

本研究を行うに当つて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つた事を厚く感謝する。又研究費の一部は文部省科学研究費に依つたものであり謝意を表す。

Résumé

We have reported on the previous paper that BHC and its related compounds were easily and quantitatively decomposed by zinc dust in the presence of water, and benzene was produced from BHC and monochlorobenzene from heptachlorocyclohexane (Hepta). We apply this reaction to determination of Hepta in technical BHC.

4g of technical BHC which is crushed finely is mixed well with 20g zinc powder in a mortar. 15cc water is added to this mixture in 100cc round bottom flask of the apparatus (position I) shown in Fig. 1. Warm this flask at 50° for 30 mins. and then heat at 80° for 60 mins. in a water bath. After the end of

reaction, 5cc hydrogen chloride and 15cc water are added to the flask and distill the reaction product gently by the apparatus (position II). After distillation, cooler is washed and measure the volume of distillate. The distillate is dehydrated by calcium chloride in a small sample tube and measure its refractive index at 20° by Abbe's refractometer, and by use of the experimental equation derived from the working curve of known sample, we can determine the content of Hepta in the technical BHC.

We determine Hepta of the several samples of technical BHC and purified BHC by this method. It is found that the content of Hepta is larger in the technical BHC synthesized in the presence of alkaline catalyst than of light.

Comparison of the Toxicity of *p, p'*-DDT and its Several Analogues to Pupae of the Common House Mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XVIII. Sumio NAGASAWA and Masayuki HAMADA. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka). Received Nov. 26, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 186-190, 1951. (with English Résumé, 190).

33. アカイエカの蛹にたいする *P, P'*-DDT およびその近縁化合物 2, 3 の毒力の比較。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第18報。長沢純夫・浜田昌之（京都大学化学研究所武居研究室。）26, 11, 26 受理。

I. 緒言

ここ数年のあいだになしとげられた DDT とその近縁化合物の毒力にかんする生物学的研究は、すでにかんりの数にのぼっているが、その結果は、使用形態の相違、供試昆虫の種類、また実験時の環境条件などに支離されてかならずしもおなじような傾向をしめしてはいない。筆者らが、今回ここにのべようとするところは *p, p'*-DDT およびその近縁化合物の毒力をアカイエカの蛹をもちいて比較実験した結果から、実験材料、方法ともに満足すべきものと判定された部分をとりあげてしめたものである。実験はさきに長沢⁽¹⁾がしるした方法にしたがつておこなわれたもので、濃度 (X) と致死率 (Y) の関係をもとめるにあつて時間 (Z) はまったく考慮されることなく、致死率の判定が可能な限界までつづけられた。すなわち $(X-Y)_{Z=\infty}$ の形があたえられるものでこのことから筆者らのえた結果は今日までの知見とは若干ことなり、DDT がかならずしも最大の毒力をもつていると

はいえないことをしりえた。

本文にはいるにさきだち、いろいろ御指導と御援助をいただいた大野稔博士と、数値の計算に盡力せられた柴田砂田子嬢に深甚の謝意を表する次第である。なおこの研究は文部省科学研究費の一部によつておこなわれたものである。銘記して謝意を表したい。

II 実験材料

(1) 供試薬剤。本報において報告する *p, p'*-DDT とその近縁化合物は、第1表にしめす4物質であるが、筆者らの実験にもちいた試料の製法についてはすでに筆者の一人浜田⁷⁻⁸⁾によつて本誌上にしるされているからそれを参照されたい。

これらの使用にさいしては toxicant 2, xylol 12, sulphoated oil 6 の処方にしたがつて10%の乳剤とした。なおここで xylol は沸点 137~140° の溜分のもので、sulphoated oil は減圧濃縮の方法により相当程度脱水精製したものである。

(2) 供試昆虫。高槻市内の排水溝から採集してき

Table 1. *p, p'*-DDT and its analogues tested.

Chemical name	Formula	mp
1, 1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-2, 2, 2-trichloroethane (<i>p, p'</i> -DDT)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \square - \text{CH} - \square \text{Cl} \\ \\ \text{C Cl}_3 \end{array}$	107.5~108°
1, 1-bis(<i>p</i> -methylphenyl)-2, 2, 2-trichloroethane (<i>p, p'</i> -dimethyl-DT)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \square - \text{CH} - \square \text{CH}_3 \\ \\ \text{C Cl}_3 \end{array}$	87 ~ 88°
1, 1-bis(<i>p</i> -ethoxyphenyl)-2, 2, 2-trichloroethane (<i>p, p'</i> -diethoxy-DT)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \square - \text{CH} - \square \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C Cl}_3 \end{array}$	102.5~104°
1, 1-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)-2, 2-dichloroethane (<i>p, p'</i> -DDD)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \square - \text{CH} - \square \text{Cl} \\ \\ \text{CH Cl}_2 \end{array}$	107.5~108.5°

Table 2. Dosage *X* (ppm)-mortality *Y* (%) tables for *p, p'*-DDT and its analogues applied in water emulsions to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett) by the petri dish method of Nagasawa.¹⁰⁾

Dilution <i>V</i>	Dosage <i>X</i> (ppm)	Number of insects	<i>p, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -dimethyl-DT	<i>p, p'</i> -diethoxy-DT	<i>p, p'</i> -DDD
2500	400.0	100	100	100	100	—
3750	266.7	100	100	100	100	100
5000	200.0	100	93	97	99	100
7500	133.3	100	62	74	85	100
10000	100.0	100	24	35	53	97
15000	66.67	100	8	17	35	92
20000	50.00	100	4	6	27	83
30000	33.33	100	1	2	9	60
40000	25.00	100	0	0	8	47
60000	16.67	100	0	0	0	25
80000	12.50	100	—	—	—	10

たアカイエカの幼虫の、実験室内で、実験開始前約20時間以内に蛹化したものをもちいた。供試虫態の撰採、採取の方法とその理由については、さきに長沢¹⁰⁾によつてしるされている。

III 実験方法

直径 9cm, 深さ 4cm のシャーレに所要の濃度に稀釈した薬液 200cc をとり、これに供試昆虫を10個休入れ、成虫羽化の有無により、生死の別を記録した。すなわち薬量致死率曲線は、 $(X-Y)_{Z=\infty}$ の形をとり、時間 *Z* は生死判別の徴候のあらわれまで無限大にとつたものである。実験は1稀釈溶液について10回をくりかえし、ひとつの薬剤について2組の対数的間隔をもつて数段階の濃度をえらんだ。なお無処理対照区として20区の都合 200匹についてあわせてその生死を観察した。本実験は昭和20年8月13日より17日にいたる5日間においておこなつたもので、実験時の水温は28°±1°であつた。

IV 実験結果

各薬剤の稀釈倍率 (*V*), $(1/V = X_{(ppm)})$ 薬量と致死率 *Y* (%) との関係を表示すると第2表のごとくである。なお無処理対照区における致死率は0%であつた。

第2表の薬量 *X* をその対数 *x* に、致死率 *Y* を

probit *y* におきかえて、Bliss¹¹⁾ の薬量致死率曲線一次変換の計算方法を適用し、その回帰方程式

$$y = \bar{y} + b(x - \bar{x})$$

をもとめ、あわせてこれと観測値との間の適合性にかんする χ^2 試験をおこなつた結果を表示すると、第3表のごとくである。*p, p'*-DDD をのぞく他の3薬剤については、その回帰線がふたつの部分にわけてかんがえられた。 χ^2 試験の *P_r* の値は各毒剤また各回帰線ともいづれも 0.05 より大きく、観測値と回帰直線は抽出誤差の範囲内で一致しているとみなしうる。ここで \bar{x} は薬量の対数の加重平均、 \bar{y} は probit におきかえた致死率の加重平均で回帰線の position をあらわす恒数、*b* は回帰線の slope をあらわす恒数である。

V 考 察

まづ長沢・長沢¹⁰⁾ の方法をこれに適用して、*p, p'*-DDT にたいする *p, p'*-dimethyl-DT と *p, p'*-diethoxy-DT の毒力を比較するため $p = y - 5$ とおいて第3表にしめした回帰方程式中の高濃度範囲にわたる II 式を

$$p = \frac{1}{\sigma}(x - m)$$

のかたちにかきかえると、それぞれつぎのようになる。

Table 3. Summary of data of experiments for the toxicity of *p,p'*-DDT and its analogues applied in water emulsions to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett) by the petri dish method of Nagasawa.¹⁰⁾

Toxicant	Number of insects	Regression equation $y = y + b(x - \bar{x})$	χ^2
<i>p,p'</i> -DDT	1000	I. $y = 3.77255 + 3.59089(x - 2.85345)$	0.07003
		II. $y = 5.25046 + 7.59481(x - 3.12372)$	0.81970
<i>p,p'</i> -dimethyl-DT	1000	I. $y = 3.94811 + 3.69915(x - 2.81399)$	0.52837
		II. $y = 5.35222 + 7.83073(x - 3.09122)$	0.49793
<i>p,p'</i> -diethoxy-DT	1000	I. $y = 4.29987 + 2.85101(x - 2.71136)$	3.55132
		II. $y = 5.60687 + 7.63498(x - 3.06953)$	0.00156
<i>p,p'</i> -DDD	1000	$y = 5.19955 + 3.57574(x - 2.48851)$	1.85746

Toxicant	Degrees of freedom <i>n</i>	Probability, in χ^2 - test <i>P_r</i>	Variance of parameter \bar{y} $V(\bar{y})$	Variance of parameter <i>b</i> $V(b)$
<i>p,p'</i> -DDT	3	0.92997	0.00884	0.35524
	2	0.67744	0.00676	0.45998
<i>p,p'</i> -dimethyl-DT	4	0.95234	0.00637	0.18208
	2	0.80408	0.00747	0.70324
<i>p,p'</i> -diethoxy-DT	4	0.47412	0.00381	0.07057
	2	0.99939	0.00863	1.07550
<i>p,p'</i> -DDD	7	0.96483	0.00319	0.04429

p,p'-DDT $p = \frac{1}{0.13167}(x - 3.09074)$

p,p'-dimethyl-DT $p = \frac{1}{0.12770}(x - 3.04624)$

p,p'-diethoxy-DT $p = \frac{1}{0.13098}(x - 2.99004)$

ここで *p* は Gaddum,⁴⁾ Hemmingsen⁶⁾ などのいう正規相当偏差 normal equivalent deviation, N. E. D. で、*b* は変換された正規分布曲線の標準偏差で、1/*σ* にあたる。そして *m* は中央致死薬量指数、すなわち供試昆虫の50%を死にいたらしめる薬量の対数である。*p,p'*-dimethyl-DT および *p,p'*-diethoxy-DT のしめす回帰方程式の σ を *p,p'*-DDT のそれと比較するとほとんど相ひどしい。すなわちこれら3つの回

帰線は、抽出誤差の範囲内で平行とみなすことが可能である。Bliss²⁾ の方法によつて σ にかんする χ^2 試験をおこなつてみるとその結果は、

p,p'-DDT - *p,p'*-dimethyl-DT
 $\chi^2 = 0.00105 < 3.841$

p,p'-DDT - *p,p'*-diethoxy-DT
 $\chi^2 = 0.04770 < 3.841$

となり、*n*=1 としたときの *P_r* の値はいづれも 0.05 より大きく大体平行とみなしえられる。それゆえこれらの比較は、おむね誤差の最小であるとみなされる LD-50 の点をもつてすればことたりる。大沢・長沢¹¹⁾ の提案にしたがつて 0 次の点の絶対有効度を計算してかかけると第4表のごとくである。

Tale 4. Absolute toxicity of *p,p'*-DDT, *p,p'*-dimethyl-DT and *p,p'*-diethoxy-DT to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett) which was computed following the formulation proposed by Ohsawa and Nagasawa.¹¹⁾

Formulation	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -dimethyl-DT	<i>p,p'</i> -diethoxy-DT
Standard deviation of susceptibility, σ	0.13167	0.12770	0.13098
Efficiency of lethal action, $b=1/\sigma$	7.59481	7.83073	7.63493
Index <i>o</i> -th order lethal dose, $x_o=m$	3.09074	3.04624	2.99004
Median lethal dose(LD-50), X_o (ppm)=log <i>m</i>	1232.4	1112.4	977.33
Median degree of dilution, $V_o=1/X_o \times 10^7$	8177	8993	10232

Table 5, Absolute toxicities of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDD to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Coquillett) which was computed following the formulation proposed by Ohsawa and Nagasawa.¹¹⁾

	<i>p,p'</i> -DDT	<i>p,p'</i> -DDD
Standard deviation of susceptibility, σ	0.27847	0.27964
Efficiency of lethal action, $b=1/\sigma$	3.59089	3.57594
Index of σ -th order lethal dose, $x_\sigma=m$	3.20026	2.43271
Median lethal dose (LD-50), X_σ (ppm) = $\log^{-1} m$	1585.9	270.84
Median degree of dilution, $V_\sigma=1/X_\sigma \times 10^7$	6305.2	36928

つぎに *p,p'*-DDT にたいする *p,p'*-dimethyl-DT と *p,p'*-diethoxy-DT の相対有効度、すなわち中央当量 $\epsilon_\sigma = \bar{X}_\sigma / X_\sigma$ を計算するとつぎのごとくなる。

$$\begin{aligned} p,p'\text{-dimethyl-DT} & 1.10788 \\ p,p'\text{-diethoxy-DT} & 1.26099 \end{aligned}$$

すなわち前述の処方における乳剤の形でもちいたとき *p,p'*-dimethyl-DT は *p,p'*-DDT より若干アカイエカの蛹にたいしてたかい毒力をしめし、*p,p'*-diethoxy-DT はそれよりもさらに若干たかい毒力をもっているといえられる。

つぎに *p,p'*-DDT と *p,p'*-DDD の毒力を比較してみよう。ところで *p,p'*-DDT における低濃度の部分にわたる回帰線は *p,p'*-DDD のそれとはほぼ平行的な関係にある。Bliss²⁾ の方法によつてにかんする χ^2 試験をおこなつてみると

p,p' -DDT - p,p' -DDD $\chi^2 = 0.00056 < 3.384$ となり、自由度 $n=1$ で、 P_r は 0.05 より大きく両者はあきらかに平行とみなしうる。それゆへ LD-50 の点における両者の比較は *p,p'*-DDT の高濃度にわたる回帰線より、低濃度の部分のこの回帰線をもつてした方が適当であるかもしれない。そこで第3表にしめした両者の回帰線を中央値 m をあたえてかきなおすとつぎのようになる。

$$\begin{aligned} p,p'\text{-DDT} \quad p &= \frac{1}{0.27847}(x-3.20026) \\ p,p'\text{-DDD} \quad p &= \frac{1}{0.27964}(x-2.43271) \end{aligned}$$

まえと同様、大沢・長沢の方法¹¹⁾にしたがつて0次の点の絶対有効度を表示すると第5表のごとくなる。

これより *p,p'*-DDT にたいする *p,p'*-DDD の相当有効度、すなわち中央当量を計算すると 5.85549 となり、*p,p'*-DDT よりはるかにたかい毒力をもっていることがしられる。

ここにえられた結果を今日までに発表された文献の結果と比較してみると、*p,p'*-DDT と *p,p'*-DDD の効力については Domenjoz,³⁾ Müller,⁹⁾ Riemschneider¹¹⁾ らによつて検討されているが、一般に

p,p'-DDD の効力は *p,p'*-DDT と同程度か又はややおとつているという結果をえている。また *p,p'*-DDT と *p,p'*-dimethyl-DT とを比較した場合、一般に *p,p'*-DDT の方がかなりすぐれた効力を有している。そして *p,p'*-DDT と *p,p'*-diethoxy-DT との比較は Prill ら,¹²⁾ 浜田ら⁸⁾ によりおこなわれているが、致落下仰転の効力は *p,p'*-diethoxy-DT がすぐれているが、致死効力は大体同程度の効力を有している。以上の結果から考えて *p,p'*-DDT は他の三種の化合物に比して同程度かまたはすぐれた効力をもつべきであると考みられる。しかしながら一方 DT は *Culex pipiens* の蛹にたいしては他の昆虫の場合とことなり、あまり強力な効果を有しないことが Ginsburg⁶⁾ によつて報告されている。他の3種の化合物のカ類の蛹にたいする効力に關してはいまのところ文献が見あたらない。今回の実験では *p,p'*-DDT の効果が他の3種の化合物に比しておとる結果をえて、他の昆虫にたいする現在までの知見とは若干相違しているが、元來 DDT にたいし *Culex pipiens* の蛹が強い抵抗性を有することは上述のとおりであるからこゝにしめしたような結果をえたものと考えられる。

VI 摘 要

アカイエカの蛹にたいする *p,p'*-DDT とその近縁化合物である *p,p'*-dimethyl-DT、*p,p'*-diethoxy-DT および *p,p'*-DDD の毒力を乳剤の形態において使用し比較したところ、*p,p'*-dimethyl-DT、*p,p'*-diethoxy-DT および *p,p'*-DDD は LD-50 の点においてそれぞれ *p,p'*-DDT の約 1.11, 1.26 および 5.86 倍の毒力を有することをした。

VII 文 献

- (1) Bliss, C. I. : Ann. appl. Biol., 22, 134 (1935)
- (2) Bliss, C. I. : Ann. appl. Biol., 22, 307 (1935)
- (3) Domenjoz, R. : Helv. Chim. Acta, 29, 1317 (1946)
- (4) Gaddum, J. H. : Spec. Rep. Med. Res. Coun., Lond., no. 183. (1933)
- (5) Ginsburg, J. M. : J. econ. Ent. 38, 491. (19

- 45)
 (6) Hemmingsen, A. M. Quert. J. Pharm. Pharmacol., 6, 39, 187. (1933)
 (7) 浜田昌之・笹川田鶴子・大野稔: 防虫科学, 10, (1948)
 (8) 浜田昌之・大野稔: 防虫科学, 13, 19 (1949)
 (9) Müller, P.: Helv. Chim. Acta, 29, 1960. (1946)
 (10) 長沢純夫: 防虫科学 12, 12 (1949)
 (11) 大沢済・長沢純夫: 防虫科学, 7・8・9, 1 (1947)
 (12) Prill, E. A., A. Hartzell & J. M. Arthur: Science 101, 464 (1940).
 (13) Prill, E. A., M. E. Synerholm & A. Hart-

zell: Contr. Boyce Thompson Inst., 14 (6) 341 (1946).

- (14) Riemschneider, R.: Pharmazie 1950, 690
 Résumé

The toxicity of *p,p'*-dimethyl-DT, *p,p'*-diethoxy-DT and *p,p'*-DDD (Table I) to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Cog.) when applied in water emulsion were compared with that of *p,p'*-DDT. The results lead to the conclusion that *p,p'*-dimethyl-DT, *p,p'*-diethoxy-DT and *p,p'*-DDD are ca. 1.11, 1.26 and 5.86 times as toxic as *p,p'*-DDT at the LD-50, respectively.

Studies on Synergist for Insecticides V. On the Concentration of Egonol by the Solvent Extraction. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University and Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Nov. 29, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 190, 1951. (with English résumé 192)

34. 農薬の共力剤に関する研究(第5報) 溶媒抽出によるエゴノールの濃縮に就て
 松原弘道(岐阜大学農学部農薬化学教室及び京都大学化学研究所武居研究室) 26.11.29 受理

前報¹⁾に於て著者はエゴ油中のエゴノールが分子蒸溜により原油の9倍に濃縮されるのを報告したが、其の際エゴノールは初溜に其の大部分が溜出し、エゴ油の主成分である triolein と蒸溜温度がかなり異なる爲溶媒によるエゴノールの選択抽出が可能の様と思はれたから、更に各種溶媒による其の抽出を研究したところ、methanol 及び90% acetone が抽出溶媒として適当であり、特に methanol によつて全エゴノールの55~64%が抽出され、抽出物中のエゴノールが原油の5.3倍に濃縮される事を見出したので此処に報告する。

油脂類中から溶媒により特殊成分を選択抽出する所謂 solvent extraction に関する研究²⁾は近年各国で多く行はれて居り、特に米国では胡麻油中の有効成分である sesamin を溶媒抽出により濃縮する方法に就ての特許³⁾も二三とられてゐる。

実 験

I. 各種溶媒による抽出試験

試料のエゴ油は昭和24年鳥取県産の種子を压榨々油したもので、其の一般性状は次の通りである。

比重	屈折率	酸 価	鹼化価
$d_4^{20} = 0.9277$	$n_D^{20} = 1.4790$	4.6	194.8
沃素価 (wijs)	エゴノール(%)		
94.1	3.63		

抽出実験装置は約 10cc 容の自製小型分液漏斗に冷却器を附したもので、此の中に試験油を 0.5~1.0cc

入れ、更に一定容量の各種溶媒を加へ一定温度の恒温槽中で約5時間振盪し、後 3~4 時間静置し、下層の油層を抜き出し上層の溶媒をフラスコに採り溶媒を減圧で溜去し抽出量を求め、更に之を酒精加量で鹼化し液体抽出器で30時間エーテルを用ひエゴノールを抽出し、著者⁴⁾の考案した比色定量法によつてエゴノールを測定した。

エゴ油は iso-propyl alcohol, n-butyl alcohol, iso-butyl alcohol 及び iso-amyl alcohol には常温で、acetone には 40°, absolute alcohol には 66° で夫々完全に溶解するのを認めた。又水と完全に混合する溶媒で含水の場合はエゴ油と其の比重が近くなれば分液が困難である事が観察されたので、此処では methanol, absolute alcohol, 90% acetone 及び furfural の4種の溶媒をエゴ油の2倍容量用ひ各種温度で抽出試験を行つて第1表の様な結果を得た。

第1表の結果からエゴ油からエゴノールを濃厚な状態で抽出するには単一溶媒の場合は methanol で 40~60°, 90% acetone では 40~50° の抽出が適当で、工業化の観点からは methanol が最もよい様と思はれる。

尚一般に抽出温度の上昇につれて抽出物中のエゴノールの含量は僅か減少し、エゴノールの抽出率は増加するのが認められる。

methanol 及び 90% acetone 抽出に於て最高温