

る aldrin と dieldrin の能力を *p,p'*-DDT のそれと比較したところ、50%致死の点において aldrin は *p,p'*-DDT の約7倍、dieldrin は343倍の能力をしました。

VII. 引用文献

- (1) Bliss, C. I. Ann. Appl. Biol., 22, 307~335 (1935).
- (2) 長沢純夫: 防虫科学, 12, 12~8 (1949)
- (3) 大沢 濟・長沢純夫: 防虫科学, 7・8・9 1~10 (1947)

Résumé

By the author's method<sup>(2)</sup>, the toxicities of aldrin and dieldrin to pupae of the common house mosquito, *Culex pipiens var. pallens* Coquillett, were tested compared with that of *p,p'*-DDT. The result leads to the conclusion that aldrin is ca. 7 times and dieldrin ca. 343 times as toxic as *p,p'*-DDT at the median lethal dose.

Studies on the degradation of pyrethrins. I. Yoshio KATUDA, Tadayoshi TIKAMOTO and Kōkichi NAKASIMA (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co. Ltd.)  
Received Jan. 31. 1955. *Botyu-Kagaku*, 20, 15, (1955). (with English résumé, 21)

4 除虫菊有効成分の変質に関する研究 第1報\* 勝田純郎, 近木雅好, 中島行吉 (大日本除虫菊株式会社 研究所) 30. 1. 31. 受理

除虫菊有効成分 Pyrethrins の定量に関して“真の Pyrethrins”と“見掛けの Pyrethrins”に就いての諸問題を検討する目的で、除虫菊乾花中の Pyrethrins の分布、開花状態を異にする除虫菊乾花中の Pyrethrins 含量及び収量の関係等を Polarograph 法並びに Seil 変法に依り検討すると同時に、一方生物試験法により Pyrethrins の定量を行った。その結果両化学的定量値の中 Polarograph 法の値の方が Seil 変法のそれよりも生物実験の結果とよく一致した。

除虫菊有効成分の化学は近年急速な進歩をとげた。即ち4種類の殺虫成分の構造が決定されると共に類縁物質が合成され、特に其の中の allethrin は高純度のものが工業的に生産され実用化されてゐる。又極めて困難であつた天然物の分別、精製も自然の ester 態のまま殆ど純粋に近いものが容易に得られる様になつた。一方有効成分の定量法は初期に提案されたもの、中、Seil 法<sup>(1)</sup>、水銀還元法<sup>(2)</sup>、がいくらかの改訂を加へられ乍ら20年後の今日でも広く世界的に実用されてゐる。我国でも Seil 変法が公定法として用ひられてゐる<sup>(3)</sup>。然し之等の方法は何れも菊酸類を基準とし夫々の pyrethrins に逆算するものであるが、上記高純度の pyrethrins 又は allethrin を之等の方法で分析すると ester をなす alcohol 成分も同時に分解され、その一部は菊酸類と行動を共にし、定量値に加算されるので之等の定量法では本質的に避け難い矛盾を含んでゐる事が明にされた<sup>(4,5)</sup>。

新しい定量法として最近 ethylene diamine に依つ

て加水分解される菊酸を量る EDA 法<sup>(6)</sup>、特殊の試薬による呈色を photo-electric colorimeter による方法<sup>(7,8,9)</sup>、紫外線の吸収を spectrophotometer によつて量る方法<sup>(10,11)</sup>、或は水銀滴下電極下に於ける固有の還元波の波高に依る polarograph 法<sup>(12,5)</sup>等の従来とは全く異つたものが提案されてゐるが、之等の新しい定量法に関しては EDA 法は依然菊酸を基準とするものであり、coloration 或は absorbency を測る方法は明確な基準物質との関係が示されてゐない事と、夾雑する物質の影響を受ける<sup>(13)</sup> こと等の原理的な検討に欠けてゐるが、polarograph 法は ester 態を計るもので精度の検討がなされてゐる事と、再現性があつて迅速な点に於て乾花、粉、エキス等の原料中の pyrethrins を定量する方法としては原理的に他の何れの方法よりも優つてゐる。

かような pyrethrins の化学の急速な進歩に対して、除虫菊工業に於ける加工上の諸問題は今猶お矛盾に満ちた従来の概念に立脚してゐる。我々は polarograph 法に依り“真の pyrethrins と見掛けの pyrethrins”に関する諸問題を再検討する目的を以て、先ず以下に述べる様な除虫菊乾花中の pyrethrins の分布及び開花状態と pyrethrins 含量、収量の関係を Seil 変法

\* 本研究を行ふに當り御懇篤な御指導を賜つた武居教授、大野助教授及び生物試験を行つて戴いた長沢純夫博士に深謝する。併せて岡本、陸月、島村、小沢の諸君の御助力に対して謝意を表する。

に依るものと併せて行つて二、三の知見を得たので以下順次報告することとする。

本報に於ては除虫菊乾花中の pyrethrins の分布及び除虫菊の開花状態と pyrethrins 取量の関係に就いて得た結果を従来の除虫菊乾花の処理法に結びつけて検討した。

#### (1) 除虫菊乾花中の pyrethrins の分布

産地を異にする除虫菊の満開花を選別し、注意して子房 (achenes), 舌状花 (ray florets) 等に分けてその中に於ける pyrethrins の分布を両定量法で再検討した。

(a) polarograph 法に依る結果は子房中に total pyrethrins の 86~90% を含み、又極めて僅かではあるが舌状花、管状花、花托、及び総苞等にも含まれてゐる。この点は Seil 変法でも同じ結果であつた。Gnadinger Corl. (44), 武居等 (45) の実験と、又 Chandler (46) が花の各部分に分布する pyrethrins をその oil gland や secretory duct から植物学的に観察した結果とも一致する。即ち総 pyrethrins の 90% に近い量が子房中に含まれてゐると云ふ従来の研究は polarographically にも再確認された。

(b) 両定量法に依る total pyrethrins の比率を求めて見ると大きな変動が見られる。之は花の品種、生育の相違に依り polymerized pyrethrins, resin 其の他から加水分解によつて生じた菊酸性の酸性物質の影響がまぢまぢである為に、酸の定量に基礎を置く Seil 変法の定量結果に見掛けの pyrethrins の加算度が異なるためと思ふ。更に従来の定量法に依ると普通の品種に較べて pyrethrins-I の含有量が多いと云はれてゐる特殊品種の収穫後1年を経過したもの、即ち試料 No. 4 の場合には此の比率は明に異つて居て、両定量法に依る定量値間には非常に大きな開きがある。

#### (2) 特殊品種の新花及び古花の pyrethrins 含有量

上記(1)の(b)の事実を確かめる為に No. 4 と同一品種のもの、新花と古花数点をを用ひてその pyrethrins 含有量を両定量法で検討した。その結果は新花に於ては両定量法共に高い pyrethrins 値を示し、又相互の比率も普通乾花と異らなかつた。然るに古花では Seil 変法は依然高い total-pyrethrins を示し、優秀な品種であると見做し得るのに対し、同じ試料を polarograph 法で同時に定量すると total pyrethrins は非常に低い結果を示した。此の系統に属する新古合せて11点の試料に就て云ひ得る事は何れの定量法に依つても、新花の時は高い pyrethrins を含んでゐたものが外的及び内的条件に依つて1ヶ年後に古花として取扱はれる頃には非常に pyrethrins の損失を来し、今迄は定量法の欠陥の爲めにその損失が気づかれずにゐたものである。従つて此の系統に属するものは乾花保

存法に就て新しい方法を採用するか、或は早期に抽出してふ必要がある。

#### (3) 特殊品種の化学定量と生物試験

前記特殊品種の収穫後1ヶ年経過した乾花を n-hexane で抽出し、乾花と抽出物中の pyrethrins を両分析法で捕捉し、両分析法に依る抽出物中の pyrethrins を  $\alpha$ -dl-trans-allethrin を基準物質としてイェバエを用ひて生物試験を行つた処 polarograph 法に依つたものは先に長沢 (47) の報告した方法に依つて算出した理論指数に近い結果を示したのに対し、Seil 変法によつたものは理論指数の 1/2 の効力しか示さなかつた。即ち斯かる系統の品種の polarograph 法の定量値は古花でも信用し得るが Seil 変法の定量値は非常に過大な見掛けの pyrethrins が加算されて信を置き得ない事が生物学的に裏書された。

#### (4) 開花状態と pyrethrins 含有量

広島県農試島嶼部支場 (因島市重井)\*で同系統の除虫菊品種を同一圃場で、同じ管理の下に栽培し、開花状態の進むにつれて採取したものを試料として両定量法で分析を行つた。蕾から全開に到る迄、個体の重量増加と共に体内に蓄積される pyrethrins も増加するが全開を頂点として個体の重量及び pyrethrins 含有量は減少する。この事は Gnadinger et al. (48) 武居 (49) 及び Chandler (46) の oil glands 中に蓄積される oil が開花と共に多くなつて全開時には oil chamber が oil で満されると云ふ植物学的な観察とも一致する。然し両定量値を詳細に対比すると polarograph 法に依る total pyrethrins 値と Seil 変法に依る total pyrethrins 値の比率は開花程度の進むにつれて大きくなり、全開を頂点として又下降する。この事は蕾、二分咲、或は凋落花中の pyrethrins を Seil 変法で定量する事は多くの見掛けの pyrethrins を加算してゐる事を物語つてゐる。

### 実 験

#### 定量方法

##### (a) Polarograph 法

Polarograph 法は  $\alpha$ -dl-trans-allethrin (mp 50.5-51.0°) を標準物質として用ひた。試料を 40 mesh に粉砕し、petroleum ether (bp 35-50°) で一夜浸漬し、Soxhlet 抽出器で5時間抽出した後、抽出液を 50° 以下の温浴中で減圧下に petroleum ether を溜去し直ちに ethanol を加へて一定量とし、暫時放置後上澄液をとり電解液を調製した。

##### 電解液の組成

|   |                                  |     |
|---|----------------------------------|-----|
| { | ethanol                          | 50% |
|   | M/5 tetramethyl ammonium bromide | 10% |
|   | buffer solution (pH 3)           | 40% |

\* 広島県農試、島嶼部支場 (因島市重井) の相沢博氏から送付されたもので、同氏に謝意を表す。

|                      |                              |
|----------------------|------------------------------|
| 電解液中の pyrethrins の濃度 | 約 $10 \times 10^{-4}$ mol    |
| galvanometer         | $2.9 \times 10^{-10}$ A/cm/m |
| capillary            | m : 0.7778 mg/sec            |
|                      | t : 4.76 sec/drop            |
| sensitivity          | 1/100                        |
| temp.                | $25 \pm 0.5^\circ$           |

$\alpha$ -dl-trans-allethrin の濃度と波高との関係は Fig. 1 に示す如くで波高  $y$  の濃度  $x$  に対する回帰直線を求めると次の様である。

$$y = 0.4372x + 0.042$$

上式に於ける右辺第二項は 0 に近く殆ど原点を通る直線と見做し得る。

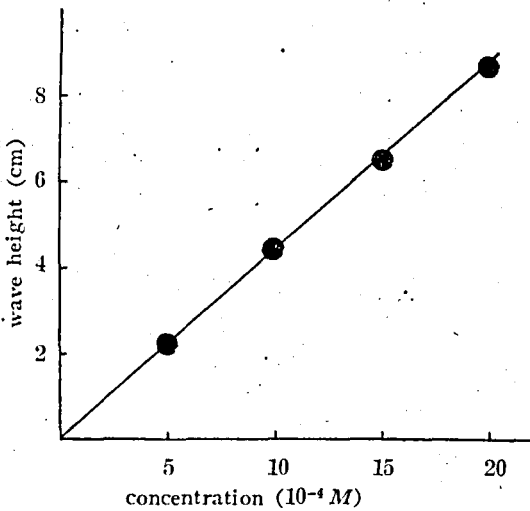


Fig. 1. Relation between wave heights and concentrations of  $\alpha$ -dl-trans-allethrin.

buffer solution 添加後直ちに水素を通流し、30分後 polarogram を撮り、波高を次の様にして測定した。polarogram の振幅の midpoint を結んだ曲線の拡散電流の切線に平行に前定常部分に切線を引き之等二直線が標準還元電位の切線となす交角の二等分線と曲線との交点の垂直距離を以て波高とした。猶 pyrethrins の分子量として pyrethrin I, II 及び cinerin I, II の平均分子量 344 を用ひ、 $\alpha$ -dl trans-allethrin と pyrethrins との波高の関係<sup>(7)</sup> は考慮しなかつた。

(b) Seil 変法 (modified Seil's method)

Seil 法に改変を加へた若岡等<sup>(8)</sup> の方法に依つたが pyrethrins I, II の算出には夫々 pyrethrin I, cinerin I, 及び pyrethrin II, cinerin II の平均分子量を用ひた。

生物試験

除虫菊エキスを両定量法に依る値に従ひ、夫々 deodorized kerosene で一定濃度に稀釈し、標準物

質として  $\alpha$ -dl-trans-allethrin (mp  $50.5 \sim 51.0^\circ$ ) の同一濃度溶液を用ひて、以下に述べる様な装置によつて knock down を観た。実験装置は Campbell Sullivan の metal turn-table 装置に改変を加へたもので、即ち高さ 43.5cm 内径 20.0cm のガラス製円筒の下端にガラスの滑蓋を挟んで高さ 15.0cm、内径 14.8cm のガラス製ボットをとりつけ、このボットにイエバエを入れてガラス円筒の上端より長沢<sup>(7)</sup> の考案した atomizer を用ひて試料溶液を噴霧した。噴霧時間は 3秒で噴霧開始後 10秒で大きな霧滴が凡そ器壁に凝着する時にガラスの滑り蓋を引いて細い霧滴のみを供試昆虫上に落とし、落下仰転する虫数を時間の対数で等間隔に記録した。この結果より先に長沢<sup>(7)</sup> が報告した相対有効度指数、即ち  $\alpha$ -dl-trans-allethrin の効力を 1 とした pyrethrins I, II の効力を夫々 1.47, 2.19 を基として解析を行つた。

(1) 除虫菊乾花中の pyrethrins の分布

1953年広島県産、愛媛県産、及び北海道産の除虫菊乾花の中から大きさの凡そ揃つた満開花の健全個体を子房、管状花、舌状花及び花托、総苞(便宜上花托と総苞は分離せず)の四部に選別し polarograph 法及び Seil 変法に依り定量した、その結果は Table 1 及び 2 に示した。

Seil 変法では子房は 5g、舌状花、管状花及び花托総苞は夫々 50g、全花は 15g の試料を採つて定量した。以上 Table 1 及び 2 に示す如く二定量法共品種及び産地に依り各部位の間に pyrethrins 含量に多少の差異を生じたが何れも子房部に大部分の pyrethrins が集中してゐる。又両定量法に依る total pyrethrins の比率は花の品種、生育の相違に依り大きな変動を示した。

(2) 特殊品種の新花及び古花の pyrethrins 含有量

特殊品種の収穫後 1年を経過したもの即ち試料 4 の両定量法に依る total pyrethrins の比率は Table 2 に示した如く他のものと異つてゐる。この事を更に確めるために同品種の同じ lot のものに就き数点採取して、それを両法で定量したが其の結果は Table 3 に示す通りである。

此の系統に属するものは Seil 変法は新花 (No. 5, 6) でも古花 (No. 7, 8, 9, 10, 11) でも高い pyrethrins 値を示すが polarograph 法では新花は高く古花は非常に低い結果を示し、収穫後 1ヶ年間に非常に pyrethrins の損失を来してゐる。

(3) 特殊品種の化学定量と生物試験

特殊品種の一つである Table 3 の試料 No. 7 を n-hexane で抽出し、エキスを作つた。このエキスは

Table 1. Distribution of pyrethrins in dried pyrethrum flowers determined by the polarographic method.

| Sample produced |                       | Wt. % | Moist. % | Sample used for extraction g. | Total Pys. (abs. %) | Pys. mg. in each fract. from 100 g. whole flowers | Pys. distrib. in each fraction % |
|-----------------|-----------------------|-------|----------|-------------------------------|---------------------|---|----------------------------------|
| 1<br>Ehime      | Achenes               | 37.8  | 11.05    | 2                             | 2.39                | 805.1   | 89.6                             |
|                 | Ray florets           | 25.1  | 10.87    | 5                             | 0.18                | 40.2  | 4.5                              |
|                 | Disk florets          | 16.7  | 10.86    | 5                             | 0.07                | 10.0  | 1.1                              |
|                 | Receptacles involucre | 20.4  | 13.25    | 5                             | 0.25                | 42.8  | 4.8                              |
|                 | Whole flowers         | —     | 10.56    | 5                             | 1.15                | 1030.0  | —                                |
| 2<br>Ehime      | Achenes               | 36.8  | 10.46    | 2                             | 2.47                | 813.3   | 85.6                             |
|                 | Ray florets           | 28.6  | 10.80    | 5                             | 0.28                | 74.4  | 7.8                              |
|                 | Disk florets          | 16.7  | 10.64    | 5                             | 0.23                | 33.4  | 3.5                              |
|                 | Receptacles involucre | 17.9  | 10.53    | 5                             | 0.18                | 28.6  | 3.0                              |
|                 | Whole flowers         | —     | 10.26    | 5                             | 1.14                | 1020.0  | —                                |
| 3<br>Hiroshima  | Achenes               | 36.8  | 8.91     | 2                             | 2.38                | 798.6   | 87.4                             |
|                 | Ray florets           | 28.6  | 9.75     | 5                             | 0.24                | 60.1  | 6.6                              |
|                 | Disk florets          | 15.4  | 9.65     | 5                             | 0.14                | 20.0  | 2.2                              |
|                 | Receptacles involucre | 19.2  | 8.93     | 5                             | 0.20                | 34.6  | 3.8                              |
|                 | Whole flowers         | —     | 10.81    | 5                             | 1.10                | 980.0   | —                                |
| 4<br>Hokkaido   | Achenes               | 39.6  | 12.91    | 2                             | 1.77                | 609.8   | 88.5                             |
|                 | Ray florets           | 24.8  | 12.35    | 5                             | 0.13                | 29.8  | 4.3                              |
|                 | Disk florets          | 14.0  | 13.21    | 5                             | 0.14                | 16.8  | 2.4                              |
|                 | Receptacles involucre | 21.6  | 13.15    | 5                             | 0.17                | 32.4  | 4.7                              |
|                 | Whole flowers         | —     | 12.33    | 5                             | 0.78                | 680.0   | —                                |

Table 2. Distribution of pyrethrins in dried pyrethrum flowers determined by the modified Seil's method.

| Sample produced |                       | Wt. % | Moist. % | Seil's method  |                 | Total Ratio   | Pys. mg. in each fract. from 100 g. whole flowers | Pys. distribution in each fraction % | Total Pys. % ratio Polaro./Modif. Seil. |      |
|-----------------|-----------------------|-------|----------|----------------|-----------------|---------------|---|--------------------------------------|---|------|
|                 |                       |       |          | Pys-I (abs. %) | Pys-II (abs. %) | Pys. (abs. %) |   |                                      |   |      |
| 1<br>Ehime      | Achenes               | 37.8  | 11.05    | 1.53           | 1.65            | 3.18          | 0.93  | 1069.7                               | 88.6                                    | 0.75 |
|                 | Ray florets           | 25.1  | 9.77     | 0.10           | 0.14            | 0.24          | 0.71  | 53.5                                 | 4.4                                     | 0.75 |
|                 | Disk florets          | 16.7  | 10.03    | 0.09           | 0.13            | 0.22          | 0.69  | 32.4                                 | 2.7                                     | 0.32 |
|                 | Receptacles involucre | 20.4  | 10.27    | 0.10           | 0.18            | 0.28          | 0.56  | 51.2                                 | 4.2                                     | 0.89 |
|                 | Whole flowers         | —     | 10.56    | 0.58           | 0.80            | 1.38          | 0.73  | 1234.0                               | —                                       | 0.83 |
| 2<br>Ehime      | Achenes               | 36.8  | 12.35    | 1.25           | 1.45            | 2.70          | 0.86  | 870.3                                | 87.9                                    | 0.91 |
|                 | Ray florets           | 28.6  | 12.37    | 0.10           | 0.12            | 0.22          | 0.83  | 55.5                                 | 5.6                                     | 1.27 |
|                 | Disk florets          | 16.7  | 8.40     | 0.05           | 0.05            | 0.10          | 1.00  | 16.7                                 | 1.7                                     | 2.30 |
|                 | Receptacles involucre | 17.9  | 12.03    | 0.12           | 0.18            | 0.30          | 0.67  | 47.4                                 | 4.8                                     | 0.60 |
|                 | Whole flowers         | —     | 12.36    | 0.59           | 0.75            | 1.34          | 0.79  | 1168.0                               | —                                       | 0.85 |
| 3<br>Hiroshima  | Achenes               | 36.8  | 10.53    | 1.10           | 1.69            | 2.79          | 0.65  | 919.3                                | 85.4                                    | 0.85 |
|                 | Ray florets           | 28.6  | 10.22    | 0.13           | 0.20            | 0.33          | 0.65  | 84.1                                 | 7.8                                     | 0.73 |
|                 | Disk florets          | 15.4  | 10.51    | 0.07           | 0.12            | 0.19          | 0.58  | 25.3                                 | 2.3                                     | 0.74 |
|                 | Receptacles involucre | 19.2  | 10.48    | 0.09           | 0.19            | 0.28          | 0.47  | 48.0                                 | 4.5                                     | 0.71 |
|                 | Whole flowers         | —     | 10.85    | 0.50           | 0.82            | 1.32          | 0.61  | 1168.0                               | —                                       | 0.83 |
| 4<br>Hokkaido   | Achenes               | 39.6  | 10.62    | 1.02           | 2.55            | 3.57          | 0.40  | 1264.8                               | 89.9                                    | 0.50 |
|                 | Ray florets           | 24.8  | 10.19    | 0.10           | 0.18            | 0.28          | 0.56  | 61.3                                 | 4.4                                     | 0.46 |
|                 | Disk florets          | 14.6  | 11.28    | 0.04           | 0.06            | 0.10          | 0.67  | 13.3                                 | 0.9                                     | 1.40 |
|                 | Receptacles involucre | 21.6  | 10.24    | 0.08           | 0.26            | 0.34          | 0.31  | 67.6                                 | 4.8                                     | 0.50 |
|                 | Whole flowers         | —     | 11.63    | 0.40           | 1.16            | 1.56          | 0.34  | 1374.0                               | —                                       | 0.50 |

Table 3. Difference of pyrethrins contents of a singular species between the new crops and the one year stored.

| Sample No.<br>produced                  | Moist.<br>% | Polaro.<br>method<br>T.P.V. | Modified Seil's method<br>corrected pys-abs. % |        |                | Ratio<br>Polaro/<br>/Modi.Seil. |
|---|-------------|-----------------------------|--|--------|----------------|---------------------------------|
|   |             |                             | Pys-I  | Pys-II | Total<br>pys % |                                 |
| 5. Hokkaido<br>1953<br>(new crop)       | 9.19        | 1.34                        | 0.43   | 0.95   | 1.38           | 0.97                            |
| 6. //                                   | 9.51        | 1.21                        | 0.43   | 0.81   | 1.24           | 0.98                            |
| 7. Hokkaido<br>1952<br>(1 year storage) | 9.66        | 0.33                        | 0.32   | 0.79   | 1.11           | 0.30                            |
| 8. //                                   | 11.63       | 0.82                        | 0.40   | 1.15   | 1.55           | 0.53                            |
| 9. //                                   | 10.56       | 0.37                        | 0.34   | 0.74   | 1.08           | 0.34                            |
| 10. //                                  | 10.55       | 0.48                        | 0.40   | 0.79   | 1.19           | 0.40                            |
| 11. //                                  | 9.77        | 0.46                        | 0.35   | 0.80   | 1.15           | 0.40                            |

polarograph 法で 5.52%, Seil 変法で pyrethrins I 3.65%, pyrethrins II 5.43%, total pyrethrins 9.08% を示した, このエキスを両定量値で夫々 100cc 中に 250mg の pyrethrins を含む様に deodorized kerosene で稀釈して供試液とした。尚標準物質としては  $\alpha$ -dl-trans-allethrin (mp50.5~51.0°) を同一濃度に deodorized kerosene で稀釈したものを用いた。前記の方法によりイエバエに対する試験を行ひその結果から夫々中央致落下仰転時間及び  $\alpha$ -dl-trans-allethrin を 1.000 とした場合の中央当量を求めると Table 4 のごとくである。

polarograph 法による定量値から Seil 変法の pyrethrins I 値を差し引く事によつて近似値的な polarograph 法による pyrethrins II 値を算出する大岩等<sup>6)</sup> の方法に従ひ両定量法に依る 2 つの供試液 100cc 中の pyrethrins I, II の量を夫々算出し, 先に長沢の報告した相対有効指数<sup>(7)</sup> によつて夫々の  $\alpha$ -dl-trans-allethrin 250mg に対する毒力の理論値を求めると Table 5 の様になる。

Table 4. Median knock down time of  $\alpha$ -dl-trans allethrin and pyrethrins, and median equivalent of pyrethrins compared with  $\alpha$ -dl-trans-allethrin to adults of the common housefly, *Musca domestica vicina* Macq.

|  | Median knock down | Median equivalent |
|--|-------------------|-------------------|
| $\alpha$ -dl-trans-allethrin             | 177.83 sec.       | 1.000             |
| pyrethrins by polarographic method       | 120.23            | 1.479             |
| pyrethrins by the modified Seil's method | 199.53            | 0.891             |

Table 5. Theoretical median equivalent of pyrethrins calculated by the method of Oiwa et al.<sup>6)</sup>

|                  | polarographic method |                   | Modified Seil's method |                   |
|------------------|----------------------|-------------------|------------------------|-------------------|
|                  | mg./100cc.           | Median equivalent | mg./100cc.             | Median equivalent |
| pyrethrins I     | 165.31               | 0.9740            | 100.50                 | 0.5909            |
| pyrethrins II    | 84.69                | 0.7419            | 149.50                 | 1.3096            |
| Total pyrethrins | 250.00               | 1.7159            | 250.00                 | 1.9005            |

以上 2 つの供試液の中央当量の実験値 (Table 4) と理論値 (Table 5) の比を求めると polarograph 法に依つたものは 0.86 で理論指数に近い結果を示したのに対し, Seil 変法に依つたものは 0.47 で理論指数の 1/2 の効力しか示さなかつた。即ち斯かる特殊品種の polarograph 法の値は所謂古花でも信を置き得るが Seil 変法の値は疑しい事が生物学的にも裏書された。

(4) 開花状態と pyrethrins 含有量

広島県農試島嶼部支場 (田島市飛井) で同系統の除虫菊品種を同一圃場で同じ管理の下に栽培し, 開花状態の進むにつれて採取したものを両定量法により定量を行つた結果は Table 6 に示すごとくである。

蕾から全開に到る迄, 個体の重量増加に伴ひ体内に蓄積される pyrethrins も増加し, 全開を頂点として個体の重量及び pyrethrins 含有量は減少してゐる。又 polarograph 法及び Seil 変法に依り得られた total pyrethrins 値の比率は開花程度の進むにつれて大きくなり全開を頂点として又下降の傾向を示してゐる。

Table 6. The pyrethrins contents at several stages of efflorescence.

| Plant system No. | Stage of development        | Wt. of 100 |                 |                         | Pys. by modified Seil's method (corrected) abs. % |        |                                  | Total pys % ratio |
|------------------|-----------------------------|------------|-----------------|-------------------------|---|--------|----------------------------------|-------------------|
|                  |                             | Moist. %   | Fowers heads g. | Total by polaro. abs. % | Pys-I   | Pys-II | Total Polaro. Pys / Modif. Seil. |                   |
| 20-126           | Closed buds                 | 10.58      | 13.0            | 0.77                    | 0.34  | 1.17   | 1.51                             | 0.51              |
|                  | First row disk floret open  | 10.86      | 21.5            | 0.95                    | 0.39  | 1.38   | 1.77                             | 0.54              |
|                  | 2nd and 3rd row floret open | 14.35      | 23.5            | 1.06                    | 0.36  | 1.47   | 1.83                             | 0.58              |
|                  | Fully open                  | 15.13      | 33.0            | 1.15                    | 0.37  | 1.49   | 1.86                             | 0.62              |
|                  | 5 days after fully open     | 14.21      | 29.0            | 0.89                    | 0.33  | 0.99   | 1.32                             | 0.67              |
| 12-76            | Closed buds                 | 10.98      | 13.5            | 0.65                    | 0.36  | 0.93   | 1.29                             | 0.50              |
|                  | Ist row disk floret open    | 10.96      | 25.2            | 0.91                    | 0.39  | 1.07   | 1.46                             | 0.62              |
|                  | 2nd row disk floret open    | 10.81      | 28.5            | 1.17                    | 0.41  | 1.18   | 1.59                             | 0.74              |
|                  | Fully open                  | 10.03      | 30.5            | 1.41                    | 0.46  | 1.26   | 1.72                             | 0.82              |
|                  | 5 days after fully open     | 9.69       | 27.3            | 0.85                    | 0.35  | 1.01   | 1.38                             | 0.62              |

結 論

(1) 除虫菊乾花中の pyrethrins 分布及び除虫菊開花状態と pyrethrins 取量を polarograph 法及び Seil 変法に依り定量したが、その結果は之迄の学者達に依って得られた結果と概念的には略一致した。  
 (2) 普通の品種に較べて pyrethrins II の含量が多い、と云はれてゐる特殊品種は新花の時は両分析法共高い total pyrethrins 値を示すが、polarograph 法では非常に低い値を示し、これは生物試験の結果とも一致した。即ち今迄は定量法の欠陥のためにその損失が気づかれずにゐたものであり、従つてこの系統に属するものは乾花保存上考慮する必要がある。  
 (3) 除虫菊開花状態と pyrethrins 含量の polarograph 値と Seil 変法値の比率は開花程度の進むにつれて大きくなり、全開を頂点として又下降する。この事は常、二分咲、或は凋落花中の pyrethrins を Seil 変法で定量する事は見掛けの pyrethrins を加算してゐるものと考へられる。

References

- 1) H. A. Seil: Soap, 23, No. 9, 131 (1947)
- 2) Official and Tentative methods of Analysis of the A. O. A. C., 7th edition, 1950, 5110~5 114 (U. S. A.).
- 3) K. Wakazono, K. Hiraoka and S. Takei: J. Agr. Chem. Soc. Japan, 18, 766 (1942).
- 4) O. Kelsey: J. A. O. A. C., 35, No. 2, 368

- (1952); *ibid*, 36, No. 2, 369 (1953).
- 5) T. Oiwa, T. Shinohara, Y. Takeshita, M. Ohno: *Botyu-Kagaku*, 18, 142 (1953).
- 6) J. N. Hogsett, H. W. Kagy and J. H. Johnson: Anal. Chem, 25, 1207, (1953).
- 7) H. Hestrin: J. Biol. Chem., 180, 249(1949).
- 8) A. A. Schreiber and D. B. McClellan: Anal. Chem., 26, 604 (1954).
- 9) L. W. Levy and R. E. Estrada: Agr. Food Chem., 2, 629 (1954).
- 10) V. A. Beckley: Pys. Post, 1, No. 3, 5 (1949) *ibid*, 2, No. 1, 23 (1950).
- 11) A. J. Shukis, D. Cristi and H. Wachs: Soap, 27, No. 11, 124 (1951).
- 12) T. Oiwa, Y. Inouye, T. Ueda and M. Ohno: *Botyu-Kagaku*, 17, 106 (1952). *ibid*, 18, 60 (1953).
- 13) N. C. Brown, P. F. Phipers and K. S. Singleton: Pys. Post, vol. 3. No. 3, 3 (1954).
- 14) C. B. Gnadinger and C. S. Corl: J. Am. Chem. Soc., 51, 3054 (1929).
- 15) S. Takei, T. Imaki, M. Ohno and T. Yamagata: *Nogyo oyobi Engei* (Japan), 9, 1083 (1934).
- 16) E. S. Chandler: Pys. Post, vol. 3. No. 2, .1 (1951).
- 17) S. Nagasawa: *Botyu-Kagaku*, 18, 183 (1953).

- 18) C. B. Gnadinger: *Pyrethrum flowers*, 1st Edition, 215 (1932).  
 19) S. Takei and T. Imaki: *Nogyo oyobi Engei*, 8, 1399 (1931).  
 20) Campbell, F. L. and W. N. Sullivan: *Soap*, 14, No. 6, 119 and 194 (1938).

Résumé

Since the current method of evaluation of pyrethrins such as mercurry reduction method, Seil's method and Modified Seil's method estimate pyrethrins, not in ester form as such but from derived acids which lead to inexact and erroneous result including false pyrethrins, proper method of polarography should be applied.

The authors, aiming at re-investigating on the problem as to "true and false pyrethrins" by polarography, started a series of studies described below:

In this paper the fractional distribution of pyrethrins in the pyrethrum flowers and the relation between the degree of efflorescence and

pyrethrins contents were studied by both polarographic and the modified Seil's methods.

(1) The result studied on the distribution of pyrethrins in dried flower coincided with those of former investigators.

(2) A special species of flowers which has been considered to contain more pyrethrins than ordinary flowers was shown to have high pyrethrins contents when fresh from drying, while one year later, low pyrethrins contents were found by the polarographic method, however high contents were found by the modified Seil's method as before, and the biological assay agreed with the former.

This difference seems due to discrepancy of present determination method.

(3) Ratio of pyrethrins contents at several stages of efflorescence given by the polarographic method to that by the modified Seil's method diminished as the flowers developed coming to minimum at full bloom and increased.

Studies on the degradation of pyrethrins. II. Yoshio KATUDA, Tadayoshi TAKAMOTO and Kōkichi NAKASIMA (Research Laboratory of Dainippon Jotyugigu Co. Ltd.) Received Jan. 31, 1955. *Boyu-Kagaku*, 20, 21 (1955). (with English résumé, 26)

5. 除虫菊有効成分の変質に関する研究 第II報\* 勝田純郎, 近本惟好, 中島行吉 (大日本除虫菊株式会社 研究所) 30. 1. 31. 受理

除虫菊有効成分 pyrethrins の変質特に太陽光線, 熱及び醱酵に依る影響を polarograph 法及び Seil 変法に依り比較検討した。その結果真の変質 (polarograph 法の値) は従来考へられてゐたものより更に激しいものである事を知つた。

除虫菊の有効成分 pyrethrins が時間の経過と共に相当量の変質を示し, 毒力を失ふ事は多数の研究者達に依つて明にされて来た。pyrethrins 定量法の研究が進むに従ひ化学的, 生物学的両方面から種々検討され Hartzell & Wilcoxon<sup>(1)</sup> は日光, 紫外線及び熱に依り除虫菊乾花中の pyrethrins が減耗する事を明にした。その後 Gnadinger & Corl,<sup>(2)</sup> Martin & Tattersfield,<sup>(3)</sup> Ripert<sup>(4)</sup> 或は武居等<sup>(5)</sup> は夫々異つた方法で pyrethrins の変質, 分解を研究して同様の結果を得た。然し之等の研究者達が用ひた定量法は酸を基準とする酸法, 或は carbonyl 基の還元力を利用する比色法であつて, 何れも多量の見掛けの pyrethrins

を併せ定量してゐるので分解の傾向は間違ひないとしても分解の度合に就いては信を置き得ない。pyrethrins の定量法に就いては各種の新しい方法が提案されてゐるが, 著者等は前報<sup>(6)</sup> に於て述べた様な理由で polarograph 法に依つて pyrethrins の変質, 分解を再検討し, 同時に我國の現行公定定量法である Seil 変法<sup>(7)</sup> も併せて行ひ比較した。

本報に於ては太陽光線, 特に紫外線, 温度, 及び除虫菊乾花の醱酵に依る黒変の影響に就いて検討した。

(1) 太陽光線, 特に紫外線に依る pyrethrins の変質

除虫菊エキスを太陽光線に100日間照射した場合, 石英管に容れたものは褐色ガラス管及び普通ガラス管に容れたものに較べ最も変質が激しかつた。特に polarograph 法に依ると何れの容器でも初期に激し

\* 本研究を行ふに當り御懇篤な御指導を賜つた武居教授, 大野助教授に深謝する。併せて岡本, 睦月, 島村, 小沢の諸君の御助力に対し謝意を表する。