

by volume at 60°C was being used.

This seems to have been caused from the fact that the egonol exists in the ego seed oil in a different state. In general, it is quite proper to extract egonol by treating with methanol 6~8 times of the original oil by volume, dividing into 3~4 times between 40~60°C.

2. Egonol concentrate obtained by a large-scale experiment using ego seed oil produced in Gifu Prefecture, using methanol 2 times by volume at 50°, extracted 4 times, showed the yield of 12.2% as a oil, 64.5% as the egonol;

and the concentration of egonol in the concentrate being heightened to 5.29 times as much as the original oil.

The composition and characteristics of the concentrate and residual oil were examined in detail.

In order to extract egonol remaining in residual oil by another solvent, 90% acetone was applied once with 12 times by volume at 40°, with the results of extraction of only 67% of total residual egonol, and egonol content in the extract being rather small.

Insecticidal Action of Volatile Compounds. Toxicity and Action of Gaseous Insecticides (3rd Report). Chūkichi HARUKAWA, Syunro UEDA, the late Yasaburo NISIKAWA Masao KIYOKU, Turuhiko KONDO, Masayosi YOSIDA & Nobusuke SUZUKI. Received Nov. 30, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 193. 1951 (With English résumé 219).

35. 揮発性化合物の殺虫力\* 毒性瓦斯の殺虫力並に作用 (第3報) 春川忠吉・内田俊郎  
故西川彌三郎・清久正夫・近藤鶴彦・吉田正義・鈴木信輔 26. 11. 30 受理

### 緒言

著者等は数種の揮発性化合物の呼吸中毒剤としての毒力について、こゝ数年にわたつて研究を續けて来た。その目的については第1報<sup>(1)</sup>において筆者(春川)が述べたとおりである。筆者は個人的事情によつて今日までその実験結果を整理発表するを得なかつた次第である。

揮発性物質の毒性については既に幾多の研究成績があるにも拘らず吾々がこの研究を企てた理由についても既に述べたのであるが、害虫防除の目的で、燻蒸を行うに當つてはなるべく経済的でしかも効果が確実であるように比較的長い時間の燻蒸を行うことが望ましい場合が多い。従来外国で行われた研究の多くのものにあつては5時間乃至7時間位の作用時間がとられている。(W. MOORE, 1917<sup>(2)</sup>, 1918<sup>(3)</sup>; A. L. STRAND; 1930<sup>(4)</sup>; J. R. BUSVINE, 1938<sup>(5)</sup>; F. W. FISK & H. H. SHEPARD, 1938<sup>(6)</sup>等) せいぜい長い作用時間を採用したものでも16時間乃至24時間位である。(L. PENSON & G. F. MACLEOD, 1936<sup>(7)</sup>; H. H. SHEPARD & D. L. LINDGREN, 1934<sup>(8)</sup>)

吾々は原則として48時間燻蒸とし、時として比較のために24時間燻蒸を行った。

毒性ガスの毒力を比較すべき方法として筆者はかつて一方法を提唱した。<sup>(9)</sup>しかし、この方法によれば毒力を示す数値は不名数となり、実用性に欠けている欠点があるのみならず、平均致死量の大小を知ることを

得ない。近年になつて大沢及び長沢<sup>(10)</sup>は殺虫剤の毒力を比較する方法を提唱した。この方法は昆虫の殺虫剤に対する感受性の変異に関する BLISS の理論に立脚し、供試昆虫の標準偏差を考慮して殺虫能率、中央致死量、k次有効致死量、絶対有効度等の概念を導入するにある。しかし、このk次有効致死量なるものはつまり供試虫のほぼ全部を殺す薬量を示そうとするにあるものと言える。

本報文においては筆者は平均致死量(或は中央致死量即ち MLD)及び供試虫の99%を殺す薬量(即ち LD-99)に基づいて各種薬品の毒力を比較することにした。即ちこれらの薬量が小さいほど毒力が大なることを意味する。学術的には MLD によつて毒力を比較するのが正しいとされているが、実用的には LD-99、或は大沢氏等の言われるごとく3次有効致死量の如きをとるがよいと思う。

この研究は前述のごとく筆者が京都大学在職中に企てたものであり、これが遂行できたのは内田俊郎博士をはじめ表題にかかげた多数の研究室員諸君の熱心な協力の賜ものである。こゝにこれらの諸君に深甚な謝意を表す。なお実験記録の整理・計算に関しては内田博士及び昆虫学研究室員掛見富貴子嬢の多大の援助をえた。実はこれなくばこの報文は生れなかつたであらうと思われる。こゝに特にこれを述べて感謝の意を表す。なお本研究の遂行出来たのは文部省科学研究費をいたゞいたおかげである。謹んで当局に感謝の意を表す次第である。

\* 京都大学農学部昆虫学研究室業績第197号

## 実験の材料及び方法

実験に用いた薬品は下記の23種であり、すべて常温においては固態或は液態である。それらの沸点及化学式は次に示す通である。

薬品名	化学式	沸点 °C
Carbon bisulphide	CS <sub>2</sub>	46
Carbon tetrachloride	CCl <sub>4</sub>	77
Chloropicrin	CCl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	112
Methyl formate	H·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	32
Ethyl acetate	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	77
Esters of monochloroacetic acid:		
Methyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub>	130
Ethyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	145.5
n-propyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	162.5
iso-prpoyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	149.5
n-butyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	175
n-amyl chloroacetate	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ClO <sub>2</sub> ·C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	191
Ethylene chloride(=dichloroethane)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	84
Tetrachloroethane (? asymm.)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	130.5
Ethylene trichloride	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	88
Ethylene tetrachloride	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	121
Bromobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	155
Nitrobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	209
o-dichlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	178
p-dichlorobenzene	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	172
Benzaldehyde	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CHO	179
Furfural	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O·CHO	162
o-chlorophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl·OH	175
o-nitrophenol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ·OH	214.5

吾々がこの実験に用いた薬品に關しても既に海外において研究が行われてあるものも少くはない。しかし、それらが行われた条件は筆者がこゝに報告するものとは異つてゐるものが多い。

毒性検定に用いた昆虫は主としてアズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*) であつたが、若干の実験にては比較の意味でコクゾウ (*Calandra oryzae*), コクゾウ (*Calandra sasakii*), 及びコクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) を用いた。

燻蒸時間は48時間を原則とし若干の実験において24時間をも試みた。毒ガスは原則として30°Cの恒温において作用せしめたが、比較のため若干の実験は20°Cおよび17°Cで行われた。

1. 回の実験に用いた供試虫数は多くの場合40頭若しくは50頭であつたが、若干の実験系列においては20頭

或は30頭を用いたこともある。しかし、場合によつて1-2頭の多い少いはあつた。

生死の鑑別は多くの場合において供試虫を燻蒸室から取り出してから48時間後に行つた。しかし、少数の場合において24時間後、5時間若しくは取り出し直後にも行つた。例えばコクゾウ或はコクゾウの場合には燻蒸器より供試虫を取り出し直に生死の鑑別を行つた。コクゾウ類では食物を与えずに燻蒸を行つたために、燻蒸終了後に48時間も経過する時には対照区においても著しく自然死虫率が増加するが故に、これが燻蒸結果に影響を及ぼす恐れがあつたからである。

実験結果の整理に當つては BLISS の方法を少しく改変して死虫率は薬量の対数の函数ではなく薬量そのものの函数であると見なした。われわれが行つた燻蒸の如く比較的長い作用時間を採用した場合には、この方法による時に実験成績は却つて良く供試虫の毒ガスに対する感受性分布が正規曲線をなすという理論に一致することは既に内田・春川<sup>(10)</sup>、或は斎藤<sup>(11)</sup>などによつて指摘された所である。

## 実験成績

実験結果に基いて算出した MLD, LD-99, 回縮方程式の各項の数値及び  $\chi^2$  の Probability の値を実験の系列別に第1表乃至第8表に掲げておいた。なお、これらの結果に基いて薬量と死虫率の Probit との關係を第1図乃至第6図に示した。これらの図を見てもわかるように、或る薬品ではこれら兩者の關係は、かなりよく直線的であるが、他のものにあつては、必しもそうとはいへないものもある。即ち供試虫の薬物に対する感受性の個体変異のほか、薬量によつては何等かの原因による死虫率の変動があつたのではないかを思わせる。表において  $\chi^2$  の P. の数値をあげず——を記入してあるものはこの種のものである。

この様な成績をえた原因を考えるに、その1つはわれわれの実験は長い期間にわたり、多人数の担当者によつて行われた爲に各種の条件を充分に調整し得なかつたことにあるのではないか。第2の原因は最近に長沢<sup>(12)</sup> が明らかにしたように、われわれの実験の場合にも供試昆虫の感受性が時期によつて変化したことにあるのではないか。更に第3の原因と思われることは薬品によつては死虫率のプロビットと薬量との關係が必ずしも直線的でないことがあるのではないか。しかし、われわれの実験成績にあつても、この關係は明らかに直線的であると考えられるものも少くないので、この最後にあげた仮定は一応とりあげないことにする。とにかく、実験結果を整理して考えられることは、吾々の実験においては1, 2の薬量において誤差が大きすぎるものがあつたように思われる。

Table I. Experiments with *Callosobruchus chinensis*, (I).  
Temperature 30°C., Exposure time 48 hours, Percentage of kill determined 48 hours after exposure ended.

Chemicals used	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	P in $\chi^2$ Distribution
			a	b	$\bar{x}$			
Carbon bisulphide	♂	475	5.113	1.327	2.720	2.63	4.38	0.06
	♀	523	5.047	1.488	3.160	3.12	4.69	0.12
Methyl formate	♂	1670	4.577	2.220	2.397	2.58	3.63	0.69
	♀	1679	5.062	1.697	2.866	2.96	4.20	—☆
Ethyl acetate	♂	2072	5.007	0.558	7.838	7.82	11.99	—
	♀	2209	5.167	0.234	6.461	5.74	15.68	—
Methyl chloroacetate	♂	115	5.231	6.645	0.096	0.06	0.41	—
	♀	1432	4.617	4.683	0.158	0.22	0.73	—
Ethyl chloroacetate	♂	1270	4.775	22.339	0.201	0.21	0.31	0.12
	♀	1797	4.896	11.182	0.271	0.28	0.48	—
n-propyl chloroacetate	♀	1431	4.858	10.134	0.275	0.28	0.51	—
Iso-propyl chloroacetate (I)	♂	1894	4.876	23.336	0.177	0.18	0.28	0.54
	♀	2050	5.163	3.693	0.244	0.19	0.82*	—
Iso-propyl chloroacetate, (II)	♂	316	4.401	6.336	0.182	0.27	0.64	—
	♀	430	5.043	7.604	0.204	0.19	0.50	—
n-butyl chloroacetate	♂	1920	4.863	8.789	0.279	0.28	0.55	—
	♀	1852	5.023	11.651	0.232	0.28	0.47	—
n-amyl chloroacetate	♂	970	5.340	10.306	0.183	0.15	0.37	—
	♀	1052	5.289	10.589	0.189	0.16	0.38	—
Bromobenzene	♂	1035	5.157	1.754	2.710	2.62	3.94	—
	♀	802	5.078	2.474	2.489	2.45	3.39	—
Nitrobenzene	♂	908	4.599	1.725	0.289	0.52*	1.87*	—
	♀	878	4.809	7.361	0.238	0.31	0.63	—
o-nitrophenol	♂	1352	4.980	2.095	0.867	0.87	1.66	—
	♀	1037	5.124	2.885	0.934	0.89	1.69	—
o-chlorophenol	♂	1212	5.173	2.906	1.130	1.07	1.87	—
	♀	1267	5.287	1.723	1.275	1.10	3.03	—
Furfural	♂	1237	4.623	1.057	1.702	2.05	4.25	—
	♀	1387	4.589	1.218	1.592	1.92	3.83	—
Tetrachloroethane	♂	359	4.855	1.625	0.915	0.97	2.43	0.41
	♀	360	4.891	1.783	1.257	1.31	2.61	0.45
Chloropicrin	♂	156	4.259	82.20	0.092	0.10	0.12	>0.9

Table II. Experiments with *Callosobruchus chinensis*, (II)  
Temperature 30°C exposure time 48 hours, Mortality determined 24 hours after the end of fumigation,

Chemicals used	Sex of Insects	Number of Insect used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	P in $\chi^2$ Distribution
			a	b	$\bar{x}$			
Methyl chloroacetate	♂	1424	5.464	8.458	0.117	0.06	0.33	—
	♀	1308	5.027	3.351	0.192	0.18	0.87	—
Ethyl chloroacetate	♂	1901	5.103	11.684	0.205	0.19	0.39	—
	♀	1913	4.771	9.550	0.266	0.23	0.53	—
n-propyl chloroacetate	♂	1734	4.968	12.707	0.225	0.22	0.41	—
	♀	2014	4.850	15.531	0.247	0.28	0.40	—
Iso-propyl chloroacetate	♂	1175	4.932	12.443	0.161	0.16	0.35	—
	♀	1423	4.697	22.015	0.230	0.24	0.34	—
n-butyl chloroacetate	♂	1915	4.736	13.579	0.269	0.28	0.46	—
	♀	1913	4.840	17.425	0.299	0.30	0.44	—

n-amyl chloroacetate	♂	1088	4.987	11.119	0.170	0.17	0.38	—
	♀	1177	4.937	11.124	0.183	0.16	0.39	—
Benzaldehyde	♂	641	5.180	6.037	0.468	0.43	0.82	0.41
	♀	790	5.065	5.102	0.525	0.51	0.96	0.10

Table III. Experiments with *Callosobruchus chinensis*, (III)

Mortality determined 5 hours after the close of fumigation. The other conditions the same as in the experiments described above.

Chemicals used	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Probability of $\chi^2$
			a	b	$\bar{x}$			
Ethylene chloride	♂	480	4.889	0.410	3.961	4.23	9.90	0.03
	♀	540	4.850	0.313	4.146	4.62	12.05	0.39
Ethylene tetrachloride	♂	480	5.000	4.017	0.526	0.52	1.00	0.76
	♀	520	4.896	3.880	0.563	0.53	1.19	0.84
Ethylene trichloride	♂	664	4.998	0.326	9.626	9.63	16.76	0.03
	♀	824	5.160	0.018	11.120	10.88	19.65	0.01

Table IV. Experiments with *Callosobruchus chinensis*, (IV).

Duration of exposure 24 hours, the other conditions as in the preceding experiments

Chemicals used	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Probability of $\chi^2$
			a	b	$\bar{x}$			
Methyl formate	♂	218	4.520	2.485	2.537	2.32	3.66	>0.9
	♀	417	4.905	1.405	2.883	2.95	4.60	—
Furfural	♂	59	5.106	1.453	1.582	1.50	3.10	—
	♀	100	5.527	1.961	1.805	1.53	2.72	>0.9
Bromobenzene	♂	156	4.955	0.372	3.707	3.82	10.07	0.65
	♀	237	5.049	0.972	2.965	2.90	5.30	0.29
o-chlorophenol	♂	119	5.278	1.457	1.428	1.23	2.83	0.006
	♀	138	5.012	1.612	1.482	1.47	2.96	0.27
Carbon bisulphide	♂	221	5.198	0.074	14.127	11.45	53.76	0.003
	♀	183	4.983	0.058	13.417	13.65	42.84	0.035
Methyl chloroacetate	♂	401	5.504	5.653	0.145	0.05*	0.46*	—
	♀	395	4.912	9.907	0.159	0.16*	0.40*	—
Ethyl chloroacetate	♂	472	4.661	14.101	0.213	0.24	0.40	—
	♀	392	4.643	13.235	0.395	0.40	0.59	—
n-propyl chloroacetate (I)	♂	118	4.815	4.972	0.213	0.25	0.71	0.3
	♀	80	5.152	6.702	0.506	0.48	0.82	—
n-propyl chloroacetate (II)	♀	158	4.971	17.741	0.226	0.22*	0.35*	—
n-butyl chloroacetate	♂	397	5.016	7.725	0.266	0.25	0.56	0.009
	♀	398	4.856	5.975	0.279	0.26	0.69	—
n-amyl chloroacetate	♂	473	4.569	16.629	0.229	0.25	0.39	0.05
	♀	479	4.789	19.538	0.166	0.20*	0.29*	—

Table V. Experiments with *Callosobruchus chinensis*, (V).

Exposure time as shown in the table. Mortality determination made 48 hours after the end of fumigation. Temperature at the time of fumigation as shown in the table.

Chemicals used	Temperature °C	Duration of Exposure hours	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Probability of $\chi^2$
					a	b	$\bar{x}$			
Benzaldehyde	20	48	♂	471	4.904	3.430	0.468	0.49	1.17	—
			♀	361	4.282	8.896	0.465	0.54	0.80	—
	20	24	♀	399	4.595	3.685	0.654	0.76	1.39	—

Nitrobenzene	20	48	♂	1060	4.853	7.402	0.225	0.24	0.55	—
			♀	1207	4.927	7.268	0.215	0.22	0.54	
//	17	48	♂	299	5.194	5.103	0.431	0.39	0.84	0.99
			♀	361	4.869	3.488	0.301	0.33*	1.00*	
o-chlorophenol	20	48	♂	534	5.621	4.035	0.489	0.33	0.91	—
			♀	535	5.395	1.998	0.650	0.45	1.61	
//	17	48	♂	786	5.456	1.913	0.508	0.27	1.48	0.4
			♀	950	4.915	4.198	0.703	0.72	1.27	
o-dichloro- benzen	20	24	♂	197	4.590	1.442	1.527	1.81	3.42	—
			♀	1451	5.331	1.198	1.117	0.84	2.78	
//	17	48	♂	1222	5.057	2.061	1.028	1.00	2.12	—
			♀	197	5.384	5.157	1.338	1.26*	1.71*	

Table VI. Experiments with *Calandra oryzae*

Mortality determination made immediately following the close of fumigation, exposure time 48 hours, temperature 30°C.

Chemicals used	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Probability of $\chi^2$
			a	b	$\bar{x}$			
n-amyl chloroacetate	♂ and ♀ mixed	504	5.124	0.718	0.357	0.18	3.42	—
o-dichlorobenzene	//	96	5.506	1.810	1.660	1.33	15.70	0.06
Bromobenzene, (I)	//	487	5.342	0.674	3.529	3.02	6.47	0.02
Bromobenzene, (II)	♂	100	4.562	1.987	3.194	3.41	4.59	0.16
	♀	80	3.675	0.898	2.808	4.28*	6.87*	0.11
o-chlorophenol	♂	60	4.980	0.970	2.071	2.09	4.49	0.13
	♀	140	4.986	1.346	1.997	2.00	3.73	0.32
Ethyl acetate	♂	120	5.026	0.170	28.77	23.92	42.29	0.18
	♀	140	4.814	0.174	28.62	29.63	43.05	0.14
Tetrachloroethane	♂	440	5.387	0.715	1.747	1.20	4.45	0.01
	♀	440	5.181	0.699	1.861	1.60	4.93	0.05
Ethylene chloride	♂	420	4.868	0.293	10.10	10.55	18.48	—
	♀	420	5.137	0.344	10.37	9.97	16.73	—
Ethylene trichloride	♂	420	4.709	0.178	21.932	23.56	36.63	0.03
	♀	350	4.660	0.143	23.587	25.69	42.23	0.05
Methyl formate	♂	80	5.653	0.577	8.384	7.25	11.28	—
	♀	120	5.305	0.202	8.114	6.60	18.11	—
Carbon bisulphide	♂	160	4.325	0.571	5.660	6.84*	10.91*	—
	♀	160	5.148	0.805	5.695	5.11	8.40	0.44
Carbon tetrachloride	♂	60	4.806	0.127	73.234	74.76	93.07	>0.09
	♀	80	4.975	0.071	74.074	74.42	107.18	0.78

Table VII. Experiments with *Calandra sasakii*

Conditions of experiments same as in the preceding experiments,

Chemicals used.	Sex of Insects	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Probability of $\chi^2$
			a	b	$\bar{x}$			
Nitrobenzene	♂ and ♀ mixed	1183	3.713	12.771	0.126	0.22	0.40	—
o-chlorophenol	//	1489	4.650	1.058	2.057	2.39	4.58	—
Benzaldehyde	//	535	4.852	4.432	1.067	1.10	1.62	—
Bromobenzene	♂	120	5.184	1.335	1.804	1.66	3.40	0.07
	♀	120	4.926	0.977	1.775	1.85	4.23	0.54

Methyl formate	♂	140	5.445	0.353	3.475	2.21	8.80	0.38
	♀	140	5.017	0.836	3.554	3.53*	6.31*	—
Ethyl acetate	♂	120	4.759	0.07	17.314	20.75	53.98	0.53
	♀	120	4.621	0.08	18.096	22.83	51.90	0.08
Ethylene chloride	♂	420	5.058	0.199	3.793	3.51	15.19	—
	♀	420	5.078	0.129	3.921	3.31	21.34	0.38
Ethylene trichloride	♂	360	4.529	0.199	25.109	27.48	39.12	0.20
	♀	160	4.839	0.424	28.505	28.88	34.36	0.24
Carbon bisulphide	♂	180	4.651	1.016	5.437	5.78	8.06	0.25
	♀	160	4.767	1.949	5.598	5.72	6.91	—
Carbon tetrachloride	♂	140	4.564	0.122	38.421	41.99	61.05	0.38
	♀	140	4.704	0.072	36.78	40.89	74.58	—

Table VIII Experiments with *Tribolium castaneum*.

Exposure time as shown in the table, Mortality determined 48 hours after the close of fumigation, temperature 30°C.

Chemicals used	Sex of Insects used	Duration of Exposure Hours	Number of Insects used	Numerical Values of Terms in Regression Equation			MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	P. of $\chi^2$
				a	b	$\bar{x}$			
Ethyl chloroacetate	♂ and ♀ mixed	48	372	3.831	12.326	0.156	0.25	0.43	—
“	“	24	753	4.609	1.929	2.177	2.37	3.58	—
Iso-propyl chloroacetate	“	24	477	4.659	2.04	1.234	1.40	2.54	—

Remark: Figures with\* an asterik are somewhat doubtful for some reason or other.

☆—in the column of p of  $\chi^2$  indicates that the value of probability is either very small or unreliable owing to a rather small number of repetitions of experiments.

Table IX. Order of Toxicity towards the Male of *Callosobruchus chinensis* as arranged according to the Median Lethal Dose.

Chemicals	MLD (mg/L)	Coefficient b in Regression Equation
Methyl chloroacetate	0.06	6.645
chloropicrin	0.10	82.20
n-amyl chloroacetate	0.15	10.306
Ethyl chloroacetate	0.21	22.339
iso-propyl chloroacetate	0.18~0.27	* 6.336~23.386
n-butyl chloroacetate	0.28	8.789
Nitrobenzene	0.52*	1.725
o-nitrophenol	0.87	2.995
Tetrachloroethane	1.00	1.625
o-chlorophenol	1.07	2.906
Furfural	2.05	1.057
Methyl formate	2.58	2.220
Bromobenzene	2.62	1.754
Carbon bisulphide	2.63	1.327
Ethyl acetate	7.82	0.558

たゞ單に平均致死量のみをとり上げるのでは充分でない。回歸方程式の係数即ち殺虫能率をも考慮に入れる必要がある。何となればこれが大であるか否かは LD-99 の大小に密接な関連があるから。つまりところわれわれは MLD と LD-99 とを併せて考慮することを要するわけである。まずアズキゾウシの♂を用いて 30°C において 48 時間蒸を行つた場合の平均致死量 (第 1 表) に基づいて毒力の異なるものから順次に配列すれば第 9 表に示す通りとなる。第 9 表を見て直ちに気付くことは Chloropicrin の b の値が他のものと比べて

考 察 既に述べたごとく燻蒸剤の毒力を比較考察するには

飛び放れて大きいことである。このことは Chloropicrin の殺虫能率が著しく大なることであり, Chl-

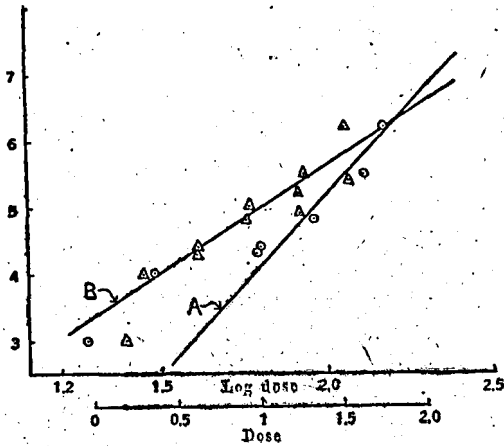


Fig. 1. Tetrachloroethane. *Callosobruchus chinensis*. ♂  
48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after the end of exposure.  
A(○)Logarithm of dose on abscissa.  
B(△)Dose on abscissa.

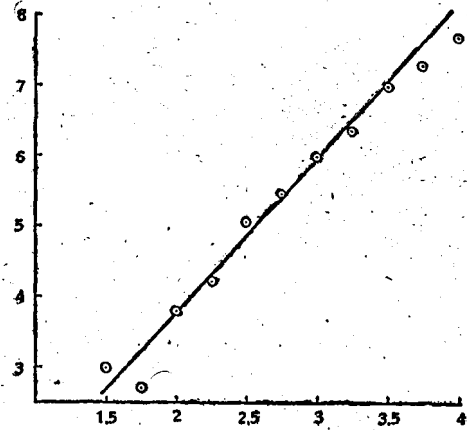


Fig. 3. Methyl formate. *Callosobruchus chinensis* ♂  
48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after. Dose on abscissa.

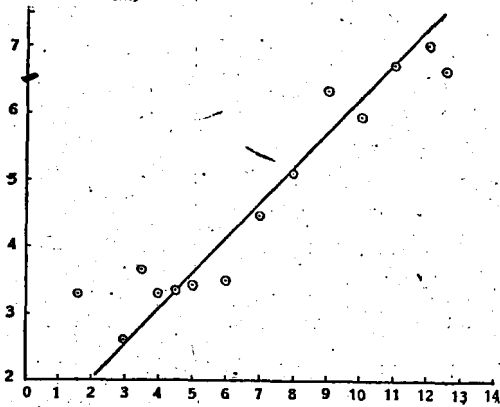


Fig. 2. Ethyl acetate *Callosobruchus chinensis* ♂  
48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after. Dose on abscissa.

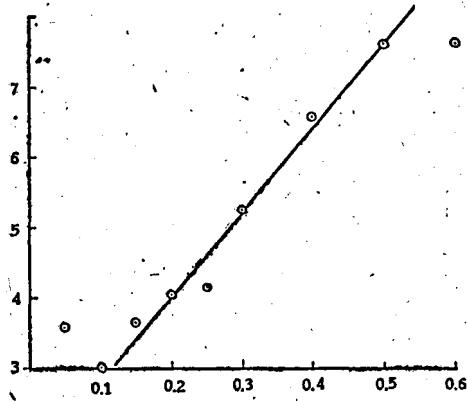


Fig. 4. Butyl chloroacetate. *Callosobruchus chinensis* ♀  
48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after. Dose on abscissa.

oropicrin の MLD の著しく小なることと相結んで Chloropicrin の毒力を著しく大ならしめることと関連があるもの、ように思われる。MLD の大きいもの、即ち毒力の小なるものは概ね  $b$  の位が小さい傾向があるようであるが、しかし、 $b$  の値と MLD との間には比例的の關係があるものとは考えられない。

さて、表に示された薬品の中で Chloropicrin より小さい MLD を示すものとして、はたど Methyl Chloroacetate があるのみである。しかし、このものでは  $b$  の値がより顯著に小であることが注意をひく。 $b$  の値にかくの如く著しい差があることは、たとい

MLD がほぼ同様な値であるとするも、LD-99 には著しい差が起り得ることを示す。されば MLD に従つて配列された毒力の順位は LD-99 によつて配列された場合の順位とは必ずしも一致するものではないことを推知し得る。

iso-propyl chloroacetate に関しては時期を異にして行われた 2 系列の実験があり、それによつて MLD 及び  $b$  の値にかなり著しい差が見られるがその原因は不明である。

第 9 表を見て知ることは monochloroacetic acid の Ester 類は著しい毒力を有することである。試み

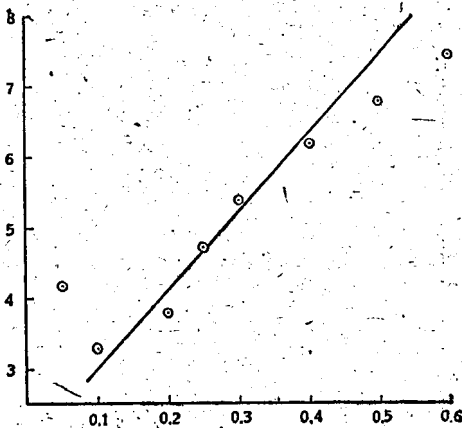


Fig. 5. Ethyl chloroacetate, *Callosobruchus chinensis*, ♀

48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after.  
Dose on abscissa.

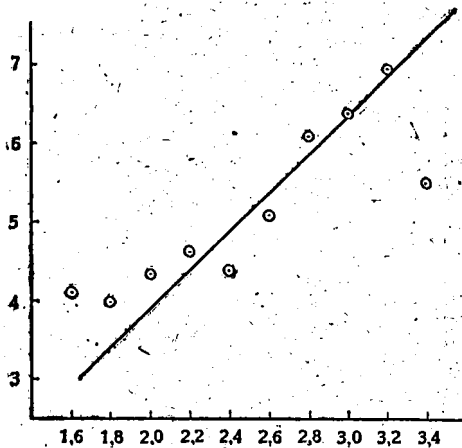


Fig. 6. Bromobenzene, *Callosobruchus chinensis*, ♀

48 hour fumigation at 30°C.  
Mortality determined 48 hours after.  
Dose on abscissa.

た薬品の中で MLD によつて判定して Chloropicrin に近い毒力を有するものはこの Ester 類のみである。こゝに興味あることは Acetic acid の Ester は毒力が甚だ弱く、こゝに載せてある薬品の中では実に最下位にあるのに醋酸の有する水素原子 1 個を塩素によつて置換する時には顯著に毒性を増加することである。

Methyl chloroacetate は、上述の如く、Chloropicrin にも優る小さい MLD を有するにも拘らず、殺虫能率がクロルピクリンに比べて著しく小さい結果として LD-99 は却つて著しく大きくなる。即ち前者の LD-99 は 0.41 mg/L であるに対し、Chloropicrin のそれは 0.12 mg/L であつて、Methyl chl-

oroacetate の  $\frac{1}{3}$  にも足りない。即ち、Methyl chloroacetate の毒力は Chloropicrin の  $\frac{1}{3}$  ぐらいしかないということになる。われわれが実際問題として知りたいことは、害虫のほとんど全部を殺すに要する薬量である。そこで、今度は LD-99 の大小によつて薬品の毒力を判定するとしたならば如何なる順位を示すであろうか。

第 9 表にかゝげた実験成績を LD-99 に基づいて配列しかえて見ると第 10 表に示すとおりとなる。

Table X Order of Toxicity towards the Male of *Callosobruchus chinensis* as arranged according to LD-99

Chemicals	LD-99 mg/L
Chloropicrin	0.12
Ethyl chloroacetate	0.31
n-amyl chloroacetate	0.37
Methyl chloroacetate	0.41
n-butyl chloroacetate	0.55
iso-propyl chloroacetate	0.28~0.82
O-nitrophenol	1.66
O-chlorophenol	1.87
Nitrobenzene	1.87
Tetrachloroethane	2.43
Methyl formate	3.63
Bromobenzene	3.94
Furfural	4.25
Carbon bisulphide	4.38
Ethyl acetate	11.99

即ち MLD によつて配列した場合は相當に著しい差がある。LD-99 によつて毒力を判断すれば Chloropicrin が第 1 位にあつて、Methyl chloroacetate は第 4 位に落ちることがわかる。なお、Monochloroacetate 類はその毒力において Chloropicrin よりやや著しく劣ることとなるが、これはこの Ester 類の b の値が小なることによるものと思われる。

この系列の実験成績に従えば二硫化炭素は最後より第 2 番目に位し、その毒力は MLD で比べれば Chloropicrin の  $\frac{1}{26}$  であり、LD-99 で比べるならば約  $\frac{1}{36}$  であることがわかる。

同じ系列の実験に基づいて、アズキゾウムシの♀に対する毒力を吟味して見よう。MLD および LD-99 についてそれぞれ別々に毒力の大きいものから順次に配列すれば次の表 (第 11 表) に示す通りとなる。

第 11 表を見て先づ気付くことは、この度は大体において b の値即ち殺虫能率の大きいものほど毒力が大きいことである。

ここでも Monochloroacetic acid のエステル類が



Table XI. Order of Toxicity towards the Female of *Callosobruchus chinensis*

Arranged according to MLD		Coefficient b in Regression Equation	Arranged according to LD-99	
Chemicals	MLD (mg/L)		Chemicals	LD-99 (mg/L)
n-amyl chloroacetate	0.16	10.589	n-amyl chloroacetate	0.38
iso-propyl chloroacetate	0.19	3.693~7.664	n-butyl chloroacetate	0.47
Methyl chloroacetate	0.22	4.683	Ethyl chloroacetate	0.48
Ethyl chloroacetate	0.28	11.182	n-propyl chloroacetate	0.51
n-propyl chloroacetate	0.28	10.134	iso-propyl chloroacetate	0.50~0.82
n-butyl chloroacetate	0.28	11.651	Nitrobenzene	0.63
Nitrobenzene	0.31	7.361	Methyl chloroacetate	0.73
o-nitrophenol	0.89	2.885	o-nitrophenol	1.69
o-chlorophenol	1.10	1.723	Tetrachloroethane	2.61
Tetrachloroethane	1.31	1.788	o-chlorophenol	3.03
Furfural	1.92	1.218	Bromobenzene	3.39
Bromobenzene	2.45	2.474	Furfural	3.83
Methyl formate	2.96	1.697	Methyl formate	4.20
Carbon bisulphide	3.12	1.488	Carbon bisulphide	4.69
Ethyl acetate	5.74	0.234	Ethyl acetate	15.63

優れた毒力を有している。

♀の場合にあつては chloropicrin を用いた実験を欠くので、これと他の薬品とを比較することを得ない。その他のものゝ間では amyl chloroacetate が最も毒力大きい。これは MLD によるも、或は LD-99 によつて判断するも同様である。

♀の場合においても MLD によるか、或は LD-99 によるかに従つて毒力の順位が異なることは♂の場合と同様である。また♂と♀とを比べる時には毒力の順位が必ずしも同一とは限らない。このことは薬剤によつて殺虫能率が♀♂において必ずしも同一の傾向を示すものでないことを物語るものと思う。

興味あることは MLD によるも或は LD-99 によるも Ethyl acetate は♀♂いずれにおいても毒力が最下位にあることであり、Carbon disulphide は最後から2番目である。そして、chloropicrin は♂に対する LD-99 によつて判断すれば、その毒力は♀においても第1位にあるものと思われる。

コクゾウの燻蒸実験。供試虫としてコクゾウ、*Calandria oryzae* を用いた場合を取り上げて見よう。この系列の実験にあつては monochloroacetic acid のエステルとしては amyl chloroacetate を用いた実験があるのみである。しかし、この実験においては、♀♂の鑑別を行わず、両者相混じたまゝで行つたのであるが、その成績によれば MLD<sub>f</sub> は 0.18mg/L、LD-99 は 3.42 mg/L であり、b の値は 0.718 である。そして、これが用いた薬品の中では最も毒力が強いものであつた。

その他の用いた薬品を毒力の順位に配列すれば次の表(第12表)に示す通である。

第12表にかかげた薬品の中では♂の場合には Tetrachloroethane が最も毒力が大であり、Carbon tetrachloride が最も毒力が弱い。たゞし♀の場合には LD-99 によつて判断する場合には o-chlorophenol が第1位となり Tetrachloroethane は第2位に落ちる。而して♂の場合には毒力の順位は MLD、LD-99 何ずれによつて判断するも同様である。しかし♀の場合には MLD による場合と LD-99 による場合とで若干の差がある。いずれの場合にあつても Carbon tetrachloride が最も毒力が弱い。

この系列の実験にあつては Chloropicrin を用いなかつた故に、これと他の薬品とを比較することを得ない。先にアズキゾウムシの場合には chloropicrin にやゝ近い毒力を有するものとしては n-amyl chloroacetate があり、その MLD は 0.16 mg/L であつた。コクゾウの場合に amyl chloroacetate の MLD は 0.18 mg/L であり、これはアズキゾウムシの場合にすこぶる近い。

amyl chloroacetate を Carbonbisulphide と比較して見るに、MLD によつて判断すれば amyl chloroacetate は Carbon bisulphide の約28倍の毒力を有することになる。然るに若しも LD-99 を基準とするならば僅に 2.4 倍でしかない。斯くの如く LD-99 による場合に amyl chloroacetate の毒力が著しく小さくあらわれる理由は amyl chloroacetate の殺虫能率が著しく小さいことによるものと思われる。

Table XII. Order of Toxicity towards *Calandra oryzae*

Arranged according to MLD		Coefficient in Equation, b	Arranged according to LD-99	
Chemicals	MLD (mg/L)		Chemicals	LD-99 (mg/L)
Tetrachloroethane	1.20	0.715	Tetrachloroethane	4.45
o-Chlorophenol	2.09	0.970	o-chlorophenol	4.49
Bromobenzene	3.41	1.987	Bromobenzene	4.59
Carbon bisulphide	6.84	0.571	Carbon bisulphide	10.91
Methyl formate	7.25	0.577	Methyl formate	11.23
Ethylene chloride	10.55	0.293	Ethylene chloride	18.48
Ethylene trichloride	23.56	0.178	Ethylene trichloride	36.63
Ethyl acetate	28.92	0.170	Ethyl acetate	42.29
Carbon tetrachloride	74.76	0.127	Carbon tetrachloride	93.07

Chemicals	MLD (mg/L)	b	Chemicals	LD-99 (mg/L)
Tetrachloroethane	1.60	0.699	o-chlorophenol	3.73
o-chlorophenol	2.00	1.346	Tetrachloroethane	4.93
Bromobenzene	4.28	0.898	Bromobenzene	6.87
Carbon bisulphide	5.11	0.805	Carbon bisulphide	8.40
Methyl formate	6.60	0.202	Ethylene chloride	16.73
Ethylene chloride	9.97	0.344	Methyl formate	18.11
Ethylene trichloride	25.96	0.143	Ethylene trichloride	42.23
Ethyl acetate	29.68	0.174	Ethyl acetate	43.05
Carbon tetrachloride	74.42	0.071	Carbon tetrachloride	107.18

Table XIII. Order of Toxicity towards *Calandra sasakii*

Arranged according to MLD(mg/L)		Arranged according to LD-99(mg/L)	
when Mixture of Males and Females were used.			
♂		♀	
Nitrobenzene	0.22	Nitrobenzene	0.40
Benzaldehyde	1.10	Benzaldehyde	1.62
Bromobenzene	1.66	Bromobenzene	1.85
Methyl formate	2.21	Ethylene chloride	3.31
Ethylene chloride	3.51	Methyl formate	3.53
Carbon bisulphide	5.78	Carbon bisulphide	5.72
Ethyl acetate	20.75	Ethyl acetate	22.83
Ethylene trichloride	27.48	Ethylene trichloride	28.88
Bromobenzene	3.40	Bromobenzene	4.23
Carbon bisulphide	8.06	Methyl formate	6.31
Methyl formate	8.80	Carbon bisulphide	6.91
Ethylene chloride	15.19	Ethylene chloride	21.34
Ethylene trichloride	39.12	Ethylene trichloride	34.36
Ethyl acetate	53.98	Ethyl acetate	51.90

アズキゾウムシの場合には amyl chloroacetate は コクゾウに対する場合と異り著しく大なる殺虫能率を有しておつた。(第1表参照)  
 コクゾウ(*Calandra sasakii*)の燻蒸実験。この成

績は第7表に示すとおりである。この場合には用いた薬品の中で最も毒力の大きいものは Nitrobenzene であつて、♂・♀を混合して供試虫とした場合の、この薬品の MLD は 0.22 mg/L で、LD-99 は 0.40

mg/L であつた。用いた薬品の毒力の順位は♂と♀とで異り、又、その何ずれにおいても MLD によるか或は LD-99 によるかによつて毒力の順位は異なる。しかし、Nitrobenzene が最も毒力が大きく Benzaldehyde これに次ぎ、Carbon tetrachloride を除けば、Ethyl acetate 或は Ethylene trichloride のいずれかが最も毒力が小である点においては同様であつた。いま、Nitrobenzene と carbon bisulphide とを比べてみるに、MLD を基準とすれば Nitrobenzene は Carbon bisulphide のおよそ26倍の毒力を有することとなり、LD-99 を基準とするならば、凡そ17倍の毒力を有することがわかる。

*Calandra sasakii* に対する各種薬品の毒力の順位を示せば第13表にかゝける通りである。毒力の異なるものより順次に配列する。

コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) の実験。この昆虫を用いても少数の実験を試みた。その結果は第8表にかゝけてある。コクヌストモドキに対しては Ethyl chloroacetate と iso-propyl chloroacetate の2種の Ester を用いた。この中では前者が毒力が優れて居つた。48時間燻蒸の成績によれば Ethyl

chloroacetate の MLD 及び LD-99 はそれぞれ 0.25 及び 0.43 mg/L であつた。

燻蒸剤の蒸気圧とその毒力

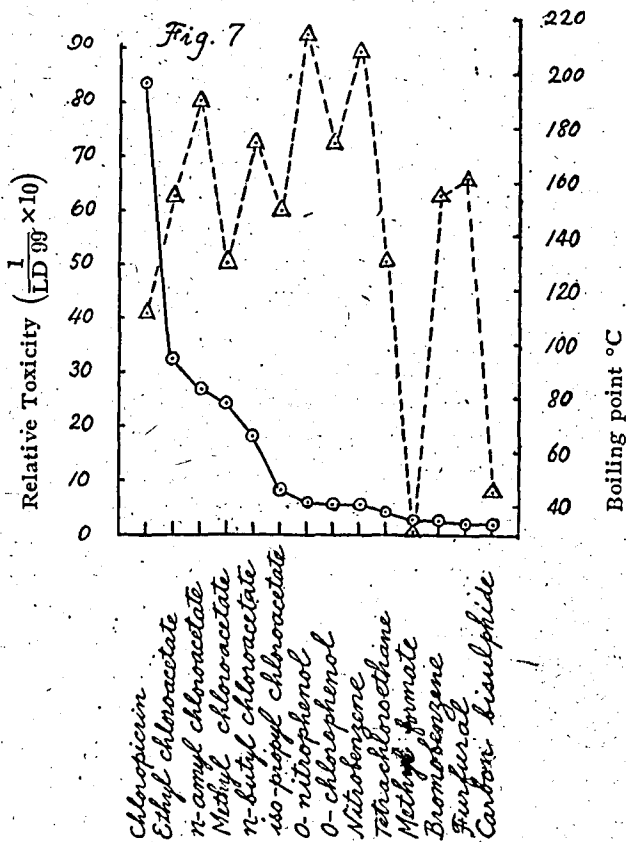
毒性ガスがその毒力を發揮するためには或る最低限度の濃度に達することを要する。この意味において蒸気圧が著しく低くして、飽和時における毒性ガスの濃度が著しく低い場合には、そのような薬品は大なる毒力を有することを得ないであろう。すなわち燻蒸剤の毒力とその蒸気圧との間には密接な関係が存在するであろうと推察される。蒸気圧の目安としては沸点を採り上げることが出来る。即ち薬品の沸点の高低とその毒力との間に関係があるとする説が現れるゆゑんである。

筆者等の実験結果によれば (春川・徳永<sup>(1)</sup>)、30°C 48時間燻蒸の場合に Naphthalene の MLD は 0.27 mg/L であり、LD-99 は約 1mg/L であつて毒力はかなり顯著なるものである。この LD-99 はおよそ、この温度での飽和量である。Naphthalene の沸点は 218°C であり、今回用いた薬品の何ずれよりも沸点が高い。しかし、今回用いたものの中では Naphthalene より沸点は低くして、しかも毒力は之よりも大なるものがあつた。即ち吾々の実験成績は或るものは MOORE の説を支持するが如く見ゆるが、必ずしも常にそうであるとは言えない。

そこで今回のアズキゾウムシの毒を用いて行つた 30°, 48時間燻蒸の成績をとつて沸点と毒力との関係を検討して見ることにする。この目的のために LD-99 の逆数即ち大沢・長沢の絶対有効度に対応する値と沸点との関係を图示すれば第7図となる。

第7図によつて考えるに薬品の呼吸中毒剤としての有効度と沸点の高低との間には必ずしも必然的の関係があるとは言ひ難いように思われる。恐らく各種の化合物には殺虫力に関する特殊性があり、それは必ずしも沸点の高低のみに関連するものではないのであろう。また假りに薬品の呼吸中毒剤としての MLD は或る程度まで沸点に支配されるものとしても、薬品によつて回帰方程式の係数 b、即ち殺虫能率には著しい大小があり、その結果として LD-99 には沸点に関係なく著しい差が起り得るのである。

例えばアズキゾウムシの毒に対する



実験成績に基づいて(第1表) chloropicrin と O-nitrophenol とを比べて見るに前者の沸点が  $112^{\circ}$  であるに対して後者のそれは  $214.5^{\circ}$  である。而して MLD は前者の  $0.1 \text{ mg/L}$  に対して、後者では  $0.87 \text{ mg/L}$  であり、chloropicrin の毒力は nitrophenol の凡そ9倍に近い。また、LD-99 を比べれば、前者の  $0.12 \text{ mg/L}$  に対して後者は  $1.69 \text{ mg/L}$  であつて、chloropicrin の毒力は nitrophenol の14倍になる。これらの薬品の回帰方程式の係数  $b$  を比べて見るに、chloropicrin にあつては  $82.2$  であるに對し、nitrophenol では  $2.995$  であつて、著しく小である。これが nitrophenol の LD-99 を著しく大ならしめる結果になる。しからば何が故にかよりに  $b$  の値に著しい差があるのかといへば、これは單に沸点の高低のみによつて説明し得るものではなく、恐らく兩種化合物の化学的構造に伴う特性の差異に歸すべきものであろう。Roark & Cotton, (1929)<sup>(41)</sup> は 300 種以上の脂肪族炭化水素及びその誘導体の *Calandra oryzae* に対する毒性を研究した結果、その結論に「著しく高い沸点、例えば  $150^{\circ}\text{C}$  以上を有するものは  $25^{\circ}\text{C}$  内外の温度にあつては限られた作用時間内では毒性を発揮するに充分なる瓦斯濃度に達することが困難であるという点を除外するならば、沸点と毒力との間には直接の関連は存在しないように見ゆる」と述べている。たゞし、こゝに附言しておきたいことは、上に述べたことは薬品がガス態で昆虫に作用する場合において正しいのであり、Moore(1918)<sup>(42)</sup> が接触剤としての有機化合物の毒力に關して説いたところは自ら別の問題であることである。

#### 雌雄による感受性の差異

毒ガスに対する感受性が  $\sigma$ ・ $\delta$  によつて異なることがあり、また  $\sigma$ ・ $\delta$  の何れが感受性が大であるかは毒ガスの種類によつても異なることあるは既に内田・春川<sup>(40)</sup> によつても指摘された。われわれの今回の実験成績にかんしても同様の事実がある。

これについて述べる前に、先ず昆虫の感受性或は抵抗性の大小を何によつて判断するかについて一言する必要がある。MLD の大小は昆虫の感受性を判断する良い基礎となることは多くの学者の認める所である。しかし、薬量と殺虫率との關係を示す回帰方程式の係数、 $b$  即ち薬品の殺虫能率は  $\sigma$ ・ $\delta$  によつてかなり著しく異なる例が少くないことは、われわれの実験成績を見れば明らかである。それ故に假りに MLD が  $\sigma$ ・ $\delta$  において同一であつても、薬品によつては LD-99 にやゝ著しい差異がある場合がある。従つて MLD によるか、LD-99 によるかによつて  $\sigma$ ・ $\delta$  の感受性の大小は全く異なる結果を示すこともあり得る。この意味

において回帰直線の角係数が大きいことは、その薬品に対する昆虫の感受性が大きいことを意味するものともいえる。(内田・春川, 1947<sup>(40)</sup>)

今回の実験において *Callosobruchus* に対して用いた17種の薬品にかんして、 $\sigma$ ・ $\delta$  の  $b$  の値を比較してみるに  $\sigma$  において相等しき場合は僅に1に過ぎず、 $\delta$  において  $b$  が小さい場合が5、反対に  $\sigma$  において  $b$  が小さい場合が7であつた。その他の薬品にては実験の誤差によるものであるか、実験系列が異なるに従つて  $b$  の大小の傾向が一定しなかつた。この結果から言えば薬量の増加に対する感受性が  $\sigma$ ・ $\delta$  の何れにおいて大であるかは薬品によつて異なるものであり、一定しているものではないと言へると思う。

この系列の実験結果を見るに MLD, LD-99 の何れによるも  $\sigma$  の方が抵抗力が大きかつた場合が6、反対に  $\delta$  が抵抗力が大きかつた場合が2つあつた。また MLD によつて判断すると LD-99 によつて判断することによつて全く反対の結論を生ずる場合が2つあり、その他の場合にあつては MLD によれば  $\sigma$  に感受性の差はないことになるのに、LD-99 によるならば  $\sigma$  或は  $\delta$  の何れか一方に感受性が大であることとなるか、或は反対に MLD によれば  $\sigma$  の何れかが感受性が大であることになるが、LD-99 によれば  $\sigma$ ・ $\delta$  間に感受性の差があるとは結論されないことになる。これを要するに、MLD だけを見ることによつて  $\sigma$  或は  $\delta$  の何れが感受性が大であると結論するのは早計であり、実用上の見地から考えるならば、むしろ LD-99 或は更に大なる死虫率を与える薬量に基づいて判断することが必要である。何れにせよ、 $\sigma$ ・ $\delta$  の何れが抵抗力が小なるかは薬品によつて一様ではなく、これは薬品に特有な毒作用と関連するものであると結論せねばならない。

#### 作用時間の長ささと致死量との關係

毒ガスが昆虫に作用する時間が長いほど殺虫効果は高まるべきことが想像される。従つて燻蒸時間が長いほど MLD 及び LD-99 は小さくなるべしと考えられる。しかし、或る限度の作用時間に達した上は、作用時間の延長は必ずしも致死量の減少を伴うものと言ひうるかどうか。アズキゾウムシを用いて  $30^{\circ}\text{C}$  で行つた実験成績について24時間燻蒸と48時間の場合とを比較して見よう。(第14表)。

第14表を見るに Butyl chloroacetate においては48時間燻蒸の場合に MLD が僅に大きくなつてゐるが、その差は極めて小であり、恐らく、誤差の範囲内にあるものであろう。amyl chloroacetate の場合には48時間の場合の MLD が24時間の場合よりも小さい。しかし、Monochloroacetate にあつては、

Table XV Comparison of Lethal Doses obtained with Males of *Callosobruchus chinensis* in 24 Hour Fumigation with those in 48 Hour Fumigation

Chemicals used	24 h Fumigation		48 h Fumigation	
	MLD (mg/L)	LD-99(mg/L)	MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)
Methyl chloroacetate	0.05	0.46	0.06	0.41
Ethyl chloroacetate	0.24	0.40	0.21	0.31
Butyl chloroacetate	0.25	0.56	0.28	0.55
Amyl chloroacetate	0.25	0.39	0.15	0.37
O-chlorophenol	1.23	2.83	1.07	1.87
Furfural	1.50	3.10	2.05	4.25
Methyl formate	2.32	3.66	2.58	3.63
Bromobenzene	3.82	10.07	2.62	3.94
Carbon bisulphide	11.45	53.76	2.63	4.38

大体において燻蒸時間が48時間になつても MLD, LD-99 とともにほとんど変わらないといえよう。

その他のものの中では Furfural での実験成績においては48時間の場合に却つて MLD も, LD-99 も大きくなつてゐるが, これは不合理なことであり, 斯様な結果をえた理由は明らかでないが, 実験における過誤によるか, 或は長沢によつて発見されたように実験時の異なることに伴う供試虫の感受性に差があつたことによると見るべきであらう。また Methyl formate の場合にも, その MLD は48時間の場合に却つて, やゝ大きいように見えるが, これは恐らく誤差によると見るべきであらう。

これらの外にあつては, 予想されるように48時間燻蒸の場合に MLD も LD-99 も共に小である。これの結果が推論されることは Monochloroacetic acid の ester 類にあつては燻蒸時間を48時間に延長することは, 殆ど致死量に影響を及ぼさないが, Chlorophenol, Bromobenzene, Carbon bisulphide などにあつては, 著しく致死量を減少せしめるということである。しかし, 興味あることは, 燻蒸時間を長くすることによつて, 所要薬量の減少する割合は薬品によつて著しく異なることである。例えば Chlorophenol にあつては, 48時間の場合の薬量は24時間の場合の MLD, LD-99 の, それぞれ  $\frac{8}{10}$  及び  $\frac{6}{10}$  であり, 二硫化炭素の場合には, 48時間の場合の MLD 及び LD-99 は, 24時間の場合のそれぞれ  $\frac{1}{5}$  及び  $\frac{1}{10}$  位である。これらの事實は薬品の毒力と毒力の如何によつて燻蒸時間を24時間以上に延長する必要ありや否やが定まることを示す。こゝに附言しておきたいことは, われわれの実験にあつてはガスの吸着或は漏洩は殆ど全く無い場合であることである。

#### 昆虫の種類による感受性の差異

毒ガスに対する感受性が昆虫の種類によつて異なるこ

とについては既に幾多の実験成績がある。例えば SHEPARD & LINDGREN (1934)<sup>(6)</sup>, SHEPARD, LINDGREN & THOMAS, (1937)<sup>(13)</sup>, FISK & SHEPARD, (1938)<sup>(6)</sup> SHEPARD & BUZICKY, (1939)<sup>(14)</sup> 等はみなこのことを指摘している。また, 数種の毒ガスの毒力の順位が昆虫の種類が異なるに従つて異なることあるは, SHEPARD et al. (1937)<sup>(13)</sup> によつても明らかに示された所である。氏等の研究結果によれば *Calandra granaria* は Chloropicrin に対してはコクゾウ (*Calandra oryzae*) よりやゝ著しく抵抗力が大であるが, Sulphur dioxide に対しては, 逆に *C. granaria* の方が著しく感受性が大であるという。他にもこのような例が決して少くないのであるが, この様な現象が見られる理由は SHEPARD, (1939)<sup>(15)</sup> も指摘している如く毒性ガスの昆虫に作用する機構が昆虫の種類が異なるに従つて必ずしも同様でないことに基因するものであらう。

吾々は若干の実験においてアズキゾウムシのほかにもコクゾウ, ココクゾウ, およびコクヌストモドキ等をも用いたので, それらの成績に基づいて, その感受性を比較してみよう。たゞしコクゾウおよびココクゾウにあつては燻蒸器より取り出して直に死虫率調査を行つてあるが故にこれらの成績をアズキゾウムシでの成績と比較するには若干の考慮を必要とするには違いない。もしもコクゾウなどの場合に燻蒸終了後48時間を経て調査を行うものとし, この間に若干の産生するものありとするならば, コクゾウ類における MLD 或は LD-99 は恐らく吾々がえた数字よりも更に幾分増大するものと考えて比較をすることを要するであらう。さてこの様な注意を以つてアズキゾウとコクゾウとの成績を比べる時に興味ある事を見出すのである。この点にかんする成績を第15表にかゝげよう。

これまでの研究者の報告する所によつて考えれば, 体が著しく小さいコクゾウがアズキゾウムシよりも毒

Table XV. Lethal Doses for Males of *Callosobruchus chinensis* and *Calandra oryzae* in 48 h. Fumigation at 30°C.

Chemicals used	<i>Callosobruchus chinensis</i>		<i>Calandra oryzae</i> *	
	MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	(MLD mg/L)	LD-99 (mg/L)
Tetrachloroethane	1.00	2.43	1.20	4.45
o-chlorophenol	1.07	1.87	2.09	4.49
Methyl formate	2.58	3.63	7.25	11.28
Bromobenzene	2.62	3.94	3.41	4.59
Carbon bisulphide	2.63	4.39	6.84	10.91
Ethylene chloride	4.23*	9.90*	10.55	18.48
Ethyl acetate	7.82	11.99	28.92	42.29
Ethylene trichloride	9.63*	16.76*	23.56	30.63

\* According to the results of mortality determination made 5 hours after the fumigation was over.

ガスに対する感受性が大きいだろうと想像される。然るに事實はそうではなく表に示した結果によれば、何れれの薬品の場合にもアズキゾウムシがコクゾウより感受性が大きであり、従つて MLD も LD-99 も小である。コクゾウの場合に死虫率調査を行う時期をもつとおそくし、従つて誕生するものが増加するものとすれば両者に対する致死薬量の差は更に大きくなるであろう。しかし両種の昆虫の抵抗性の差は薬品によつて異り、Bromobenzene の場合には両種昆虫に対する MLD の差も或は LD-99 の差も僅少であるが Methyl formate, Ethyl acetate 或は Carbon bisulphide などではこれらの差が著しい。ことに Ethyl acetate にあつては、コクゾウに対する LD-99 はアズキゾウムシに対するものゝ約 3.6 倍に等しいことを見るは驚くべきことである。

更にコクゾウとココクゾウ、(*Calandra sasakii*) とを比べて見よう。第 6 表と第 7 表とを比較すればわ

かるように、コクゾウの♂に対して Bromobenzene, Carbon bisulphide, Methyl formate, Ethylene chloride, Ethylene trichloride, Ethyl acetate の 6 種の薬品を用いた場合の毒力の順位はここに記した通りである。コクゾウの♂に対する場合にも、LD-99 によつて判断すれば毒力の順位は上にあげたところと同一であり、多くの場合においてココクゾウの感受性がコクゾウの場合より小さい。これはココクゾウがその体がコクゾウより著しく小さいことから考えて予想される所である。たゞ、興味あることは Ethylene trichloride と Ethyl acetate にあつては、逆にココクゾウがコクゾウよりやゝ抵抗力が大である。

MLD を比べる時には薬品の毒力の順位が両種の場合に著しく異なるのみならず、Ethylene trichloride の MLD はココクゾウにおいて、やゝ著しく大きいことを知る。これらの事實と関連して、これらの薬品を両種の昆虫に用いた場合の回帰方程式の係

数にも、やや著しい差が見られる。

以上の事實から、コクゾウとココクゾウとは極めて近縁の昆虫であるにもかゝらず、上記薬品の両種の昆虫に対する殺虫作用には、かなり顯著な差があることを推知し得ると思ふ。

Table XVI. Comparison of the Results of Fumigation Experiments with Ethyl chloroacetate on *Tribolium castaneum* and *Callosobruchus chinensis*.

48 Hour Fumigation at 30°C.					
<i>Callosobruchus chinensis</i>			<i>Tribolium castaneum</i>		
Sex	MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)	Sex	MLD (mg/L)	LD-99 (mg/L)
♂	0.21	0.31	♀+♂	0.25	0.43
♀	0.28	0.48			
24 Hour Fumigation at 30°C.					
♂	0.24	0.40	♀+♂	2.37	3.58
♀	0.40	0.59			

コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) に対して Ethyl chloroacetate を用いて行つた燻蒸試験成績をアズキノウムシの場合と比較すれば、第16表に示すとおりである。

コクヌストの場合にあつては燻蒸にあつて♀・♂を区別せずに用いたので、この比較はやゝ妥當を欠くきらいがないでもないが、*Callosobruchus* の場合の MLD 或は LD-99 の♀♂の平均値を *Tribolium* の場合と比べることによつて、ほど誤りない判断を下し得るであろう。第1表によれば48時間の場合には兩種の昆虫のこの薬品に対する感受性にはほど差がないものといえよう。ところが、24時間燻蒸の場合には *Callosobruchus* の方が著しく感受性が大きいことを示す。これは殺虫能率を比較しても同様の傾向あることを見るのである。(第1表及び第8表参照)

燻蒸時の温度と殺虫効果

呼吸中毒剤が昆虫に作用する当時における温度が殺虫作用に及ぼす影響に関しては、一般に中層な温度であるならば温度は高いほど昆虫の呼吸作用を促進し、従つて殺虫作用をも促進するものといわれている。しかしながら SHEPARD 等<sup>(13)</sup>が Ethylene dichloride を *Tribolium confusum* に対して用いた実験結果によつて証明したごとく、温度の上昇は必ずしも常に殺虫効果を高めるとは結論することは出来ない。何となれば温度の上昇は薬品の揮発性を大ならしめ、その結果として薬品が昆虫体に吸着されることを阻害する結果ともなり得るからである。即ち気温の上昇が殺虫効果を高めるといふことは何ずれの燻蒸剤についても常に

眞であるとはいひ難いことを知る。

吾々の今回の燻蒸実験にあつては、温度の殺虫効果に及ぼす影響を検討するに適當した成績は極めて少いのであるが、それらをこゝに摘録して見れば第17表に示す通りである。

第17表に掲げた数字を見るに、Nitrobenzene と o-Chlorophenol にあつては 20°C. において最も毒力が大であり、これより温度が高くなつても、また、低くなつても毒力が幾分減少するものゝ如く思われる。Benzaldehyde の場合には 17°C における実験を欠くが、20°C にあつては 30°C におけるより幾分殺虫力が弱くなるものゝ如く思われる。しかし、この点に関しては吾々の獲た資料は未だ不十分であることを認める。

薬品の化学構造と殺虫力

有機殺虫剤の化学構造とその殺虫力との間に密接な関連があることは、今日一般に認められている。しかしながら広く各種の化合物を研究して見る時は、毒作用を与える本体と認めるべき元素団、或は構造様式を決定することはむづかしい。それで SHEPARD, (1951)<sup>(14)</sup> はこの点に関して、一般的に言うならば個々の元素或は元素団から成る“基”(Radical)が毒性を決定するというよりは、むしろ、それらが相集まつて分子を構成する場合に、それらの関連によつて化合物の毒性を決定するものと解釈すべきであらうと述べている。しかし、或る種の元素、或は元素団の加わることが毒力を増大する根源となることが明らかになつてゐるものも少くない。例えば色々の炭化水素である殺虫

Table XVII. Effect of Temperature on the Susceptibility of *Callosobruchus chinensis* in 48 Hour Fumigation

Nitrobenzene					
Temperature °C	♂		♀		Remark
	MLD	LD-99	MLD	LD-99	
30	0.52*	1.87*	0.31	0.63	Figures marked with an asterisk * are somewhat uncertain.
20	0.24	0.55	0.22	0.54	
17	0.39	0.84	0.62	1.29	
o-chlorophenol					
30	1.07	1.87	1.10	3.03	
20	0.33	0.91	0.45	1.61	
17	0.27	1.48	0.72	1.27	
Benzaldehyde					
30	0.43	0.82	—	—	Mortality determined after 24 hours
20	0.49	1.17	—	—	

剤の毒力は塩素、臭素或は沃素などの如き「ハロゲン」元素、或はOH、NO<sub>2</sub>等の基が導入される時に著しく増加する例は少からず知られている。Roark & Cotton (1923)<sup>(41)</sup> は沢山の脂肪属化合物及びそれらの誘導体の呼吸中毒剤としての毒力について広く研究して、67 mg/L 以内で24時間以内にコクゾウを殺す化合物として17種類をあげ、それらの中の13種はハロゲン元素を含有して居り、残りの4種は硫黄若しくは窒素を含有して居ると述べた。

吾々が用いた薬品をその化学構造の類似した群に分類して、それらの毒力を比較してみよう。

まず醋酸の有する水素原子1個をハロゲンで置換したもの、即ち monochloroacetic acid のエステルは Roark & Cotton<sup>(41), (42)</sup> の研究によつてコクゾウに対して著しい毒力を有することが知られているが、この点にかんする吾々の実験成績を第19表に示す。

表にかざけた成績によれば MLD によつて判断するならば♂の場合には Methyl chloroacetate の毒力が最も大であり、amyl ester がこれについて居る。♀の場合には amyl ester が最も毒力が大である。しかしながら、LD-99 で判断するならば♂では Ethyl エステルが最大の毒力を有するが、♀にあつては amyl エステルが最も毒力が強いこととなる。Methyl Chloroacetate は♂に対する MLD は著しく小さいにかゝらず、LD-99 によれば amyl エステルよりやや毒力が劣るものゝようである。これは Methyl エステルにあつては殺虫能率が他のものに比べ

て著しく小さいことに原因するものゝようである。(第1表参照)

興味あることはこれらの成績を Ethyl acetate を用いてえた成績と比べることである。この薬品のアズキゾウムシの♂に対する LD-99 は 11.99 mg/L であるが、Ethyl chloroacetate の LD-99 は 0.31 mg/L であり、従つて後者の毒力は前者の凡そ38倍の毒力を有することになる。即ち1塩素原子が水素を置換する影響が如何に大きいかを知ることが出来る。

Phenol 類としては o-chlorophenol と o-nitrophenol とを試用したのであるが、この両者の毒力の差は大差なく、僅に後者が優つていように見ゆる。

メタン系炭化水素のハロゲン置換体としては Tetrachloromethane、即ち Carbon tetrachloride (C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>)、Ethylene chloride (或は dichloroethane, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)、及び Tetrachloroethane (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) を試みた。その成績を比較すれば第19表に示す通りである。

表の数字を見ればアズキゾウムシ及びコクゾウの何れに対しても Tetrachloroethane の毒力が最も大で、Ethylene chloride がこれに次ぎ、Carbon tetrachloride 即ち Tetrachloromethane の毒力が最も小であることがわかる。即ちエタンの塩素置換体の中では塩素が4原子入つているものが2原子置換体よりも毒力が大きく、同じ4原子置換体の中ではメタンの塩素置換体の毒力が著しく劣ることがわかる。

エチレン系炭化水素のハロゲン置換体としては Ethylene trichloride (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>)、及び Ethylene

Table XVIII. Toxicity of Esters of Monochloroacetic Acids towards *Callosobruchus chinensis* in 48h. Fumigation at 30°C.

Chemicals used	♂		♀	
	(MLD mg/L)	(LD-99 mg/L)	(MLD mg/L)	(LD-99 mg/L)
Methyl chloroacetate	0.06	0.41	0.22	0.73
Ethyl //	0.21	0.31	0.23	0.48
n-propyl //	—	—	0.23	0.51
iso-propyl //	0.18~0.27	0.28~0.64	0.19	0.50~0.82
n-butyl //	0.28	0.55	0.23	0.47
n-amyl //	0.15	0.37	0.16	0.38

Table XIX. Comparison of Lethal Doses of Halogen Substitution Products of Methane and Ethane

Chemicals used	<i>Callosobruchus chinensis</i>				<i>Calandra oryzae</i>			
	♂		♀		♂		♀	
	MLD	LD-99	MLD	LD-99	MLD	LD-99	MLD	LD-99
Carbon tetrachloride	—	—	—	—	74.76	93.07	74.42	107.18
Ethyl chloride	4.23	9.90	4.62	12.05	10.55	18.48	9.97	16.73
Tetrachloroethane	1.00	2.43	1.31	2.61	1.20	4.45	1.60	4.93



tetrachloride (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) を用いたのである。アズキゾウムシに対する実験成績は第3表に示す通りである。これを見ると、この場合においてもハロゲン原子が1個増加することによつて毒力は LD-99 によれば10倍以上に増加することになり、MLD によつて判断するならば毒力は18倍以上に増加していることになる。

上記の如く吾々はメタン、エタン及びエチレンの3系列の炭化水素のハロゲン置換体を試みたわけであるが、それぞれの有する H 4 原子をハロゲンで置換した誘導体の中ではエチレン系のものが最も毒力が強く、メタン系のもので毒力が最も劣ることを知つた。

ベンゼン系の化合物としては、p-dichlorobenzene, o-dichlorobenzene, Bromobenzene 及び Nitrobenzene の4種を試みた。これらの中では Nitrobenzene が毒力最も大にして、Bromobenzene これに次ぎ、p-dichlorobenzene が第3位にあり、o-dichlorobenzene が最も毒力が弱い。\*即ちハロゲン原子が加わるよりも、Nitro-基が入つて行くことが更に著しく炭化水素化合物の毒力を増加することを知る。メタン系炭化水素の1種でありながらクロロピクリン即ち Trichloronitromethane (CCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) が Carbon tetrachloride 即ち Tetrachloromethane (CCl<sub>4</sub>) と比べて顯著に大きい毒力を有することは、NO<sub>2</sub>-基が入つて居るによるものと考えることが出来る。

Benzene 環にアルデヒド基 (CHO) の入つた Benzaldehyde を、これらのベンゼン誘導体と比べることは興味がある。即ち第20表にかかげる通りである。

Table XX. Toxicity of Benzene Derivatives towards *Calandra sasakii* and *Callosobruchus chinensis*.

Chemicals used	<i>Calandra sasakii</i>			<i>Callosobruchus chinensis</i>		
	Sex of Insects	MLD	LD-99	Sex of Insects	MLD	LD-99
Nitrobenzene	♂ + ♀	0.22	0.40	♀	0.31	0.63
Bromobenzene	♂	1.66	3.40	♀	2.45	3.39
Benzaldehyde	♂ + ♀	1.10	1.62	♀	0.51	0.96

表に掲げた成績を見るに、何ずれの昆虫に対しても Nitrobenzene の毒力が最も大であり、Benzaldehyde がこれに次ぐ。こゝで興味あることは、Bromobenzene にあつては MLD によればコクゾウがやゝ感受性が大きいように思われるが、LD-99 で判断すれば両種の昆虫間には感受性の大小はない。ところで Nitrobenzene の場合にはコクゾウが抵抗力が

\* p-dichlorobenzene 及び o-dichlorobenzene にかんしては春川・徳永、(1948)をも参照せられたい。

弱い。Benzaldehyde では逆にアズキゾウムシが抵抗力が小である。アルデヒド基、CHO がベンゼン環に入ると臭素置換体と比べてやゝ著しく毒性が大きくなることも注意に値することと思ふ。

Furfural について一言することが望ましい。これはいわゆる異節環状化合物であり、炭素環に酸素が1原子加わり、一つの炭素にアルデヒド基が結合している点において、Benzaldehyde とやゝ似た化学構造を有している。アズキゾウムシに対して、この化合物の毒力を検した成績は第1表に示してあるとおりであり、その毒力は Benzaldehyde の凡そ  $\frac{1}{4}$  である。

結論および摘要

筆者は23種の揮発性有機化合物を用い、主に48時間を作作用時間として、これらの呼吸中毒剤としての殺虫作用を数量的に比較しようと試みた。供試昆虫は主としてアズキゾウムシであつたが、なおコクゾウ、コクゾウ及びコクヌストモドキをも用いて若干の実験を行った。

用いた薬品は蟻酸及び酢酸のエステル、Monochloroacetic acid のエステル数種、メタン、エタン、エチレン等の鎖状炭化水素のハロゲン置換体、ベンゼンの誘導体、フェノールの誘導体、Furfural 並に比較の意味でクロロピクリン、二硫化炭素、四塩化炭素等をも使用した。

或る薬品にあつては死虫率の Probit と薬量とは正確に直線的な関係を有するとは見なし難いものもあつたように思われたが、しかし、大体において昆虫の感受性の分布にかんする Bliss の説があてはまるものとして解釈をすゝめた。実験成績を通覧するに、実験の精度が充分であつたとは言えず従つて実験結果から確実な結論を引き出すことはむづかしいがよに考えられる。されば更に精密な実験を行うならば、われわれがえた結論には若干の修

正を必要とする部分が生ずることであろう。

Chloropicrin は用いた薬品の中で最も毒力が強く、また殺虫能率も最大であつた。即ち、アズキゾウムシに対する MLD は 0.1 mg/L、LD-99 は 0.12 mg/L であり、殺虫能率は約 82.2 であつた。

酢酸の H を Cl で置換した monochloroacetic acid のエステル数種を試みたのであるが、これらは概ね著しい毒力を有し、Chloropicrin について大なる毒力を有する。それらの中で MLD だけでいふならば methyl chloroacetate が最も毒力が強いこと

になる。即ちその値は 0.06 mg/L であつた。しかし、このエステルでは殺虫能率が小さい結果として LD-99 は Chloropicrin よりは著しく大きくなる。methyl ester を除けば、Ethyl ester、及び n-amyl ester が最も毒力が強く、それらの MLD はそれぞれ 0.21mg/L および 0.15mg/L であり、LD-99 は 0.31mg/L および 0.37mg/L であつた。

これらに次いで毒力の大きいものは Phenol 若しくは Benzene の NO<sub>2</sub> 基置換体であり、これに次ぐものは、これらのハロゲン置換体である。即ち Nitrobenzene のアズキゾウムシの♀に対する MLD は 0.31mg/L、LD-99 は 0.63 mg/L であり、o-nitrophenol のそれは、0.89 mg/L、および 1.69 mg/L であつた。o-chlorophenol のアズキゾウムシの♂に対する MLD は 1.07mg/L、LD-99 は 1.87mg/L であつた。

鎖状炭化水素即ちメタン、エタン、エチレン等のハロゲン置換体は環状炭化水素即ちベンゼン或はフェノールのハロゲン置換体よりも、おおむね毒力が弱い。しかし、置換される H 原子の数が多くなれば、かなり強い毒力を示す。例えば Dichloroethane のアズキゾウムシの♂に対する MLD は 4.23 mg/L、LD-99 は 9.9mg/L であり、Tetrachloroethane のそれは、それぞれ 0.97mg/L、2.43mg/L であつた。また、エチレン系のハロゲン置換体としては、Ethylene tetrachloride のそれは、それぞれ 0.52mg/L、1.0mg/L であつた。

Benzaldehyde もまた、かなり著しい毒力を有する。そのアズキゾウムシの♂に対する MLD は 0.43 mg/L、LD-99 は 0.82mg/L であり、nitrobenzene よりやゝ劣る。

Furfural もまた、かなり強い毒力を有するが、そのアズキゾウムシの♀に対する MLD は 1.92mg/L、LD-99 は 3.83mg/L で、Benzaldehyde などより著しく劣る。しかし、これを二硫化炭素の MLD 2.63 mg/L、LD-99 4.38mg/L に比べるならば、かなり著しく大なる毒力を有することがわかる。

毒ガスの毒力は、これを用いる昆虫の種類と密接な関連がある。換言すれば薬品の毒作用は、特殊性を有するので、その毒力の順位は適用する昆虫が異なるに従つて多少異なるのが普通であるそのみならず、同一昆虫にあつても、その雌雄によつても毒力に差異が生ずる場合が多い。

燻蒸時における温度は毒ガスの毒力に影響することは既に知られた所であるが、しかし、その影響は薬品により、また、温度の高さによつて、異なるもので、必ずしも一定しない。或る種の薬品にあつては 30°C に

おけるよりも、20°C においてかえつて大なる毒力を示すものがある。例えば Nitrobenzene, o-chlorophenol などはこの例である。

## 文 献

- (1) 春川忠吉・徳永雅明：松虫，3：1—10, 33—39, 1948.
- (2) MOORE, W.: Jr. Agr. Res., 10: 365—371, 1917
- (3) Ditto: Ibid., 12: 579—587, 1918.
- (4) STRAND, A. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2: 43, 1930.
- (5) BUSVINE, J. R.: Ann. Appl. Biol., 25: 605—632, 1938.
- (6) FISK, F. W. & H. H. SHEPARD: Jr. Econ. Ent., 31: 79—84, 1938.
- (7) PENSON, L. & G. F. MACLEOD: Jr. Agr. Res., 52: 705—713, 1936.
- (8) SHEPARD, H. H. & D. L. LINDGREN: Jr. Econ. Ent., 27: 842—845, 1934.
- (9) 大沢清・長沢純夫：防虫科学，7.8.9 合併号，1—10, 1947.
- (10) 内田俊郎・春川忠吉：防虫科学，7.8.9 合併号，16—29, 1947.
- (11) ROARK, R. C. & R. T. COTTON: U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 162, 1—52, 1929
- (12) 長沢純夫：防虫科学，16, 161—166, 1951.
- (13) SHEPARD, H. H., D. L. LINDGREN & E. L. THOMAS: Univ. Minn., Tech. Bull. 120, 1937.
- (14) SHEPARD, H. H. & A. W. BUZICKY: Jr. Econ. Ent., 32: 854—859, 1939.
- (15) SHEPARD, H. H.: Chemistry and Toxicology of Insecticides, 1939.
- (16) Ditto: Chemistry and Action of Insecticides, 1951.
- (17) ROARK, R. C. & R. T. COTTON: Ind. Eng. Chem. 20: 512—514, 1928.
- (18) 齋藤哲夫：防虫科学，15, 54—61, 1950.

## Résumé

Twenty three volatile organic compounds were tested as to their toxicity as fumigants at a temperature of 30°C. The duration of exposure was 48 hours in the majority of cases.

The compounds used were as follows: Methyl formate, ethyl acetate, monochloroacetates of methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, and n-amyl alcohols, ethylene chloride (or di-chloroethane), tetrachloroethane, ethylene

tri-chloroide, ethylene tetrachloride, nitrobenzene, o-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, benzaldehyde, furfural, o-nitrophenol and o-chlorophenol,

Besides, chloropicrin, carbon bisulphide and carbon tetrachloride were also used for the purpose of comparing the above mentioned compounds with these popular fumigants in this country.

The test insects used were the adults of *Callosobruchus chinensis*, in most cases, and *Calandra oryzae*, *Calandra sasakii* and *Tribolium castaneum* in some experiments.

From the results of experiments, the median lethal dose or MLD and the dose killing 99% or LD-99 were computed for each compound. The inclination coefficient, b, of the regression equation is considered to be the indicator of the killing efficiency of the fumigant.

In calculating these values, the Bliss's method was adopted with a slight modification; namely, for values on X axis the dose itself was used instead of the logarithm of the dose, since it has been shown by our colleagues that the mortality in probits and the dose show a better linear relation by adopting this method than using the logarithm of the dose when the duration of exposure is more than 24 hours.

The results which we obtained are in some cases not in good agreement with what the Bliss's theory expects. However, in interpreting the results this theory was resorted to, and the following conclusions were drawn tentatively. It is expected the conclusions here presented, may probably be slightly altered when more accurate experiments will have been carried out in future.

Chloropicrin is the most toxic when both MLD and LD-99 are taken into consideration; and the killing efficiency is also the greatest of all the compounds used. The values of MLD and LD-99 for *Callosobruchus chinensis* are 0.10mg/L and 0.12mg/L, respectively.

The esters of monochloroacetic acid are also highly toxic. They are the most toxic excepting chloropicrin. Of the 6 kinds of esters used,

the MLD was the smallest in methyl chloroacetate, being 0.06 mg/L. The killing efficiency of this compound, however, is not very great, so that LD-99 is about 0.22 mg/L which is much larger than that of chloropicrin. Of the other kinds of esters, n-amyl chloroacetate is the most toxic judging from the median lethal dose. Its MLD and LD-99 are 0.15mg/L and 0.37mg/L, respectively.

Substitution of NO<sub>2</sub> radical for H in the benzene ring greatly increases the toxicity. Thus, MLD and LD-99 of nitrobenzene for *Callosobruchus chinensis* are 0.31mg/L and 0.63mg/L, respectively; those of o-nitrophenol are 0.89 mg/L and 1.69mg/L, while those of o-chlorophenol are 1.07mg/L and 1.87 mg/L respectively.

Halogen substitution products of the aliphatic hydrocarbons are generally less toxic than the corresponding derivatives of benzene or of phenol. However, when the number of H atoms for which halogen atoms are substituted increases, they may have quite a strong toxicity. For example, MLD and LD-99 of dichloroethane (more commonly called ethylene chloride) for *Callosobruchus* are 4.23 mg/L and 9.9mg/L, respectively, while those of tetrachloroethane are only 1.0mg/L and 2.43mg/L.

Ethylene tetrachloride is about twice as toxic as tetrachloroethane, its MLD and LD-99 being 0.52mg/L and 1.0mg/L, respectively.

Benzaldehyde is slightly less toxic than nitrobenzene. The MLD for *Callosobruchus* is 0.43mg/L and LD-99, 0.82mg/L.

A heterocyclic compound, furfural which resembles benzaldehyde in its chemical structure, is also moderately toxic, but it is markedly less toxic than benzaldehyde. Its MLD and LD-99 are 1.92 mg/L and 3.83 mg/L, respectively. Still, it is markedly more toxic when compared with carbon bisulphide.

Toxicity of a poisonous gas varies according to test insects. In other words, the toxic gas has specificity in its toxic effect on insects. As a consequence, the order of toxicity of toxic compounds generally varies to some extent when test insects are different. This is

also true of the sex of the test insect.

The temperature at the time of exposure to the toxic gas affects the toxicity as is well-known. But, the nature of the effect is not always the same according to temperature as

well as to the property of the fumigant. For example, the toxic effect of nitrobenzene or of chlorophenol slightly increases when temperature falls from 30°C. to 20°C.

Quantitative Studies on the Toxicity of Poisonous Gases: II. Analysis of Dying Process. Tatsuro Kono (Entomological Laboratory, Kyoto University). Received Dec. 1, 1951. *Botyu-Kagaku* 16 : 212, 1951. (With English résumé)

36 毒性瓦斯の毒力に於ける数量的研究 第2報 致死過程の解析\* 河野達郎  
(京都大学農学部昆虫学研究室) 26. 12. 1. 受理

I 緒言

さきに著者<sup>(1)</sup>は薬量とそれによつてひきおこされる死亡率との量的関係すなわち薬量死亡率曲線の生理的本質を、その曲線型の上から考究した。その場合、われわれは毒作用の現象を生と死という2つの目印のみによつてとりあげ、これをまつたく悉無律反応 (all or none reaction) とみなして統計的な処理をすすめたが、これを致死過程の面から見るならば、單純に生から死へのうつりゆきとしてかたずけるわけにはいかない。毒作用の生理的意義とくにその作用機転を明らかにするにあつては、この致死過程にみられる諸現象を手がかりとしてそれらの原因、機轉などを生理的に究明することによつて多くの場合それが可能であると考へられている。そして從來の殺虫機轉に関する研究は多くこの方向に集中されている。しかし一方、この致死過程を量的現象としてつかみとつて分析をすすめることも可能と思はれるが、こうした方面からなされた研究は案外すくなく、著者の知るところではわずかに BLISS & BROADBENT,<sup>(2)</sup> CROZIER,<sup>(3)</sup> 大沢<sup>(4)</sup> などがあげられるにすぎない。

本研究は毒作用の量的法則性を明らかにするため、被毒後の昆虫の中毒症候をその外観的特徴によつてとらえ、これを目印として被毒個体群内における各標徴個体の分布を知りこれを基礎として致死過程をとらえようとした一つの試みである。

本研究は内田教授はじめ研究室員の理解ある援護とはげましによつてなし遂げたもので、ここに記して深謝する次第である。

II 材料及び実験方法

供試昆虫としてはすべてコクゾウ (*Calandra oryzae* L.) 成虫を用いたが、その飼育法、供試個体の條件、燻蒸後の保護など第1報のときと全く同様に行つた。また燻蒸時の環境条件、燻蒸の方法なども前報の通りに行つたので参照されたい。供試薬剤としては二

硫化炭素 (carbon disulfide) のほかにオルソジクロールベンゼン (o-dichlorobenzene)、酢酸エチルエステル (ethyl acetate) を用いたが、二硫化炭素について示す結果は前報と同じ基礎資料によつたものである。

III 致死過程の純現象的記載

昆虫を有毒物質に接触させると、それが致死量を超えるならばその薬量にしたがつてある時間ののちには死に至るが、この致死過程はおそらく生理的に特徴づけられうるいくつかの変化——中毒症候をたどるものである。そしてこの process は薬物の種類によつて質的にも量的にも同一とは限らなく、むしろそれぞれ特異性をもつたものであろうことは、從來の知見から疑う余地がない。したがつてこの過程を解明することによつて作用の特異性がみいだされる可能性があるわけである。

一方この内的 (生理的) な変化過程とある関連をもつて外観上にも可視的な一連の中毒症候のうつりゆきが見られるだろうことは想像に難くない。そこで生理的な致死過程を見るかわりに、そのある函数として被毒個体の外見上の特徴をとらえそのうつりゆきをしらべるといふ方法がうかびあがつてくる。

CROZIER とその共同研究者<sup>(3)</sup> はシヨウジョウバエについてこれを ethyl alcohol のガスに接触させたときの中毒過程を外観的徴候をとらえて巧みに描写している。著者はコクゾウ成虫についてこれを前記3種の毒性ガスにさらしたとき見られる致死過程を同様にして観察した。しかし実際にどのような外観上の徴候をとらえるかという段になるとそれがかなり困難なことに気づく。この場合そのよりどころとなることは内的症候を考慮して、これを選ぶということであつて、このことは毒作用の内的影響を重視する応用的立場からいつても望ましいことである。毒物による共通的な中毒過程をみると、昆虫においては被毒後一定の潜在期間 (latent period) を経て次のような症候があらわ

\* 京都大学農学部昆虫学研究室業績 第198号