

## 要 約

非解離性界面活性剤  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_n$  II の各縮合度のもに就き表面張力、及びパラフィン面に対する接触角を測定し縮合度の変化と界面活性剤の能力との関係を調べ更にアズキゾウムシを対象にしてアレスリン液の殺虫力が前記活性剤にて如何に変化するかを調べた。その結果一般に界面活性剤の濃度の増加は殺虫力を減少せしめた。

又 DDT 20% 乳剤の乳化剤としてそれぞれ前記界面活性剤の 4, 8, 12, 15 mol. を使用し殺虫力を調べた所、その間に相違が見られ、高縮合の活性剤使用の場合、低縮合の場合に比べて殺虫力は低かつた。しかしこれは高縮合の場合、殺虫力が抑制されたのか、低縮合の場合殺虫力が増加したのか明かでない。

以上の結果を総合すると既述の物理的測定によつてのみ殺虫剤に対する界面活性剤の影響を判断する事は出来ない。これは活性剤のミセル形成の影響と虫体が含まする蠟質物、類脂物の量や質に左右されるためと考えられる結局これらの作用方式は緒言にて述べた作用曲線に従つて居る事が判つた。

## 引 用 文 献

- (1) 広田, 竹内: 昭和29年4月・農芸化学会にて発表。
- (2) W. Ebeling: *Hirgardia* 12, 665—698 (1939)
- (3) 広田, 桑田: 高峯研究年報 4 150—155 (1952)

- (4) A. E. Alexander: *Surface chemistry*, P. 299 (1949)
- (5) 広田, 角, 吉村, 桑田: 植病会誌 18 1—2 (1953)
- (6) 万波忠三郎: 日本薬理学雑誌 48 159—171 (1952)

## Résumé

The ability of surfactant,  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_n$  II, as supplement of pesticides was inspected by means of the tests of surface tensions, interfacial tensions for liquid paraffine and contact angles on paraffine plate.

When surfactant was added to 0.02% allethrine solution, the mortality of the adults of Azuki bean weevil (*Callosobruchus chinensis* L.) decreased as the increasing of the concentration.

DDT emulsion that was prepared with emulsifier of various condensation degrees such as 4 mol, 8 mol, 12mol and 15mol respectively, was tested on mortality of Azuki bean weevil, when the lower condensed surfactant was used, the mortality was greater.

About these facts, we inferred that the action of surfactant to insecticides was influenced by the amount and the nature of lipid which was contained in insect body as well as the nature of surfactant.

# On the Synergistic Action of Crystalline Pyrethroresine with Pyrethroids. I. Teiichi TAMURA and Hiromichi MATSUEARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Nagoya University and Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University)

Received Jan. 28, 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 4, 1955. (with English résumé, II)

## 2. ビレスロイドに対する除虫菊結晶性樹脂の共力効果について (第1報) 田村 第一・松原弘道 (名古屋大学 農学部 農芸化学教室・岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 30. 1. 28. 受理

除虫菊樹脂中から分離した結晶性樹脂及び其の塩酸分解物はアカイエカ幼虫に対し毒力を有せず、又其のビレスロイドによる致死に対しても全く共力効果を示さないが、ピレトリンによるイエバエの落下仰転に対しては共力効果を示すのを認め、除虫菊剤の速効性の原因の一部はこの共力効果に依るものと想像せられるに至つた。

先に著者の1人田村及び共同研究者<sup>(1)</sup>は除虫菊有効成分を工業的に除虫菊花から石油ベンジンで抽出する際得られる樹脂中から mp 199° の結晶を分離し、其の化学的性質について報告した。著者等は本化合物並に其の塩酸分解により得られる mp 222—223° の結晶が methylenedioxyphenyl 基を有する事から、其

の pyrethroids に対する共力効果に興味をもち、其のアカイエカに対する毒性及び talc を媒剤としてこれに除虫菊粉或は除虫菊エキスを配合し pyrethrins 含量を 0.002% 或は 0.2% にした粉剤に除虫菊結晶性樹脂を pyrethrins の 2—17 倍量添加しイエバエに対する落下仰転共力効果を撒粉降下装置法により試験し

たところ、本化合物は pyrethrins の落下仰転効力を 1.2~4.1 倍に増強し、又塩酸分解物も亦これに近い効果を示した。除虫菊花中に此の様な結晶性化合物が存在し又それが此の様な効力増進作用を有する事は今迄知られなかつた事で甚だ興味ある知見であると共に除虫菊剤が他に比類をみない迅速な落下仰転効果を示す原因の一つは此の様な共力効果によるものと考へられるもので此処に報告する。

然し両結晶共 pyrethrins によるアカイエカ幼虫の致死に対しては全く共力効果を示さず、又前者は allethrin による其の致死に対しても共力効果を示さないのを認めた。

## 実 験

### I. 実験材料

- (1) 供試薬剤 a) 除虫菊粉及び除虫菊エキス、除虫菊粉は市販品を 209 メッシュの篩を通過せしめたもので、其の有効成分含有量は pyrethrin-I 0.43%, pyrethrin-II 0.49%, total pyrethrins 0.92% (水銀塩還元法) であり、除虫菊エキスは樹脂性の沈澱を全く含まない市販品で pyrethrin-I 6.20%, pyrethrin-II 6.31%, total pyrethrins 12.51% である。  
b) Allethrin, S.B. Penick 製 90% 含有の工業品、  
c) 除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物、田村等<sup>1)</sup>

により除虫菊樹脂から分離された mp 199° の柱状結晶にて、其の塩酸分解により得られたものは mp 222~223° の針状結晶である。

d) 粉剤並に乳剤の基剤及び乳化剤、talc, 硫酸化油, Tween80 及び piperonyl butoxide (pip.but.) は市販品、xylene 及び butyl acetate は化学用一級品である。

### (2) 供試粉剤及び乳剤の調製法

粉剤の場合は一定量の talc に第1表及び第3表に示す如き組成になる様に一定量の除虫菊結晶性樹脂の醋酸メチル或は醋酸エチル溶液、結晶性樹脂塩酸分解物のアセトン溶液又は pip. but. のエーテル溶液を加へ溶媒を溜去した後粉碎し、更に一定量の除虫菊粉或は除虫菊エキスのエーテル溶液を添加、更によく混合し、溶媒が存在する場合はこれを溜去し、後 150 メッシュの篩を全部通過せしめた。尚除虫菊粉単用の場合は基剤とよく混合した後篩を通過せしめた。乳剤の場合は pyrethrins 或は allethrin (純 allethrin に換算して 90% 品を使用) に対する結晶性樹脂或は其の塩酸分解物の混合比は 1:1~1:8 とし上記諸薬剤を乳化の最適条件である第5表、第7表及び第11表に示す如き処方で混用し各々透明な乳剤原液を得た。尚此の際基剤に醋酸ブチルを混用したのは結晶性樹脂の溶解度を増加せしめる為である。

Table 1. The time *T*, percent knock down *Yk* table of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by concentrated hydrochloric acid.

| Code sign of dust tested |              | A <sub>1</sub> | B <sub>1</sub>      | C <sub>1</sub>      | D <sub>1</sub>      | E <sub>1</sub>      | A <sub>2</sub> | B <sub>2</sub>      | C <sub>2</sub>               | D <sub>2</sub>  |
|--------------------------|--------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|---------------------|------------------------------|-----------------|
| Active ingredient        | Pyrethrins % | 0.092          | 0.092               | 0.092               | 0.092               | 0.092               | 0.092          | 0.092               | 0.092                        | 0.092           |
|                          | Synergists % | —              | Cryst. resine 0.200 | Cryst. resine 0.400 | Cryst. resine 0.800 | Cryst. resine 1.600 | —              | Cryst. resine 0.800 | Decomp. product by HCl 0.800 | Pip. but. 0.800 |
| Number of experiments    |              | 5              | 5                   | 5                   | 5                   | 5                   | 5              | 5                   | 5                            | 5               |
| Number of individuals    |              | 172            | 150                 | 146                 | 159                 | 133                 | 251            | 240                 | 242                          | 226             |
| Time (min.)              | 1            | 0              | 0                   | 2.74                | 0.63                | 3.76                | 0              | 0.42                | 1.24                         | 2.21            |
|                          | 2            | 2.33           | 2.67                | 4.79                | 3.14                | 4.51                | 1.59           | 2.92                | 4.55                         | 7.03            |
|                          | 3            | 2.33           | 4.00                | 5.48                | 7.55                | 6.02                | 1.59           | 3.75                | 7.85                         | 13.72           |
|                          | 4            | 4.65           | 6.00                | 9.59                | 8.18                | 7.52                | 1.99           | 6.67                | 7.85                         | 17.70           |
|                          | 6            | 5.81           | 8.00                | 10.96               | 10.69               | 9.77                | 1.99           | 7.92                | 7.85                         | 50.44           |
|                          | 8            | 7.56           | 8.09                | 14.38               | 11.95               | 14.29               | 2.79           | 12.92               | 13.64                        | 87.61           |
|                          | 12           | 10.47          | 10.09               | 22.60               | 17.61               | 21.05               | 3.98           | 17.08               | 28.51                        | 100.00          |
|                          | 16           | 13.37          | 15.33               | 30.13               | 23.27               | 29.32               | 7.57           | 25.42               | 37.19                        | 100.00          |
|                          | 24           | 19.19          | 25.33               | 37.67               | 37.10               | 42.11               | 17.53          | 42.08               | 50.83                        | 100.00          |
|                          | 32           | 25.09          | 32.67               | 47.26               | 43.40               | 52.63               | 24.70          | 51.25               | 59.09                        | 100.00          |

## (3) 供試昆虫

粉剤の試験に用いたイエバエ *Musca domestica vicina* Macquardt 成虫は京都大学化学研究所武居研究室で標準条件で飼育したもので、羽化後4~5日を経たものであり、又乳剤の試験に用いたアカイエカ *Culex pipiens* L. var. *pallens* Coqui. 幼虫は岐阜市南郊の著者宅の下水溜から採集した卵塊を水道水を盛った水槽中で孵化せしめ薬用酵母にて飼育したもので孵化後5~7日目の3令虫である。

## II. 実験装置及び方法

粉剤のイエバエに対する落下仰転についての実験装置及び方法は共に長沢等<sup>(9)</sup>によつて報告せられた撒粉降下装置法と略同じで(薬量0.1g)、又アカイエカ幼虫に対する乳剤の有効度についての試験には松原<sup>(9)</sup>が先に報告したと同様に、所要濃度に希釈した乳剤200ccを盛ったベトリ皿にアカイエカ幼虫を10匹宛入れ、24時間後の生死を観察した。実験は1薬剤について対数間隔に2又は4系列の稀釈液6種を作り1稀

釈液について100匹の昆虫について行つた。

## III. 実験結果及び考察

## A. イエバエ成虫に対する落下仰転試験

実験は粉剤番号A<sub>1</sub>~E<sub>1</sub>並にA<sub>2</sub>~D<sub>2</sub>の2系列に分けて行ひ、pyrethrins 源として除虫菊粉を混用した各粉剤の組成、実験回数、供試虫数及び処理時間と致落下仰転虫数率との関係は第1表の如くである。尙除虫菊粉を配剤しない結晶性樹脂及び其の塩酸分解物単剤では32分間に何れも全くイエバエの落下仰転を示さなかつた。

第1表の結果を BLISS の probit 法により整理すると第2表に示した結果を得る。

こゝで  $b$  は時間  $T$  を対数  $t$ 、致落下仰転虫数率  $Y_k$  を probit  $y_k$  に変換して求めた時間一致落下仰転虫数率回帰線の方程式  $y_k = 5 + b(t - \bar{t})$  の角系、其の逆数  $1/b = \sigma$  は変換された抵抗性の正規分布曲線の標準偏差である。 $\bar{t}$  は中央値で其の逆対数値  $T$  は中央致落下仰転時間である。

Table 2. Characteristics of the time knock down regression isodoses of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid.

| Code sign of dusts tested | Standard deviation $\sigma$ | Regression coefficient $b=1/\sigma$ | Absolute effectiveness               |                                   | Relative effectiveness |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|                           |                             |                                     | Log median knock down time $\bar{t}$ | Median knock down time $T$ (min.) | Median equivalent      |
| A <sub>1</sub>            | 0.83057                     | 1.20398                             | 2.08734                              | 122.276                           | 1.00000                |
| B <sub>1</sub>            | 0.50471                     | 1.98134                             | 1.72474                              | 53.057                            | 2.30463                |
| C <sub>1</sub>            | 0.63013                     | 1.58697                             | 1.56428                              | 36.667                            | 3.33473                |
| D <sub>1</sub>            | 0.54997                     | 1.81827                             | 1.58891                              | 33.807                            | 3.15037                |
| E <sub>1</sub>            | 0.47840                     | 2.09026                             | 1.47013                              | 29.521                            | 4.14199                |
| A <sub>2</sub>            | 0.39586                     | 2.52612                             | 1.76050                              | 57.610                            | 0.10390                |
| B <sub>2</sub>            | 0.42593                     | 2.34780                             | 1.48376                              | 30.462                            | 0.19649                |
| C <sub>2</sub>            | 0.49415                     | 2.02366                             | 1.38561                              | 24.300                            | 0.24632                |
| D <sub>2</sub>            | 0.10906                     | 9.16893                             | 0.77711                              | 5.986                             | 1.00000                |

今  $T$  を粉剤の有効度の指標として考察すれば、除虫菊粉として用いた pyrethrins に其の2~17倍の結晶性樹脂を添加すればそのイエバエに対する落下仰転効果が2.30~4.14倍に増強される事となる。此の際結晶性樹脂の添加量が4倍以上になると共力効果の増強率は小となる。又結晶性樹脂、其の塩酸分解物及び pip. but. の pyrethrins に対する共力効果を其の混合比 1:8.7 の場合について比較したところ、塩酸分解物も亦共力効果を示し、其の落下仰転共力度は2.37にて pip. but. の0.25倍に相当し、又結晶性樹脂は

pip. but. の0.20倍に相当するのを認めた。

以上の実験は pyrethrins 源として除虫菊粉を用いたのであるが、除虫菊粉中には既に多量の結晶性樹脂が含有せられている筈であり、pyrethrins に対する結晶性樹脂の比率も第1表にて示されているものより実際には遙かに大と考へねばならない。速効性の点では他に類例をみないといわれる除虫菊剤中に於て純 pyrethrins に対し結晶性樹脂が実際上どの程度の落下仰転共力効果を発揮しているかは極めて興味ある問題で、これには樹脂等を全く含有しない各純 pyreth-

roids を使用して研究すべきであるが、其の入手が困難のため取敢へず樹脂状の沈澱を全く含有せず結晶性樹脂の含量の比較的少ない除虫菊エキスを 사용하여それに対する結晶性樹脂の落下仰転共力効果を前実験同様に行ひ第3表の如き結果を得た。尚、此の際結晶性

樹脂及び其の塩酸分解物単剤では何れも64分間に全くイエバエの落下仰転を示さなかつた。

第3表の実験結果を前と同様に Bliss の probit 法により整理すると第4表の様になる。

Table 3. The time  $T$ , percent knock down  $Y_K$  table of the common housefly for the synergized pyrethrum dusts with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid.

| Code sign of dust tested |              | A <sub>3</sub> | B <sub>3</sub>       | C <sub>3</sub>       | A <sub>4</sub> | B <sub>4</sub>       | C <sub>4</sub>       | D <sub>4</sub>                   |
|--------------------------|--------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| Active ingredient        | Pyrethrins % | 0.2            | 0.2                  | 0.2                  | 0.2            | 0.2                  | 0.2                  | 0.2                              |
|                          | Synergists % | —              | Cryst. resine<br>0.2 | Cryst. resine<br>0.4 | —              | Cryst. resine<br>0.8 | Cryst. resine<br>1.6 | Decomp. product<br>by HCl<br>1.6 |
| Number of experiments    |              | 5              | 4                    | 4                    | 5              | 5                    | 5                    | 5                                |
| Number of individuals    |              | 133            | 103                  | 98                   | 160            | 138                  | 150                  | 114                              |
| Time (min.)              | 1            | 5.26           | 4.85                 | 6.12                 | 6.25           | 9.42                 | 9.33                 | 2.63                             |
|                          | 2            | 10.53          | 7.77                 | 14.29                | 14.33          | 18.84                | 17.30                | 8.77                             |
|                          | 3            | 14.29          | 11.65                | 16.33                | 18.13          | 26.81                | 20.00                | 14.04                            |
|                          | 4            | 17.29          | 13.59                | 25.51                | 20.63          | 27.54                | 22.00                | 19.47                            |
|                          | 6            | 24.06          | 21.36                | 35.71                | 25.00          | 34.78                | 36.00                | 27.19                            |
|                          | 8            | 30.08          | 26.21                | 41.84                | 33.13          | 46.38                | 42.00                | 42.11                            |
|                          | 12           | 42.86          | 38.84                | 46.94                | 48.13          | 60.87                | 52.67                | 59.65                            |
|                          | 16           | 50.28          | 51.46                | 59.18                | 58.13          | 69.57                | 62.67                | 68.42                            |
|                          | 24           | 66.92          | 62.14                | 67.35                | 77.50          | 79.71                | 71.33                | 74.56                            |
|                          | 32           | 74.44          | 68.93                | 73.47                | 80.00          | 85.51                | 78.00                | 81.58                            |
|                          | 48           | 78.95          | 80.58                | 81.63                | 88.75          | 91.30                | 88.00                | 87.72                            |
|                          | 64           | 84.96          | 84.47                | 87.76                | 93.13          | 95.65                | 93.33                | 91.23                            |

Table 4. Characteristics of the time knock down regression isodoses of the common housefly for the synergized pyrethrum dust with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid.

| Code sign of dusts tested | Standard deviation $\sigma$ | Regression coefficient $b=1/\sigma$ | Absolute effectiveness               |                                         | Relative effectiveness |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|
|                           |                             |                                     | Log median knock down time $\bar{t}$ | Median knock down time $\bar{T}$ (min.) | Median equivalent      |
| A <sub>3</sub>            | 0.59502                     | 1.68062                             | 1.17365                              | 14.916                                  | 1.00000                |
| B <sub>3</sub>            | 0.55461                     | 1.80307                             | 1.22200                              | 16.673                                  | 0.89464                |
| C <sub>3</sub>            | 0.67490                     | 1.48171                             | 1.06562                              | 11.631                                  | 1.28242                |
| A <sub>4</sub>            | 0.46700                     | 2.14135                             | 1.09754                              | 12.518                                  | 1.00000                |
| B <sub>4</sub>            | 0.52243                     | 1.91413                             | 0.94217                              | 8.753                                   | 1.43012                |
| C <sub>4</sub>            | 0.58681                     | 1.70414                             | 1.01680                              | 10.394                                  | 1.20432                |
| D <sub>4</sub>            | 0.52907                     | 1.89010                             | 1.02266                              | 10.536                                  | 1.18818                |

即ち除虫菊粉の代りに除虫菊エキスを pyrethrins 源として粉剤に混用した場合、pyrethrins に等量の結晶性樹脂を添加した場合は落下仰転共力効果を示さず、其の2～8倍量添加すれば其の効力を1.20～1.43倍に増強する。然し除虫菊粉を用いた場合より一般に其の共力度が遙かに小である。これは供試両粉剤中に於ける pyrethrins の存在形態の異なるものか或は除虫菊エキス中に含有せられる結晶性樹脂の相対的含量が除虫菊粉より少ない為 pyrethrins と結晶性樹脂の混合比率が両粉剤間に差があるによるものと想像せられる。尙此の際樹脂塩酸分解物も pyrethrins に対し落下仰転共力効果を示し、それを pyrethrins の8倍量を添加する事により其の効力が1.18倍に増強する。然し除虫菊粉を用いた前実験の場合は其の共力度が結晶性樹脂のそれより大であつたが、除虫菊エキスを用いた場合はそれと反対の結果を得ている。

Table 5. The composition of the original emulsions for the experiments of the toxicity of crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid to mosquito larva.

| Code sign of emulsions | Cryst. resine % | Decomp. product by HCl % | Pip. but. % | Pyrethrum extract % | Tween 80 % | Butyl-acetate % | Xylene % | Water % |
|------------------------|-----------------|--------------------------|-------------|---------------------|------------|-----------------|----------|---------|
| A <sub>5</sub>         | 1               | —                        | —           | —                   | 50         | 20              | 29       | —       |
| B <sub>5</sub>         | —               | 1                        | —           | —                   | 50         | 20              | 29       | —       |
| C <sub>5</sub>         | —               | —                        | 1           | —                   | 50         | 20              | 29       | —       |
| D <sub>5</sub>         | —               | —                        | —           | 1                   | 50         | 20              | 29       | —       |
| E <sub>5</sub>         | —               | —                        | —           | —                   | 50         | 20              | 29       | 1       |

Table 6. Dosage (ppm)-mortality (%) tables for piperonyl butoxide, crystalline pyrethroresine and its decomposition product emulsions to mosquito larva.

| Dilution | Dosage (ppm) | Number of insects | A <sub>5</sub> | B <sub>5</sub> | C <sub>5</sub> | D <sub>5</sub> | E <sub>5</sub> |
|----------|--------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 4000     | 250.00       | 100               | 100            | 99             | —              | —              | 100            |
| 4800     | 203.33       | 100               | 96             | 95             | 99             | —              | 98             |
| 5600     | 178.57       | 100               | 74             | 80             | 92             | —              | 90             |
| 6400     | 156.25       | 100               | 68             | 52             | 71             | —              | 53             |
| 8000     | 125.00       | 100               | 23             | 28             | 35             | —              | 16             |
| 9600     | 104.17       | 100               | 5              | 8              | 15             | —              | 2              |
| 11200    | 89.286       | 100               | —              | —              | 2              | —              | —              |
| 57600    | 17.361       | 100               | —              | —              | —              | 91             | —              |
| 76800    | 13.021       | 100               | —              | —              | —              | 70             | —              |
| 115200   | 8.6805       | 100               | —              | —              | —              | 41             | —              |
| 153600   | 6.5104       | 100               | —              | —              | —              | 15             | —              |
| 230400   | 4.3403       | 100               | —              | —              | —              | 1              | —              |

## B. アカイエカ幼虫に対する殺虫試験

(1) アカイエカ幼虫に対する除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物の毒力試験 田村<sup>(4)</sup>は先に結晶性樹脂がイエバエ成虫に対して全く毒力がない事を認め、又著者等の前実験により粉剤形態では結晶性樹脂及び其の塩酸分解物共にイエバエ成虫に対して全く落下仰転力の無い事が明かとなつた。然し両化合物が果して methylenedioxyphenyl 基を有する他の多くの化合物と同様に pyrethrins によるアカイエカの幼虫の致死に対して共力効果を有するか否かは極めて興味ある問題であるので、それを実験するに先立ち両化合物のアカイエカ幼虫に対する毒力について試験した。

乳剤の基剤としては結晶性樹脂の溶解度から醋酸ブチルとキシレンの混合液を、乳化剤としては Tween 80を使用した第5表の如き組成の原液を調製し、アカイエカ幼虫に対する殺虫試験を行ひ第6表の如き結果を得た。

第6表の結果を log-probability paper 上にプロットしそこに描かれた予備回帰線から結晶性樹脂(A<sub>5</sub>)及び其の塩酸分解物(B<sub>5</sub>)のアカイエカ幼虫に対する毒力は基礎乳剤(E<sub>5</sub>)と殆んど差が無く、両結晶性共全く毒力を有しない事が示されている。

尙 pip. but.(C<sub>5</sub>)は僅か毒力を有する事が示されているが、無論 pyrethrins (D<sub>5</sub>)に比較すれば遙かに小である。

(2) Pyrethrins に対する除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物の致死共力効果試験 pyrethrins によるアカイエカ幼虫の致死に対する除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物の共力効果を知る為第7表に示す如き組成の A<sub>6</sub>～D<sub>6</sub>, A<sub>7</sub>～D<sub>7</sub> 及び A<sub>8</sub>～C<sub>8</sub> の三系列の原乳剤を調製し、前述の方法に従ひアカイエカ幼虫に対する殺虫試験を行ひ第8表の如き結果を得た。

第8表の結果について更に精密な比較を行ふため、Bliss の probit 法により其の回帰方程式を求め、更にこれと観測値の間の適合性に関する  $\chi^2$  試験を行つ

Table 7. The composition of the original emulsions for the experiments of synergistic action of crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid with pyrethrins.

| Code sign of emulsions | Pyrethrum extract (Pyrethrins) % | Cryst. resine % | Decomp. product by HCl % | Tween 80 % | Butyl-acetate % | Xylene % |
|------------------------|----------------------------------|-----------------|--------------------------|------------|-----------------|----------|
| A <sub>6</sub>         | 1.000 (0.125)                    | 0.125           | —                        | 50.000     | 20.000          | 28.875   |
| B <sub>6</sub>         | 1.000 (0.125)                    | 0.250           | —                        | 50.000     | 20.000          | 28.750   |
| C <sub>6</sub>         | 1.000 (0.125)                    | —               | —                        | 50.000     | 20.000          | 29.000   |
| D <sub>6</sub>         | —                                | 1.000           | —                        | 50.000     | 20.000          | 29.000   |
| A <sub>7</sub>         | 1.000 (0.125)                    | 0.5000          | —                        | 50.000     | 20.000          | 28.500   |
| B <sub>7</sub>         | 1.000 (0.125)                    | 1.000           | —                        | 50.000     | 20.000          | 28.000   |
| C <sub>7</sub>         | 1.000 (0.125)                    | —               | —                        | 50.000     | 20.000          | 29.000   |
| D <sub>7</sub>         | —                                | 1.000           | —                        | 50.000     | 20.000          | 29.000   |
| A <sub>8</sub>         | 1.000 (0.125)                    | —               | 1.000                    | 50.000     | 20.000          | 28.000   |
| B <sub>8</sub>         | 1.000 (0.125)                    | —               | —                        | 50.000     | 20.000          | 29.000   |
| C <sub>8</sub>         | —                                | —               | 1.000                    | 50.000     | 20.000          | 29.000   |

Table 8. Dosage (ppm)-mortality (%) tables for pyrethrum emulsions mixed with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid to mosquito larva.

| Dilution | Dosage (ppm) | Number of insects | A <sub>6</sub> | B <sub>6</sub> | C <sub>6</sub> | D <sub>6</sub> | A <sub>7</sub> | B <sub>7</sub> | C <sub>7</sub> | D <sub>7</sub> | A <sub>8</sub> | B <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> |
|----------|--------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 4800     | 203.33       | 100               | —              | —              | —              | 100            | —              | —              | —              | 95             | —              | —              | 87             |
| 5600     | 178.57       | 100               | —              | —              | —              | 90             | —              | —              | —              | 82             | —              | —              | 57             |
| 6400     | 156.25       | 100               | —              | —              | —              | 70             | —              | —              | —              | 54             | —              | —              | 38             |
| 8000     | 125.00       | 100               | —              | —              | —              | 29             | —              | —              | —              | 11             | —              | —              | 7              |
| 9600     | 104.17       | 100               | —              | —              | —              | 5              | —              | —              | —              | 2              | —              | —              | 0              |
| 11200    | 89.286       | 100               | —              | —              | —              | 0              | —              | —              | —              | 0              | —              | —              | 0              |
| 25600    | 39.063       | 100               | —              | —              | —              | —              | —              | —              | —              | —              | 99             | 100            | —              |
| 38400    | 26.042       | 100               | 84             | 71             | 81             | —              | 75             | 74             | 82             | —              | 94             | 95             | —              |
| 51200    | 19.581       | 100               | 62             | 45             | 60             | —              | 57             | 49             | 55             | —              | 87             | 87             | —              |
| 76800    | 13.021       | 100               | 33             | 33             | 35             | —              | 26             | 17             | 24             | —              | 55             | 57             | —              |
| 102400   | 9.7656       | 100               | 13             | 9              | 14             | —              | 8              | 7              | 6              | —              | 38             | 43             | —              |
| 153600   | 6.5104       | 100               | 3              | 1              | 3              | —              | 0              | 1              | 1              | —              | 10             | 12             | —              |
| 204800   | 4.8828       | 100               | 0              | 0              | 0              | —              | 0              | 0              | 0              | —              | —              | —              | —              |

た結果を示すと第9表の通りである。

第9表の結果から乳剤薬量—死虫率関係線を描き、これに基づき各乳剤の絶対及び相対有効度を算出すれば第10表の通りである。

第10表の結果から pyrethrins によるアカイエカ幼虫に対する致死に対し除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物共に其の混合比 1:1 ~ 1:8 の範囲では全く共力効果を有しない事が示されている。イエバエの落下仰転には共力効果を有し乍らアカイエカ幼虫の致死に対しては全く共力効果を示さない化合物が存在する事は既に松原<sup>6)</sup>が報告したところであるが、此の両化合物も亦此の種の化合物群に入る事が明かとなつた。

(3) Allethrin に対する除虫菊結晶性樹脂の致死共力効果試験 前実験によつて pyrethrins によるアカイエカ幼虫の致死に対して結晶性樹脂が全く共力効果を示さない事が明かとなつたが、合成 pyrethroids の一種である allethrin に対し如何なる効果を示すかは興味ある問題であるので、第11表に示す様な組成の原乳剤を調製し、アカイエカ幼虫に対する殺虫試験を行ひ、allethrin に対する結晶性樹脂の致死共力効果を試験したところ、第12表に示す如き結果を得た。

上の結果から前と同様に其の薬量—死虫率による予備関係線を描き、それから考察すれば、allethrin によるアカイエカ幼虫の致死に対しては結晶性樹脂は全く共力効果を示さず、むしろ拮抗的に働く事が示されている。

**Table 9.** Summary of data of experiments for relation of dosage and mortality to mosquito larva in pyrethrum emulsions mixed with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid.

| Code sign of emulsion | Number or insects | Regression equation<br>$y = a + b(x - \bar{x})$ | $\chi^2$ | Degree of freedom<br>$n$ | Probability in $\chi^2$ -test<br>$Pr$ |
|-----------------------|-------------------|-------------------------------------------------|----------|--------------------------|---------------------------------------|
| A <sub>6</sub>        | 600               | $y = 4.80879 + 4.76759(x - 1.17563)$            | 0.44547  | 3                        | 0.91141                               |
| B <sub>6</sub>        | 600               | $y = 4.63781 + 4.45058(x - 1.21905)$            | 0.91405  | 3                        | 0.81833                               |
| C <sub>6</sub>        | 600               | $y = 4.80305 + 4.47399(x - 1.17761)$            | 0.83107  | 3                        | 0.83482                               |
| D <sub>6</sub>        | 600               | $y = 5.01062 + 12.07933(x - 2.14823)$           | 0.46701  | 2                        | 0.81625                               |
| A <sub>7</sub>        | 600               | $y = 4.82653 + 4.78543(x - 1.22589)$            | 0.77056  | 2                        | 0.69681                               |
| B <sub>7</sub>        | 600               | $y = 4.65604 + 5.01334(x - 1.22462)$            | 0.60010  | 3                        | 0.88073                               |
| C <sub>7</sub>        | 600               | $y = 4.75828 + 5.47595(x - 1.21270)$            | 0.81369  | 3                        | 0.83828                               |
| D <sub>7</sub>        | 600               | $y = 5.08932 + 12.82956(x - 2.19278)$           | 0.78240  | 3                        | 0.84450                               |
| A <sub>8</sub>        | 600               | $y = 5.20651 + 4.67958(x - 1.11654)$            | 1.39079  | 4                        | 0.84179                               |
| B <sub>8</sub>        | 600               | $y = 5.14612 + 4.58544(x - 1.08611)$            | 1.76623  | 3                        | 0.62591                               |
| C <sub>8</sub>        | 600               | $y = 4.97794 + 11.33705(x - 2.22457)$           | 1.30979  | 2                        | 0.53260                               |

**Table 10.** Absolute and relative toxicity of pyrethrum emulsions mixed with crystalline pyrethroresine and its decomposition product by conc. hydrochloric acid to mosquito larva.

| Code sign of emulsion | Absolute toxicity                 | Relative toxicity |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------|
|                       | Median lathal dose<br>LD-50 (ppm) | Median equivalent |
| A <sub>6</sub>        | 16.434                            | 1.01365           |
| B <sub>6</sub>        | 19.973                            | 0.83405           |
| C <sub>6</sub>        | 16.658                            | 1.00000           |
| D <sub>6</sub>        | 140.40                            | 0.11865           |
| A <sub>7</sub>        | 18.287                            | 0.98787           |
| B <sub>7</sub>        | 19.644                            | 0.91962           |
| C <sub>7</sub>        | 18.065                            | 1.00000           |
| D <sub>7</sub>        | 153.40                            | 0.11777           |
| A <sub>8</sub>        | 11.814                            | 0.95902           |
| B <sub>8</sub>        | 11.330                            | 1.00000           |
| C <sub>8</sub>        | 168.47                            | 0.06725           |

Table 11. The composition of the original emulsions for the experiments of synergistic action of crystalline pyrethroresine with allethrin.

| Cndc sine of emulsions | Allethrin tech. (Allethrin) % | Cryst. resine % | Tween80 % | Butyl-acetate % | Xylene % |
|------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------|-----------------|----------|
| A <sub>9</sub>         | 0.140 (0.125)                 | 0.250           | 50,000    | 20,000          | 29,610   |
| B <sub>9</sub>         | 0.140 (0.125)                 | 0.500           | 50,000    | 20,000          | 29,360   |
| C <sub>9</sub>         | 0.140 (0.125)                 | 1.000           | 50,000    | 20,000          | 28,860   |
| D <sub>9</sub>         | 0.140 (0.125)                 | —               | 50,000    | 20,000          | 29,860   |
| E <sub>9</sub>         | —                             | 1.000           | 50,000    | 20,000          | 29,000   |

Table 12. Dosage (ppm)-mortality (%) tables for allethrin emulsions mixed with crystalline pyrethroresine to mosquito larva.

| Dilution | Dosage (ppm) | Number of insects | A <sub>9</sub> | B <sub>9</sub> | C <sub>9</sub> | D <sub>9</sub> | E <sub>9</sub> |
|----------|--------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 4800     | 208.33       | 100               | —              | —              | —              | —              | 100            |
| 6400     | 156.25       | 100               | —              | —              | —              | —              | 71             |
| 9000     | 125.00       | 100               | —              | —              | —              | —              | 15             |
| 9600     | 104.17       | 100               | —              | —              | —              | 100            | 2              |
| 11200    | 89.286       | 100               | —              | —              | —              | —              | 0              |
| 12800    | 78.125       | 100               | 90             | 91             | 90             | 94             | 0              |
| 19200    | 52.083       | 100               | 43             | 45             | 41             | 72             | —              |
| 25600    | 39.063       | 100               | 23             | 23             | 22             | 35             | —              |
| 38400    | 26.042       | 100               | 1              | 4              | 2              | 9              | —              |
| 51200    | 19.581       | 100               | 0              | 0              | 0              | 2              | —              |
| 76800    | 13.021       | 100               | 0              | 0              | 0              | —              | —              |

## 総 括

タルクを媒剤とし除虫菊粉を配合し, pyrethrins 含量を 0.092% にした粉剤に除虫菊結晶性樹脂を pyrethrins の2~17倍量添加し, 撒粉降下装置法によりイエバエに対する落下仰転共力効果を試験したところ, 結晶性樹脂の添加により其の効力が2.3~4.1倍に増強される。此の際結晶性樹脂の添加量が4倍以上になると共力効果の増強率は小となる。又結晶性樹脂の塩酸分解物も亦 pyrethrins に対し共力効果を示し, 其の混合比1:8.7の場合の落下仰転共力度は2.37にて pip. put. のその0.25倍に相当し, 結晶性樹脂のそれは pip. but. の0.20倍に相当するのを認めた。

除虫菊粉の代りに除虫菊エキスをを使用した同様の試験では pyrethrins に其の2~8倍の結晶性樹脂並に其の8倍の塩酸分解物を添加すれば其のイエバエに対する落下仰転効果が1.2~1.4倍に増強される。然し何れの場合でも除虫菊粉を用いた場合は除虫菊エキスをを用いた場合より其の共力度は遙かに大である。

除虫菊結晶性樹脂及び其の塩酸分解物共にアカイエカ幼虫に対し全く毒力を有せず, pyrethrins に両化合物の1~8倍量を添加した乳剤のアカイエカ幼虫に対する殺虫試験では両剤共全く致死共力効果を示さず, 又結晶性樹脂は allethrin に対しても致死共力効果を示さなかつた。

上の諸結果から pyrethrins 剤が他薬剤に比類をみない速効的な落下仰転力を示す原因の一部は此の様な pyrethrins と除虫菊結晶性樹脂との共力作用に基づくものと考えられる。

本研究の一部は著者の一人松原が京都大学化学研究所武居研究室に内地研究員として留学中実施したもので御懇篤な御指導を賜った武居三吉教授並びに大野稔助教授及び生物試験に御便宜を賜った長沢純夫氏に夫々厚く感謝する。

## 文 献

- (1) 田村悌一, 青木博夫: 日本農芸化学会大会発表 昭和29年4月1日
- (2) 長沢純夫, 高野武之助: 防虫科学, 15, 46 (1940)
- (3) 松原弘道, 防虫科学, 18, 10 (1953)
- (4) 田村悌一: 未発表
- (5) 松原弘道, 防虫科学, 19, 47 (1954)

## Résumé

For the purpose of researching the synergistic action of pyrethroids with crystalline pyrethroresine (mp 199°) which was isolated by TAMURA and his co-workers from resine of pyrethrum extract, the authors prepared pyrethrum dusts containing pyrethrins 0.092%, crystalline pyrethroresine 0.2~1.6% by mixing pyrethrum powder and crystalline pyrethroresine; using talc as carrier; then ascertained their effectiveness for the knock-down of the adult of the



common housefly (*Musca domestica vicina* Macquardt) by the settling dust apparatus method. From the median knock-down time, the authors could compare the effectiveness of each dusts as crystalline pyrethroresine increased the effectiveness of pyrethrins by 2.3~4.1 times. Decomposition product of crystalline pyrethroresine by concentrated hydrochloric acid (mp 222~3°) also exhibited synergistic action with pyrethrins for knock-down of housefly; its degree of synergism being 2.37, corresponding to 0.25 time of the same of piperonyl butoxide.

In the same experiments in which pyrethrum extract being used instead of pyrethrum powder, if pyrethrins was mixed with 2~8 time of crystalline pyrethroresine and its decomposition product by concentrated hydrochloric acid, the knock-down effectiveness of pyrethrum dusts increased by 1.2~1.4 times. In general, the

degree of synergism for knock-down of dusts in which pyrethrum powder being used as pyrethrins source was found to be far greater than that of pyrethrum extract.

Crystalline pyrethroresine and its decomposition product by hydrochloric acid did not exhibit any toxicity for the larva of the common house mosquito (*Culex pipiens* L. var. *pallens* Coquillett.) and also synergistic action with pyrethrins in the mortality of mosquito larva. And, crystalline pyrethroresine did not exhibit synergistic action with allethrin in the mortality of the same.

Thus, from the results mentioned above, it should be noted that a part of cause of rapid knock-down effect of pyrethrum preparation for insects depends exclusively upon the synergistic action of crystalline pyrethroresine with pyrethrins.

---

Comparison of the Toxicity of Aldrin, Dieldrin and *p,p'*-DDT to Pupae of the Common House Mosquito, *Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett. Studies on the Biological Assay of Insecticides. XXVIII. Sumio NAGASAWA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Japan) Received Jan. 31, 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 12~15, 1955 (with English résumé, 15).

### 3. アカイエカの蛹に対するAldrin, Dieldrin および *p,p'*-DDT の毒力の比較.

殺虫剤の生物試験に関する研究. 第28報 長沢純夫(京都大学 化学研究所 武居研究室)  
30. 1. 31. 受理.

Aldrin と dieldrin のアカイエカの蛹に対する毒力を *p,p'*-DDT のそれと比較した。

#### I. 緒 言

Aldrinおよびdieldrinの諸種の昆虫に対しておこなわれた毒力の検討は、すでにおびただしい数の報文となつて発表されている。そしてこれらふたつの薬物は、きわめてつよい毒力を有し、現在広範な利用面を開拓しつつある。本篇においては、アカイエカの蛹に対する毒力を、筆者の がまええからおこなっている方法によつて、*p,p'*-DDT のそれと比較した結果をしるす。本文に入るに先立ち、実験の助力と、数値の計算に尽力せられた柴田砂田子嬢に謝意を表する次第である。

#### II. 実験材料

##### (1) 供試薬剤

ここにもちいた aldrin および dieldrin は Julius Hyman Co., Colorado, U.S.A. の Dr. Y. P. Sun

より送付された rechrystallized aldrin および dieldrin で、*p,p'*-DDT (mp. 107.5~103°) は当研究室で精製せられたものである。これらの使用に際しては、toxicant 2, xylol 12, sulphonated oil 6 の処方にしたがつて 10% の乳剤とした、xylol は沸点 137~140° の溜分のもので、sulphonated oil は減圧濃縮の方法によつて相当程度脱水精製したものである。

##### (2) 供試昆虫

高槻市内の排水溝において採集したアカイエカの幼虫の、実験室内で実験開始前約 20時間 以内に蛹化した個体をもちいた。そして供試個体を採取した後の残存幼虫はこれを廃棄し、あらたに採集したものの 20時間内に蛹化した個体だけをもちいるようにした。

#### III. 実験方法

直径 9 cm, 深さ 4 cm のシャーレに所要の濃度に稀