1 ml を加え、室温で10分間放置することとした。N-メチル体の反応液からの抽出はヘキサン 10 ml で4回、振とうして抽出することとした。

ミチンLAのN-メチル体はガスクロマトグラムより2種生成していることがわかった。そこで、N-メチル

化生成体をヘキサン-エーテルから分別再結晶して、結晶IおよびIIをえた。結晶I、IIともTable IIIに示したように、マススペクトル(MS)において M^+ が m/e 462であることから、ミチンLAのN-メチル体であることが確認された。すなわち、ミチンLAのイミダゾール環の1位または3位がメチル化されたと考えられた。また、3位の窒素の方が1位よりも立体的にこみあっているので、1位の方がメチル化されやすいと考えられ、主生成物である結晶Iを1-メチル体、副生成物である結晶IIを3-メチル体と推定した。

ミチンFF 3,4-DCAおよび3,5-DCAのTFA化,

Fig. 4a. Effects of Amount of Trifluoroacetic Anhydride (TFAA) and Reaction Time on Trifluoroacetylation of 41.3 ng of 3,4- and 3,5-Dichloroaniline (DCA) in Benzene Solution at Room Temperature

—●— : 3,4-DCA-TFA, —×— : 3,5-DCA-TFA.

Fig. 4b. Effect of Reaction Time on Hydrolysis of 10 μ g of Mitin FF with 10 ml of 10 % NaOH under Reflux

ミチン FF の加水分解の条件を検討した。

3,4- および 3,5-DCA の TFA 化 : 3,4- および 3,5-DCA 各々 41.3 ng を用いて, TFAA による TFA 化における反応溶媒, TFAA 量および反応時間について検討した。反応溶媒としてベンゼンおよびエーテルを用い, TFAA 量を 5—100 μ l と変化させ, 室温で約 15 分間放置した。その結果, 反応溶媒としてはベンゼンが良好であり, エーテルでは反応生成物が多数生じ, かつ, カラムの劣化をひきおこした。TFAA 量については 5—100 μ l の範囲では 3,4- および 3,5-DCA とともにほぼ一定した TFA 体を生成した。また, ベンゼン 5 ml 中,

TFAA 25 μ l を加え, 室温で 5—25 分間放置して TFA 体の生成率をみたところ, 反応は最初の数分間ではほぼ完了しており, 反応時間 5—25 分間の範囲では TFA 体の生成はほぼ一定であった (Fig. 4a)。以上の結果より, 3,4- および 3,5-DCA の TFA 化の条件として, ベンゼン溶液中, TFAA 25 μ l を加え, 室温で 5 分間放置することとした。

ミチン FF の加水分解 : ミチン FF の加水分解における塩基濃度, 反応時間, ならびに 3,4- および 3,5-DCA の抽出溶媒について検討した。まず, 3,4- および 3,5-DCA 各々 41.3 ng を 10 % NaOH 10 ml 中に添加して

TABLE IV. Recoveries of the Mothproofing Agents

Extracting solvent		From the standard solution ^{a)}				From the processed fabrics ^{b)}			
		Added (μg)	Found (%)	Added (μg)	Found (%)	Added ($\mu\text{g/g}$)	Found (%)	Added ($\mu\text{g/g}$)	Found (%)
Dieldrin	Ether	10.0	95.2	100	96.1	16.3	44.6	111	43.0
	Benzene		95.3		97.4		66.2		54.8
	Hexane		95.4		97.8		91.1		96.4
Eulan U-33	Ether	138	96.4	1380	101	906	91.9	4680	98.7
	Benzene		38.7		84.5		44.9		64.7
	Hexane		29.0		35.9		2.4		35.7
Mitin LA	Ether	29.6	98.6	296	90.5	41.6	92.7	220	96.3
	Benzene		27.8		8.9		20.7		6.1
	Hexane		3.9		0.1		1.5		1.5
Mitin FF	Ether	122	94.5	1220	91.6	1420	97.1	7180	96.6
	Benzene		24.7		14.7		4.0		1.5
	Hexane		6.1		1.6		2.1		0.7

a) Known amount of the mothproofing agent was added to 10 ml of 10 % NaOH aqueous solution, and extracted with 10 ml of the solvent four times.

b) 0.5 g of the wool fabrics processed with known amount of the agent was dissolved in 10 ml of 10 % NaOH aqueous solution, and extracted in the same manner with a).

ベンゼンおよびエーテルで4回、振とうして抽出したところ、いずれの溶媒でも、ともに約90%の回収を示し、抽出率に差はなかった。そこで、抽出溶媒としてはTFA化の反応溶媒としても都合のよいベンゼンを用いることとした。また、ミチンFF 10 μg を用い、10 % NaOH 10 ml中、還流冷却器を付けて直火で1、2および3時間加熱した。冷後、ベンゼン抽出、TFA化して分析したところ、反応1時間後で約95%のミチンFFが加水分解されていた (Fig. 4b)。以上の結果より、ミチンFFの加水分解の条件として、10 % NaOH 10 ml 中、還流冷却器をつけて2時間直火で加熱することとし、反応液の抽出にはベンゼンを用いることとした。

3. 抽出法の検討

本分析法では4種の防虫加工剤を同一の操作で溶媒抽出するため、羊毛製品を濃い塩基に溶解し、溶媒で振とうして抽出する方法をとった。そこで、塩基濃度、抽出溶媒および抽出条件について検討した。

塩基濃度 羊毛製品の塩基への溶解性をみるため、0.1%、1%および10% NaOH 10 ml 中に約0.5gのドスキン、モスリン、毛布およびカーペット（毛の部分のみ）を加え、経時的变化を観察した。その結果、0.1%および1% NaOH 中では3時間後でもいずれの製品も原形をとどめていた。一方、10% NaOH 中では1時間後にはいずれの製品においても原形をとどめず、モノフィラメント状となっており、2—3時間後には、かなり溶解が進んだ。

抽出溶媒および抽出条件 各加工剤の標準溶液およ

び実験室加工布を10% NaOH 10 ml 中に溶解し、ヘキサン、ベンゼンおよびエーテルを用いて10 ml ずつで4回振とうして抽出したときの各加工剤の抽出率を Table IV に示した。

標準溶液を用いた場合には、いずれの加工剤においても加工剤量に関係なく、エーテルでの抽出率が90%以上と良好であった。ディルドリンの場合、ヘキサンおよびベンゼンによっても定量的に抽出されたが、オイランU-33、ミチンLAおよびミチンFFの場合、ヘキサンおよびベンゼンでは抽出率が低かった。

一方、実験室加工布を用いて同様に検討したところ、オイランU-33、ミチンLAおよびミチンFFの場合は標準溶液を用いた場合と同じく、エーテルでの抽出率が良好であり、ヘキサンおよびベンゼンでは抽出が不十分であった。ところが、ディルドリンの場合、標準溶液の場合と異なり、エーテルでは抽出率が約40%と低く、ヘキサンでは90%以上と良好であることがわかった。そこで、ディルドリンの実験室加工布について、まず、エーテルで抽出し、つづいてヘキサンで抽出したところ、エーテル抽出液とヘキサン抽出液をあわせると抽出は定量的に行なわれていた。

以上の結果より、抽出法として、試料約0.5gを10% NaOH 10 ml 中に3時間冷浸して溶解し、まずエーテル10 ml で4回、ついでヘキサン10 ml で4回、振とうして抽出することとした。

なお、まえがきでも述べたように、構造からは酸性物質であるはずのオイランU-33の chloromethyl sulfonyl

Fig. 5. The Typical Examples of Gaschromatograms of the Commercial Samples

Gaschromatographic conditions : A—C, condition I ; D, condition II.

体, ミチン LA およびミチン FF が濃い塩基性溶液からエーテルに効率よく抽出される現象は極めて興味深いものである。この現象については、現在検討中である。

4. 定性および定量分析の典型例

以上の検討の結果, Chart 2 に示した系統分析法を確立したが, ここで実際の分析を行なった際の典型例をあげ, 本系統分析法を補足説明する。

市販毛布 A の場合 (ディルドリン加工) 市販毛布 A のエーテル抽出液を GC 条件 I で予試験を行なったところ, Fig. 5-A の ether extract のガスクロマトグラムを示し, ディルドリンの存在が明らかとなった。そこで, ヘキサン抽出液についても分析し, エーテル抽出液とヘキサン抽出液のディルドリン量をあわせて全ディルドリン量を算出した。なお, この予試験でオイラン U-33 はみあたらなかった。また, ミチン LA およびミチン FF のための操作を行なったが, いずれも検出されなかった。

市販カーペット H の場合 (オイラン U-33 加工)

市販カーペット H のエーテル抽出液を GC 条件 I で予試験を行なったところ, Fig. 5-B のガスクロマトグラムがえられた。これらのピークの位置はいずれも Fig. 1a に示したオイラン U-33 のそれに一致し, オイラン U-33 加工が明らかとなった。そこで, このままでは定量域を越えているので希釈して総ピーク面積法により定量した。Fig. 5-B と Fig. 1a を比較しても明らかなように, 標準物質と製品上に含まれるオイラン U-33 のガスクロマトグラムの成分ピーク間のピーク高さ比は異なっている。すなわち, この場合, ピーク No. 8 がピーク No. 7 より低くなっているのが特徴的である。ピーク No. 8 は GC-MS により free-NH₂ 体の 1 つであることがわかっている。市販製品を分析した際, このように

ピーク No. 8 が相対的に小さくなっている場合が多かった。これは free-NH₂ 体の方が加工後の繊維上への固着性が悪く, 水洗などにより脱落した結果ではないかと考えられた。このように, 標準物質と製品上のオイラン U-33 のパターンが同じでないため, 標準物質で作成した検量線からえた定量値には誤差がみこまれる。しかし, 実際の加工量の傾向を把握するには, 今回の方法で十分であると考えられる。

市販カーペット N の場合 (ミチン LA 加工) 市販カーペット N のエーテル抽出液を GC 条件 I で予試験を行なったところ, Fig. 5-C (1) のガスクロマトグラムがえられた。この予試験からミチン LA の存在が予測されたので, エーテルを留去し, N-メチル化を行ない, ヘキサンで抽出して GC 条件 I で分析したところ, Fig. 5-C (2) のように N-メチル体のガスクロマトグラムがえられ, ミチン LA 加工が確認された。この検体の場合には製品上のミチン LA が 167 μg/g と大きいため予試験で free のミチン LA のブロードなピークを認めることができたが, 加工量が小さいとはっきりとは確認できない。ミチン LA の有無は最終的には N-メチル化の操作後に確認する必要がある。

市販カーペット R の場合 (ミチン FF 加工) 市販カーペット R のエーテル抽出液を GC 条件 I で予試験を行なったところ, Fig. 5-D (1) のように, 何らピークを示さなかった。そこで, Chart 2 に従ってエーテル抽出液を 2 分し, その片方を乾固した後, 塩基による加水分解, ベンゼン抽出, TFA 化を行ない, GC 条件 II で分析したところ, Fig. 5-D (2) のように, 内部標準に加えた 3,5-DCA の TFA 体とともに 3,4-DCA の TFA 体のピークを確認したので, ミチン FF 加工が確認され

Table V. Comparison of the Data of Dieldrin Contents in Various Samples
Obtained by the Present Method with Those by the Previous Method

Sample	Dieldrin content ($\mu\text{g/g}$)			
	By the previous method ^{a)}	By the present method		
		Total	Ether extract	Hexane extract
1) The processed fabrics with dieldrin in this laboratory				
A	110	107	47.7	59.3
B	16.0	14.8	7.3	7.5
2) Commercial products				
Doeskin A (No. 12) ^{b)}	166	166	95.4	70.6
B (No. 13)	62.2	60.9	39.8	21.1
Muslin A (No. 25)	109	110	104	5.8
Blanket A (No. 65)	352	351	346	4.9
B (No. 66)	52.5	48.1	44.9	3.2
Carpet A	302	302	273	28.6
B	333	328	323	5.2

a) Analytical method was described in the previous paper.³⁾

b) The numbers in parentheses are the same with those of samples listed in Table III in the previous paper.³⁾

た。2分したエーテル抽出液のもう一方はミチン LA の分析に用いたが、ミチン LA は認められなかった。

5. ディルドリン分析に関する前報の方法との比較

著者らは前報³⁾において、羊毛製品中のディルドリンのみを対象とした分析法としてアセトン-メタノールによる還流抽出法を報告した。そこで、ディルドリンの実験室加工布および前報の方法によってディルドリン加工量の明確になっている各種の市販製品について、本報の方法でディルドリンを分析し、前報の方法によるデータとの比較を行なった。Table V に示したように、両方の分析結果は良い一致をみた。

6. 定量に及ぼす共存する防虫加工剤の影響 防虫加工剤が共存した場合の定量性を確認するために、各防虫加工剤の標準液を用いて本法に従って操作し、他の防虫加工剤の定量に対する妨害の有無を検討した。

本法におけるミチン LA およびミチン FF を誘導体とする反応においてディルドリンは変化せず、また Fig. 1a および 1b に示したように、他の防虫加工剤のピークとは完全に分離されるため、ディルドリンの共存によって他の防虫加工剤の定量が妨害されることはなかった。

また、ミチン FF はミチン LA の N-メチル化反応条件下では反応せず、しかも GC 条件 I ではピークを示さないため、ミチン FF は他の防虫加工剤の定量を妨害しなかった。

一方、オイラン U-33 とミチン LA が共存する場合にはいずれの定量に際しても他方が影響することが予想された。

Fig. 1a からわかるように、GC 条件 I においてオイラン U-33 のピーク No. 9—11 がミチン LA の成分ピークと重なるため、ミチン LA が混在するときにはオイラン U-33 の定量に影響を与えられた。そこで、その影響の程度を確認するため、オイラン U-33 とミチン LA の各種の混合物をつくり、それを GC 条件 I で分析した (Fig. 6a)。ミチン LA の共存量がオイラン U-33 に対して、3.22, 1.59, 0.80, 0.40 および 0.16 倍であるとき、ミチン LA が全く共存しないときの総ピーク面積を 100 とすると、定量値は各々 139, 122, 113, 107 および 100 であった。従って、ミチン LA の共存量がオイラン U-33 に対して 1/10 程度であれば、その影響は無視できるが、等量以上の場合にはかなりの誤差をみこまなければならない。Table VI の分析結果のうち、カーペット M-Q がそのケースである。

逆にミチン LA を定量する際のオイラン U-33 の妨害も予想された。Fig. 1a に示したように、ミチン LA の N-メチル体のピークがオイラン U-33 のピーク No. 9—10 付近に出現するからである。しかし、実際には N-メチル化反応時にオイラン U-33 も反応するためと N-メチル化したミチン LA の ECD に対する感度がオイラン U-33 に比べて 1 けた以上高いために、両者が共存していても N-メチル化後のガスクロマトグラム上でのミチン LA の定量に対してオイラン U-33 は影響を与えないことがわかった。Fig. 6b-(B) にミチン LA の共存量がオイラン U-33 に対して 0.14 倍である場合の N-メチル化後のガスクロマトグラムを示したが、ほとんど妨害は

Fig. 6a. Influence of Mitin LA on Determination of Eulan U-33

The chromatograms A-E were obtained by injecting the mixtures of various proportions of Mitin LA and Eulan U-33, and the total areas of the peaks, which appeared from 5 to 18 min, were calculated. Their compositions and total peak areas were shown in the figure.

	Mitin LA (ng)	Eulan U-33 (ng)	Mitin LA/ Eulan U-33	Total peak area (%)
A	8.8	2.76	3.22	139
B	4.4	2.76	1.59	122
C	2.2	2.76	0.80	113
D	1.1	2.76	0.40	107
E	0.44	2.76	0.16	100
F	0	2.76	0	100

Fig. 6b. Influence of Eulan U-33 on Determination of Mitin LA

- (A): The chromatogram was obtained by injecting the mixture of Mitin LA (0.19 ng) and Eulan U-33 (1.38 ng).
- (B): The mixture of Mitin LA (19 μ g) and Eulan U-33 (138 μ g) was treated according to the procedure shown in Chart 2, and the hexane extract was adjusted the volume to 100 ml. 1 μ l of it was injected into GC. The amount of Mitin LA, which was calculated with total area of shaded peaks, was the same with that of the added.

Tablo VI. Analytical Data of Mothproofing Agents from Various Wool Fabrics

Sample	$\mu\text{g/g}$				Sample	$\mu\text{g/g}$			
	Dieldrin	Eulan U-33	Mitin LA	Mitin FF		Dieldrin	Eulan U-33	Mitin LA	Mitin FF
Cloth					C	3.46	-	-	-
Doeskin	A	166	- ^{b)}	-	D	0.16	7	-	5.0
	B	60.9	-	-	E	1.62	-	-	174
	C	8.10	5	-	F	0.04	-	-	30.0
	D	3.59	25	-	Carpet ^{a)}	A	302	-	-
Tuxedo cloth		183	-	-	B	328	-	-	-
Muslin	A	110	-	-	C	10.0	6780	-	-
	B	1.93	11	-	D	2.26	2620	-	-
	C	7.63	5	-	E	0.06	2540	-	-
	D	5.56	-	195	F	4.25	2510	-	-
	E	10.3	-	138	G	8.47	2410	-	-
Kashmir		0.18	7080	-	H	0.70	2050	-	-
Worsted	A	0.51	4	-	I	10.6	1170	-	-
	B	0.40	4	-	J	0.27	447	163	-
	C	0.13	7	-	K	0.06	344	99.0	-
Coat	A	0.28	4	-	L	0.36	142	119	-
	B	0.19	6	-	M	1.88	4	225	-
	C	0.16	4	-	N	1.04	5	167	-
	D	0.13	7	-	O	0.04	4	116	-
Hat					P	2.26	4	72.1	-
Ladies'		0.04	6	-	Q	15.3	19	24.2	59.4
Socks					R	0.01	10	-	4980
Babies'		2.11	5	-	S	0.27	7	-	4560
Men's		1.64	7	-	T	0.53	5	-	21.2
Blanket					U	0.25	5	-	-
	A	351	-	-					
	B	48.1	-	-					

a) Wool parts of the carpets were used for the analysis.

b) -: not determined.

なかった。そのさい、オイラン U-33 のピーク No. 2, No. 7, および No. 10 が消失し、メチル化前にはなかった保持時間 28—64 分のピーク群が出現したが、これらはオイラン U-33 の反応生成物と思われる。

また、オイラン U-33 の共存下にミチン FF を定量する場合、10 % NaOH で 2 時間加熱還流することでオイラン U-33 は加水分解されて free-NH₂ 体となり、次いで TFA 化をうけることが予想された。そこで、オイラン U-33 の 500 $\mu\text{g/ml}$ のエーテル標準液 1 ml をとり、エーテルを留去した後、ミチン FF の定量操作に従って操作し、GC 条件 II で分析したところ、ディルドリンに対する相対保持時間が 4.74 の位置にピークを認めたが、定量への妨害はなかった。

また、ミチン LA はミチン FF の定量操作を行っても、GC 上にピークを示さなかった。

以上の検討によって 4 種の防虫加工剤が各々の定量分

析を相互に妨害することはほとんどないことが確認されたが、さらに本系統分析法の妥当性を確認する目的で次の実験を行なった。すなわち、Table IV に示した実験室加工布のうち、ディルドリン加工布 (111 $\mu\text{g/g}$)、オイラン U-33 加工布 (4680 $\mu\text{g/g}$)、ミチン LA 加工布 (220 $\mu\text{g/g}$) およびミチン FF 加工布 (7180 $\mu\text{g/g}$) の各々約 130 mg をとって混合したものを試料として本法に従って各々の定量を順次行ない、回収率を求めたところ、ディルドリン、96.6 %；オイラン U-33, 94.8 %；ミチン LA, 103 %；ミチン FF, 98.1 % と定量的であった。

7. 市販製品における防虫加工の実態

本分析法を用いて各種の市販製品を分析した結果を Table VI に示した。市販製品の分析例数は少ないが、防虫加工の実態の一端を示していると考えられ、その傾向として認められた点を以下に示す。

各加工剤の防虫性能を十分に発揮させるための通常の

加工量はメーカーによって指定されており、その繊維重量あたりの量はディルドリンで 100—300 $\mu\text{g/g}$ 、オイラン U-33 で 5000 $\mu\text{g/g}$ 、ミチン LA で 250 $\mu\text{g/g}$ 、ミチン FF で 10000 $\mu\text{g/g}$ とされている。⁹⁾ この量を目安として「新たに 1 種類の加工剤で防虫加工した」と考えられる分析値を Table VI にゴシック体で表現した。すなわち、ドスキン、タキシードクロスなどの式服地、モスリン、カンミヤ、毛布およびカーペットに高濃度の防虫加工製品がみられた。なかでもカーペットは、ほとんどの製品がいずれかの防虫加工剤で加工されていると思われる、注目された。このように、分析値が標準的な加工量として納得のできるものの他に、製品によっては何種類もの加工剤が共存している例がかなり見出された。たとえば、カーペット J、K および L ではミチン LA がほぼ標準加工量で存在するうえに、オイラン U-33 が $10^2 \mu\text{g/g}$ と通常の加工レベルの 1/10 程度の量で共存していた。また、カーペット Q では 4 種の防虫加工剤が、いずれも 10 $\mu\text{g/g}$ レベルで見出され、毛布 E および F では標準加工量の 1/10—1/100 のミチン FF が見出された。前報³⁾ において、羊毛製品のうちで特にカーペットや毛布などの紡毛製品においては、再生毛が新毛と混ぜて使われること、再生毛が標準加工量の 1/10—1/100 程度のディルドリンを含む場合が多いことを指摘したが、カーペット J、K、L、毛布 E および F の場合も再生毛の利用ではないかと推定されるが未確認である。

以上の市販製品の分析により、わが国における羊毛防虫加工の実態の一部が把握された。先に、著者らはディルドリン加工製品について汗や唾液へのディルドリンの溶出やその空気への発散について検討し、カーペットや毛布など、大型でしかも使用頻度の高い紡毛製品では、その他の製品に比べて溶出量や発散量が大きくなるため、それらの製品の場合には加工剤による危険度を高く見積る必要があることを指摘した。¹⁰⁾ 今回、分析した他の防虫加工剤についても、その加工実態を考慮しつつ、同様の検討を行なったうえで、実生活上で人体に与える

危険性を相対評価する必要があると考える。

総 括

(1) 国内における主要な防虫加工剤であるディルドリン、オイラン U-33、ミチン LA およびミチン FF を対象とする系統分析法を確立した。

(2) 羊毛製品を 10 % NaOH に溶解し、エーテルで抽出すると、オイラン U-33、ミチン LA およびミチン FF はほぼ定量的に抽出された。しかし、ディルドリンはエーテルでは約 40—50 % しか抽出されない場合があり、エーテル抽出後、ヘキサンで抽出することで抽出率はほぼ定量的となった。

(3) ECD-ガスクロマトグラフィーを用いることで、複雑な分離操作なしに定性および定量を行なうことができた。すなわち、ディルドリンおよびオイラン U-33 は抽出液を前処理なしに 2 % OV-1 カラム付きの GC に注入して分析した。ミチン LA はジメチル硫酸でメチル化して 2 % OV-1 カラムで分析した。ミチン FF は塩基による加水分解後、生成する 3,4-ジクロロアニリンをトリフルオロアセチル化して 1 % PEG-20 M カラムで分析した。定量限界は試料 0.5 g を用いた場合、ディルドリン、0.02 $\mu\text{g/g}$ ；オイラン U-33、1 $\mu\text{g/g}$ ；ミチン LA、0.5 $\mu\text{g/g}$ ；ミチン FF、0.5 $\mu\text{g/g}$ であった。

(4) 市販製品の分析の結果は次のようであった。

i) カーペットは 4 種の防虫加工剤のいずれかで加工されていた。また、他にドスキン、タキシードクロス、モスリン、カンミヤおよび毛布に加工例がみられた。

ii) それぞれの加工剤の加工量は、ディルドリンで 48—351 $\mu\text{g/g}$ 、オイラン U-33 で 1170—7080 $\mu\text{g/g}$ 、ミチン LA で 72—225 $\mu\text{g/g}$ 、ミチン FF で 4560—4980 $\mu\text{g/g}$ であった。これらの分析値はメーカーの指定している標準加工量にほぼ匹敵する量であった。

iii) しかし、その他に標準加工量の 1/10—1/100 の分析値を示すものもかなり存在した。また、数種の加工剤が混在する例もみられた。これらの原因の 1 つとして再生毛の利用が考えられた。

9) ここに示した量は Chart 1 に示した化学構造を持つ主成分の量である。ミチン FF 以外の加工剤は製剤として販売されているので、通常、パンフレットには製剤としての標準加工量が記載されている。たとえば、オイラン U-33・コンクの場合、1.5 %、ミチン LA・コンクの場合、0.5 % 添加するように指示されている。

10) 鹿庭正昭，小嶋茂雄，中村晃忠，衛生化学，23，87 (1977)。