

Studies on Synergist for Insecticides XIV. On the Synergistic Action of Egonol with Allethrin. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University) Received Jan. 19, 1954. *Botyu-Kagaku* 19, 15, 1954. (with English résumé, 18)

2 農薬の共力剤に関する研究 (第14報) アレスリンに対するエゴノールの共力効果に就て* 松原弘道 (岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 29. 1. 19 受理

Allethrin 乳剤に egonol を加えて、アカイエカ幼虫に対する殺虫試験を行った所、egonol は allethrin に対しても pyrethrins と同様に共力効果を示すが、その共力度は後者の場合より劣ることが判明した。

合成 pyrethroids の一種である allethrin が工業的に生産され、それが汎用化されるに伴い、それに対する共力剤の適用は重要問題となつてきた。PIQUETT⁽¹⁾, JONES et al.⁽²⁾, GERSDORFF et al.⁽³⁾ 及び長沢等⁽⁴⁾ によれば各種の共力剤は一般に allethrin に対しては pyrethrins に対する程強力な共力効果を示さないという。著者は allethrin に対する egonol の共力効果を研究するため、キシレン或はキシレンとトリクロロエチレン混合物を基剤とし、allethrin を 0.5% 或は 0.25% を含有する乳剤原液に egonol concentrate (egonol conc.) 或は egonol crystal (egonol cryst.) を夫々 allethrin の 8 倍量を混用し、これ等乳剤によるアカイエカ幼虫に対する殺虫試験を行ひ、egonol が allethrin に対しても pyrethrins に対すると同様に共力効果を示すけれども、其の共力度は pyrethrins に対するそれより劣る事を認め、又其の共力度と piperonyl butoxide (pip. but.) のそれとの比較も行ったので此処に報告する。

実 験

I. 実験材料

(1) 供試薬剤

乳剤原液調製に使用した egonol conc. は先に著者等⁽⁵⁾ がエゴ油の分子蒸溜により得た egonol 含量 28.31% の溜分、egonol cryst. はエゴ種子油の不飽和化物から得た粗 egonol をメタノール及びエーテルから再結晶を繰返して得た mp 119° のもの、allethrin は S. B. Penick 製 90% 含量の工業品、硫酸化油、キシレン及びトリクロロエチレンは化学用の市販品である。

allethrin (純 allethrin に換算して 90% 品を使用) に対する共力剤の混合比は第11報⁽⁶⁾ に於けると同様に 1:8 とし、上記諸原料を乳化の最適条件である第1表に示す様な処方で混合し、各々透明な乳剤原液

を得た。

(2) 供試昆虫

実験に使用したアカイエカ *Culex pipiens* L. var. *pallens* Coqui. の幼虫は第11報⁽⁶⁾ と同様に岐阜市郊外の著者宅の下水溜から採集した卵塊を水道水を盛つた水槽中で孵化せしめ、薬用酵母を餌として飼育したもので、孵化後 8 日目の 3 齢虫である。

II. 実験方法

第11報⁽⁶⁾ と同様に所要濃度に稀釈した乳剤 200 cc を盛つたペトリー皿にアカイエカの幼虫を 10 匹宛入れ、24 時間後に於ける生死を毛細硝子管で虫体に刺戟を与える事により判別した。

実験は A₁~E₁ 及び A₂~E₂ の 2 群に分け行ひ、1 薬剤に就て対数間隔に 2 或は 4 系列の稀釈液 6 種を調製し、1 稀釈液に就て 10 箇のペトリー皿、計 100 匹の昆虫に就て行つた。又無処理対照区として 100 匹の昆虫に於て 24 時間後の生死を併せて観察した。尙本実験は昭和 28 年 7 月 15 日から 7 月 20 日までの間に行つたもので、実験時の水温は A₁~E₁ 群では 23±1°C, A₂~E₂ 群では 25±1° であつた。

III. 実験結果及び考察

上述の実験方法によつて得られた A₁~E₁ 及び A₂~E₂ の各乳剤の稀釈倍率 (V)、薬量 (X, ppm) = 1/V と死出率 Y との關係 (無処理対照区の生存虫率は 100%) を表示すると第 2 表の通りである。

第 2 表の結果に就て更に精密な比較を行ふため薬量 X を其の対数 x に、死出率 Y を probit y に置換し Bliss の薬量-死出率曲線一次変換操作を施して、其の回歸方程式 $y = \bar{y} + b(x - \bar{x})$ を求め、更にこれと観測値の間の適合性に関する χ^2 試験を行つた結果を示すと第 3 表の通りである。こゝで $\bar{y} = a$ は回歸線の位置を示す恒数、b は回歸線の角系数を示す。

第 3 表の結果から薬量-死出率回歸線を描き、これに基づき各乳剤の有効度を算出すれば第 4 表の通りである。

* 本報告の概要は昭和 28 年 11 月 28 日 中部地区農林学会にて報告。

Table 1. The composition of the original emulsion tested.

Code sign of emulsion	Allethrin tech. (Allethrin) %	Egonol		Pip. but. %	Sulfonated oil %	Xylene %	Trichloroethylene %
		conc. (egonol) %	cryst. %				
A ₁	0.56 (0.50)	14.12 (4.00)	—	—	30.00	55.32	—
B ₁	0.56 (0.50)	—	—	4.00	30.00	65.44	—
C ₁	0.56 (0.50)	—	—	—	30.00	69.44	—
D ₁	—	14.12 (4.00)	—	—	30.00	55.88	—
E ₁	—	—	—	4.00	30.00	66.00	—
A ₂	0.28 (0.25)	—	2.00	—	40.00	28.86	28.86
B ₂	0.28 (0.25)	—	—	2.00	40.00	28.86	28.86
C ₂	0.28 (0.25)	—	—	—	40.00	29.86	29.86
D ₂	—	—	2.00	—	40.00	29.00	29.00
E ₂	—	—	—	2.00	40.00	29.00	29.00

Table 2. Dosage X(ppm)-mortality Y(%) table for synergized allethrin emulsions with egonol and pip. but. to larva of the common house mosquito.

Dilution V	Dosage X(ppm)	Number of insects	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	E ₂
4 800	203.83	100	—	—	—	100	—	—	—	—	100	100
6 400	156.25	100	—	—	—	100	100	—	—	—	100	100
9 600	104.17	100	—	—	—	99	100	—	—	—	71	82
12 800	78.125	100	—	—	—	90	98	—	—	—	28	38
19 200	52.083	100	—	—	—	18	70	—	—	—	1	2
25 600	39.063	100	—	—	—	1	26	—	—	99	0	0
38 400	26.042	100	—	—	—	—	1	99	—	97	—	—
51 200	19.531	100	—	—	100	—	—	95	—	80	—	—
70 800	13.021	100	90	—	90	—	—	80	95	40	—	—
96 000	10.417	100	—	—	—	—	—	—	88	—	—	—
102 400	9.7656	100	81	—	73	—	—	51	—	17	—	—
115 200	8.6806	100	—	—	—	—	—	—	69	—	—	—
128 000	7.8125	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
134 400	7.4405	100	—	—	—	—	—	—	44	—	—	—
153 600	6.5104	100	50	87	40	—	—	15	36	5	—	—
179 200	5.5804	100	—	76	—	—	—	—	—	—	—	—
192 000	5.2083	100	—	—	—	—	—	—	14	—	—	—
204 800	4.8828	100	23	65	20	—	—	2	—	—	—	—
256 000	3.9063	100	—	46	—	—	—	—	—	—	—	—
307 200	3.2552	100	6	30	4	—	—	—	—	—	—	—
409 600	2.4414	100	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Table 3. Summary of data of experiments for relation of dosage and mortality to larva of the common house mosquito in synergized allethrin emulsion.

Code sign of emulsion	Number of insects	Regression equation $y=a+b(x-\bar{x})$	χ^2	Degree of freedom <i>n</i>	Probability in χ^2 -test <i>Pr</i>	Variance of parameter a <i>V(a)</i>	Variance of parameter b <i>V(b)</i>
A ₁	600	$y=4.92638+4.85423(x-0.80990)$	1.56958	4	0.81637	0.00425	0.10599
B ₁	600	$y=5.25071+5.39361(x-0.65813)$	0.11937	3	0.97628	0.00367	0.34059
C ₁	600	$y=4.94302+4.96875(x-0.85096)$	0.08967	3	0.98218	0.00457	0.14232
D ₁	600	$y=5.05157+11.71684(x-1.79628)$	1.01697	2	0.60218	0.00974	0.77316
E ₁	600	$y=5.00797+9.18340(x-1.66282)$	0.11566	2	0.95449	0.00767	0.68136
A ₂	600	$y=5.09716+5.96661(x-1.00668)$	2.11933	4	0.71453	0.00514	0.16802
B ₂	600	$y=5.13964+7.13830(x-0.89157)$	2.45083	4	0.65554	0.00351	0.29169
C ₂	600	$y=4.98731+5.73914(x-1.14059)$	4.30602	4	0.33908	0.00487	0.14942
D ₂	600	$y=4.85518+9.35930(x-1.94181)$	0.09916	1	0.75388	0.00841	0.20626
E ₂	600	$y=4.99493+9.82698(x-1.92376)$	0.02793	1	0.93068	0.00832	1.01026

Table 4. Absolute toxicity of synergized allethrin emulsion with egonol and pip. but. to larva of the common house mosquito.

Formulation	A ₁ All. + Ego. conc.	B ₁ All. + Pip. but.	C ₁ All.	D ₁ Ego. conc.	E ₁ Pip. but.	A ₂ All. + Ego. cryst.	B ₂ All. + Pip. but.	C ₂ All.	D ₂ Ego. cryst.	E ₂ Pip. but.
Standard deviation of susceptibility σ	2.06006	0.18540	0.20126	0.08535	0.10889	0.16760	0.14009	0.17424	0.10685	0.10176
Efficiency of lathal action $b=1/\sigma$	4.85423	5.39361	4.96875	11.71684	9.18340	5.96661	7.13830	5.73914	9.35930	9.82698
Log median lathal dose	0.82507	0.61165	0.83949	1.79188	1.66195	0.99040	0.87201	1.13838	1.95728	1.92428
Median lathal dose LD-50(ppm)	6.6845	4.0893	6.9102	61.917	45.915	9.7814	7.4473	13.712	90.611	84.000
Median degree of dilution	149599	244540	144714	16148.0	21779.6	102235	134276	72926.4	11036.2	11904.7

Table 5. The degree of synergism for allethrin of egonol conc., egonol cryst. and pip.but., and its comparison.

Synergist		Egonol conc.	Egonol cryst.	Pip. but.	Deg. of syner. of egonol / Deg. of syner. of pip. but.
Degree of synergism	Temp.				
	23°	1.03	—	1.69	0.612
	25°	—	1.40	1.84	0.761

第4表で LD-50 を以て示された各乳剤の有効度から egonol conc., egonol cryst. 及び pip. but. の allethrin に対する共力効果並びに其の比較を第11

報⁶⁾ で用いた共力度 (allethrin 単剤中に於ける allethrin の濃度+allethrin-synergist 混剤中に於ける allethrin の濃度) の単位で表せば第5表の様

ある。

即ち 23° では egonol conc. は allethrin の効力を 1.03 倍に, pip. but. はそれを 1.69 倍に夫々増強し, 前者は後者の 0.612 倍の共力効果に相当し, 又 25° では egonol cryst. は allethrin の効力を 1.40 倍に, pip. but. はそれを 1.84 倍に夫々増強し, 前者は後者の 0.761 の共力効果に相当する事となる。

此の様に egonol conc. の allethrin に対する共力効果は極めて微弱で, 第 11 報⁶⁾で報告したアカイエカ幼虫を用ひた場合 pyrethrins に対する egonol conc. の共力度 1.85 (20°) に比し遙かに小で其の 0.559 倍に過ぎず, 各種共力剤の allethrin に対する共力度は pyrethrins に対するそれより劣るという従来の報告¹⁻⁴⁾と一致する。

尚 egonol cryst. の allethrin に対する共力度はかなり大で, egonol cryst. の pyrethrins に対するそれ (未発表の実験による) より劣るが, egonol conc. の allethrin に対するそれより大であり, その 1.356 倍に相当する。これは第 8 報⁷⁾ のコクゾウに対する egonol 加用除虫剤の実験に於ては egonol cryst. は pyrethrins に対し殆んど共力効果を示さなかつたが, egonol conc. はかなりそれを示した事と全く反対の結果で甚だ興味ある事である。此の様な現象は供試 pyrethroids の化学構造の差或は供試昆虫の種類による薬剤に対する感受性の差に基くものと想像せられる。

又第 11 報⁶⁾に於てアカイエカ幼虫を用ひた場合, pyrethrins に対する pip. but. の共力度並に其の混用薬剤の殺虫能率 ($b=1/\sigma$) は温度の上昇に伴ひ増大し, 且其の薬剤の有効度は減少する事を報告したが, 本実験に於ける allethrin-pip. but. 混剤でも同一の傾向が観察される。

総 括

キシレン或はキシレンとトリクロロエチレン混合物を基剤とし allethrin を 0.5% 或は 0.25% を含有する乳剤原液に egonol conc., egonol cryst. 或は pip. but. を夫々 allethrin の 8 倍量を混合し, 其の共力効果をアカイエカ幼虫の殺虫試験により研究したところ, 三者は何れも allethrin に対し共力効果を示し, Bliss の probit 法による薬量-死亡率曲線から LD-50 を求め, 其の有効度を比較すると egonol conc. を用ひた 23° に於ける試験では egonol conc. の allethrin に対する共力度は 1.03, pip. but. のそれは 1.69 で, 前者は後者の 0.612 倍の共力効果に相当し, 又 egonol cryst. を用ひた 25° に於ける試験では egonol cryst. の allethrins に対する共力度は

1.40, pip. but. のそれは 1.84 で, 前者は後者の 0.761 倍の共力効果に相当する。

此の様に egonol cryst. の allethrin に対する共力効果はかなり強力であるが, egonol conc. のそれは微弱である事が示されて居り, 第 11 報で報告した pyrethrins に対する egonol conc. の共力度 (20°) と比較すれば遙かに小で其の 0.559 倍に過ぎず, 今迄に報告せられた allethrin に対する各種共力剤の共力度は pyrethrins に対するそれより劣るという諸研究者の結果と一致する。

尚温度の上昇に伴ひ allethrin に対する pip. but. の共力度並に其の混用薬剤の殺虫能率は増大するが, 其の薬剤の有効度は減少の傾向にある。

本研究に際し終始御鞭撻を賜つた高橋佛藏教授並に実験に助力せられた平田陽太郎君に夫々厚く感謝する。

文 献

- (1) PIQUETT, P. G. : J. Econ. Entom., 42, 841(1949)
- (2) JONES, H. A., H. O. SCHROEDER and H. H. INCHO : Soap Sant. Chem., 26, Aug., 109(1950)
- (3) GERSDORFF, W. A., R. H. NELSON and N. MITLIN : J. Econ. Entom., 44, 92 (1951); 45, 905(1952)
- (4) 長沢純夫, 西村昭 : 本誌, 18, 104(1953)
- (5) 著者, 表美守 : 本誌, 16, 103(1951)
- (6) 著者 : 本誌, 18, 10(1958)
- (7) 著者 : 本誌, 17, 85(1952)

Résumé

For the purpose of researching the synergistic action of egonol with allethrin in emulsion, the author prepared original emulsion containing allethrin 0.5% or 0.25% and egonol (used as egonol conc. and egonol cryst.) or pip. but. respectively 4.0% or 2.0%, using xylene or xylene-trichloroethylene mixture as base and then ascertained their effectiveness from the experiments on lethal effect of the common house mosquito's larva (*Culex pipiens* L. var. *pallens* Coquil.) at 23° and 25°, proving both of them having the synergistic action with allethrin.

Comparing their respective effectiveness by LD 50 calculated from dosage-mortality curve by probit method developed by Bliss, the author has come to ascertain that the degree of synergism of egonol conc. for allethrin being 1.03; that

of pip. but. 1.69 at 23°, showing the former exhibiting 0.612 time as strong as that of latter in synergistic action; and that the same of egonol cryst. for allethrin being 1.40; that of pip. but. 1.84 at 25°, showing the former exhibiting 0.761 time as strong as that of latter in synergistic action.

Thus, the degree of synergism of egonol for

allethrin is less than that of egonol for pyrethrins, and this experimental results coincide with the previous investigators' data⁽¹⁻⁴⁾ that in general, combinations of allethrin with synergists show a lower order of synergism than similar combinations of pyrethrins with synergists.

Studies on Determination of Lindane (Measurement of Freezing Point by Platinum Resistance Thermometer. 1.) Minoru NAKAJIMA and Takasi MATSUMURA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University) Received Jan. 25, 1954. *Botyu-Kagaku* 19, 19, 1954 (with English résumé, 24)

3. リンデンの定量について (白金抵抗温度計による凝固点の測定に関する研究 (第1報) 中島 稔, 松村 隆 (京都大学 農薬化学研究室) 29. 1. 25 受理

リンデンの凝固点を、白金抵抗温度計と電位差計を用いて精密に測定し、凝固点降下度よりリンデンを定量した。

近年リンデンの需要が急激に高まり、それにつれてその生産量も次第に増加して来た。リンデンとは、国際的に γ -BHC を 99% 以上含有するものと規格されてをり、その定量法に関しては、凝固点降下法により己に E. E. Toops⁽¹⁾, E. Emschwiller⁽²⁾ 等によつて可成り詳細に研究され、又、A. Kofler⁽³⁾ は、顕微鏡を用いて BHC 各異性体の結晶学的研究からその純度の定量を試みた。

又、白金抵抗温度計により温度を測定する方法は己に多く報告されている^{(4) (5) (6)} が、Mueller bridge⁽⁷⁾ や Smith difference bridge⁽⁸⁾ 又は D. R. Stull⁽⁹⁾ 等によつて提案された方法は、何れも特別な測定装置を必要とするので、我々は白金抵抗温度計、精密電位差計及び標準抵抗を用いて、比較的簡単に且つ可成り正確に凝固点を測定し得る装置を考案しリンデンの定量を行つた。

(A) 測定装置

使用した凝固槽及び測定回路を、第1図及び第2図に示す。

凝固槽に使用したニクロム線は、B. S. No. 25で約330cmであり、75W約20分で約10gのリンデンが完全に融解する。冷却速度は、加電圧を調節する事により変化させた。凝固槽については、己に Mair, Glasgow, Rossini⁽¹⁰⁾ 等が考案してをり、凝固曲線の解析に重要な役割を示す冷却速度は凝固槽の外套管の真空度を調節する事によりなすべきであると報告している。我々は引続きこの実験を行つているが、溶液の純度が高い場合は上記の方法でも著しい誤差を与え

ないものと思われる。攪拌棒は、中空の硝子管で乾燥空気又は乾燥窒素ガスが流通出来る様になつている。その理由は、リンデンの工場製品中には、水分共の他の揮発成分が含まれてをり、これらの成分は第4図に示す様に、測定中に逸散するので、凝固点は測定回数と共に変化するが、順次一定となる。併し、乾燥空気又は、乾燥窒素ガスを通ずると、最初から安定な凝固点を求める事が出来るからである。尚、溶液に溶解するガスの影響については、己に Scatchard⁽¹¹⁾ が無視出来る事を報告している。攪拌は測定中も行い、振幅約2cmで上下し攪拌回数は80/min.である。

白金抵抗温度計は、白金線 (直径約0.08mm. 長さ約130cm) を、直径7mm, 長さ約2.5cmの硝子棒に巻き付け、外部を硝子製保護管で熔融密着したものである。(第3図)

(B) 測定方法

電池が充分安定した後、 R_{100} の電圧降下度より R_1 を適当に選んで PRT を流れる電流を、5~10mAにする。次に SW を R_{25} に切換へ、電位差計の回路に R_3 を入れ電位差計のダイヤル指示を0.9に、ドラムを約0.1にし、 R_2 によつて検流計を平衡させる。この時のドラムの正確な読みを m_1 とし、 t 秒後 SW を PRT に切換へ、ダイヤル及びドラムにより検流計を平衡させる。この時の読みを R_x とし、更に t 秒後 SW を R_{25} に切換へ前と同様 m_2 を読みとる。この時、測定温度は $2R_x/m_1+m_2$ の比で示される。次にこの値に、 R_{25} の室温による温度補正係数を乗ずると、更正值 M を得る。この温度補正係数を表示す