

preparation the following substances were isolated and identified: undecomposed Thiram, bis(dimethylthiocarbamoyl)monosulfide, sulfur, carbon disulfide and tetramethylthiourea.

3. Bis (dimethylthiocarbamoyl)monosulfide

appears to be an intermediate of the decomposition of Thiram and it is further cleaved into carbon disulfide and tetramethylthiourea.

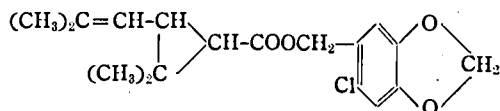
4. Under the conditions here employed, tetramethylthiourea was stable and sulimes.

**The Relative Toxicity and Knockdown Velocity to Mosquito Larvae, and Stability of Barthrin in Comparison with that of Pyrethrins, Allethrin and *p,p'*-DDT.** Hiromichi MATSUBARA (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Gifu University) Received Dec. 23, 1960. *Botyu-Kagaku*, 26, 44, 1961 (with English résumé, 50)

8. Barthrin と Pyrethrins, Allethrin 及び *p,p'*-DDT との蚊の幼虫に対する毒力ならびに効力発現速度及び安定性の比較\* 松原弘道 (岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 35. 12. 23. 受理.

Barthrin の毒力, 効力発現の速度及び安定性をアカイエカの幼虫を用いる生物試験によつて研究し, pyrethrins, allethrin 及び *p,p'*-DDT との比較を行つた. アカイエカの幼虫に対する barthrin の致死効力は極めて強力で, allethrin 及び *p,p'*-DDT より遙かに勝り pyrethrins の1.46倍に相当し 確実な殺虫作用をあらわす. また熱に対し極めて安定で50° 30日処理では全く分解を認めず, 紫外線照射によつても他のピレスロイドに比しその分解率は小であるが, 遅効性で pyrethrins の約1/84 の効力発現速度を有するに過ぎない事を認めた. なお薬剤の効力発現速度に対する簡易な測定法とその表示法を提案した.

Barthel and Alexander<sup>1)</sup> により合成された新ピレスロイド, barthrin は *dl-cis-trans*-chrysanthemic acid と 6-chloropiperonyl alcohol とのエステルで次の様な構造式を有する.



本化合物は従来の pyrethrins 或は allethrin のアルコール成分である pyrethrolone, cinerolone 或は allethrolone のような不飽和側鎖を有する methylcyclopentenolone の代りに, 構造が更に簡単で安定性も大であると考えられる piperonyl alcohol が chrysanthemic acid と結合していること, またピレスロイドに対して共力効果を有するために必要な化学構造といわれている methylenedioxyphenyl 基を化合物自体に含むこと, さらにまた殺虫性を有するハロゲン元素として塩素を piperonyl 基のベンゼン核上に有する事から, その各種昆虫に対する有効度, 安定性及び各種共力剤の共力効果は興味ある問題である. 有効度についてはイエバエについて Gersdorff 等<sup>2)</sup>, 数種昆虫について McLaughlin Gormley King Co. の technical bulletin に記載のある外報告がなく, 熱及び紫外線に対する安定度についても詳細な報告はなく, また共力剤の作用についても僅か Gersdorff 等<sup>3)</sup> の予備的試

験の報告があるのみであるので, 著者はまづ barthrin の我が国の諸昆虫に対する有効度及びその安定性を明らかにする目的で, アカイエカの幼虫を用いる生物試験によつて barthrin の有効度ならびに効力発現の遅速を pyrethrins, allethrin 及び *p,p'*-DDT のそれらと比較し, さらに熱及び紫外線に対する安定性についても同様な生物試験によつて pyrethrins 及び allethrin の場合と比較し 2, 3 の知見を得た.

また薬剤効力の発現の遅速の簡易測定法ならびに表示法を創案したのであわせて報告する. なお本研究をおわつて後 Chadwick 等<sup>3)</sup> もイエバエ等数種昆虫に対する barthrin の毒力を pyrethrins と比較し, またイエバエを用いて barthrin に対する piperonyl butoxide の共力効果を試験しているのを知つた.

実 験

I. 実験材料, 装置及び方法

1. 供試薬剤: Barthrin (6-chloropiperonyl ester of *dl-cis-trans*-chrysanthemic acid) は米国の McLaughlin Gormley King Co. から提供された bp. 184~206°C/0.7mmHg,  $n_D^{20}$  1.5378, 淡琥珀色の粘潤な液体で *d*-, *l*-, *cis*-, 及び *trans*-isomer の含量は明らかにされていないものである. Allethrin は93%品位

\* 本研究の概要は日本農芸化学会中部支部第26回例会 (1960, Oct. 1) で報告した.

のもの、pyrethrum extract は pyrethrin-I 10.89%, pyrethrin-II 9.80%, total pyrethrins 20.69% の脱色精製品, *p, p'*-DDT は mp. 108.8~109.3°C の精製品である。

2. 供試昆虫: 生物試験に使用したアカイエカ *Culex pipiens pallens* Coqui. の幼虫は岐阜市近郊で産卵後12時間以内の卵塊を授集し、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5~6日目の終齢虫である。

3. 実験装置及び方法: Barthrin の毒力と pyrethrins, allethrin 及び *p, p'*-DDT のそれとの比較はアカイエカの幼虫を用いるベトリ-皿法によつた。すなわち pyrethrins ならびに allethrin との比較の場合は純 pyrethroid 0.25%, Triton X-100 45.00% 及び xylene 53.79~54.75% を含む乳剤原液を適宜濃度に稀釈し、1シャーレ 200cc の薬液中にアカイエカ幼虫10匹宛を入れ24時間後の生死を調査した。この場合1薬液について昆虫100匹を用いた。*p, p'*-DDT との比較の場合は、xylene の毒力の影響を少なくするため原乳剤中における toxicant の比率を大とし、その組成を barthrin 或は *p, p'*-DDT 2%, Triton X-100 45%, xylene 53% とした。なお以後各薬剤の稀釈度及び薬量はすべて原乳剤に対する値で示す事とした。

Pyrethrins の最も重要な特徴の一つは速効性であることであり、新しいピレスロイドでも在来の pyrethrins の使用分野に進出するためにはこの性能を備える必要があると考えられるが、barthrin がどの程度の速効性を有するかは明らかでないのでその検討を行つた。薬剤の効力発現の速速は農業の実用上極めて重要な要素であるにもかかわらず現在簡易な測定法及び表示法が報告せられていない。この速速は無論供試昆虫の種類及び薬剤適用型式により幾分異なるものと考えられるが、著者はこの概数を求める簡便な測定法としてアカイエカの幼虫のノックダウンを用いるベトリ-皿法、また効力発現の速速の表示法として効力発現速度(仮称)なるものを提案したい。すなわち速度を求めようとする薬剤ならびに基準薬剤の、ある昆虫に対する24時間後の中央致死薬量の割合に各薬剤を或昆虫に適用した場合、致死現象と平行関係にあり、かつ測定 of 容易な昆虫の生体反応を観察し、その中央時間を基準薬剤と比較しその中央当量をもつて示すのである。具体的には供試薬剤の稀釈乳液をアカイエカの幼虫に適用しその濃度-24時間後の致死率から Bliss の probit 法により各薬剤の中央致死薬量を求め、その薬量比の濃度に調製した各乳剤原液をその薬液によつてアカイエカの幼虫が64分以内に50%以上ノックダウンするような濃度に適宜稀釈し、先に著者<sup>4)</sup>が報告したベトリ

-皿法によりアカイエカの幼虫100匹以上に対する時間-ノックダウン虫率を求め、Bliss の probit 法によつてその中央ノックダウン時間を求め、各薬剤の中央当量を算出し、適当薬剤の速度を1として他の薬剤の速度を表示する。この場合問題となるのは致死効果とノックダウン効果との関連性であるが、イエバエ成虫或はアカイエカ幼虫に薬剤を適用した場合、致死の前駆的反応としてノックダウンが必ず観察され、Gersdorff 等<sup>2)</sup>によれば *d-trans-, dl-trans-, dl-cis* 及び *dl-cis-trans-barthrin* 5種のイエバエ *Musca domestica* L. に対する24時間後の中央致死濃度  $LC_{50}$  と25分後の中央ノックダウン濃度  $DC_{50}$  との間にはほぼ平行関係が成立しその比  $LC_{50}/DC_{50}$  は何れも1.3~2.0、その平均値は1.7であるといひ、また著者等<sup>3)</sup>の研究によれば pyrethrins の薬量とアカイエカ幼虫に対する中央ノックダウン時間との間には比例の関係が成立つ、したがつて比較的短時間に容易に観察し得る生体反応すなわちノックダウン効果から、観察に長時間を要し生死の判別に困難を伴う致死の速度がほぼ類推出来るものと考えられる。なおこの場合中央致死薬量比の代りに一定時間後の中央ノックダウン薬量比を用いる事も出来る。Gersdorff 等<sup>2)</sup>の前記実験において  $LC_{50}/DC_{50}$  の値が各 barthrin isomers においては平均1.7であるのに構造が全く異り、かつ barthrin より極めて速効性の allethrin では約8であるとの結果がでているが、極めて速効性の薬剤ではこの  $DC_{50}$  の値には昆虫のノックダウンへの薬剤の毒力の外効力発現の速度が関係しているものと考えられるので両者の間にかかなりの差があらわれるのは当然であり、またわれわれの要求するのはその致死効果であるので処方基準として本実験のように24時間後の中央致死薬量比を採る方がより適当であると考えられる。Barthrin, pyrethrins 及び allethrin の効力発現速度の比較の場合に用いた原乳剤の組成は barthrin 1%(pyrethrins 1.46%, allethrin 6.25%), Triton X-100 60% 及び xylene 39% (38.54%, 33.75%) であり、*p, p'*-DDT 及び barthrin の速度の比較の場合のそれは *p, p'*-DDT の xylene に対する溶解度の関係上、barthrin 0.4% (*p, p'*-DDT 10.8%), Triton X-100 40.0% 及び xylene 49.2% とした。

Barthrin の安定度の研究を行うに必要な各ピレスロイドの定量法のうち barthrin についてはまだ報告が無いのでその濃度とアカイエカ幼虫に対する時間-ノックダウン虫率との関係を検討したところ直線関係が認められたので、barthrin の定量はすべての生物試験により行つた。また比較に用いる pyrethrins 及び allethrin のように比較的不安定で熱或は紫外線によつて僅か構造上の変化を受けても生物的活性を持たな

い類似化合物に変化するおそれのある化合物では、生物学的定量法が優れていると考えられるので、これらもすべて先に著者等<sup>5)</sup>の報告したアカイエカ幼虫に対する時間-ノックダウン虫率による生物学的定量法によつた。

Barthrin<sub>2</sub>の熱に対する安定性の実験では barthrin, pyrethrum extract 及び allethrin を純ピレスロイドとして 10mg 宛を 30cc 容の三角フラスコに採取密栓を施し 50°C の定温器中に放置し、20及び30日後に取出し、これに Triton X-100 0.25g, xylene 0.25cc を混和、水を加えて適宜濃度の乳剤とし、アカイエカ幼虫に対する時間-ノックダウン虫率を検するペトリー皿法によつて残存ピレスロイドを定量しその分解率を求めた。

また紫外線に対する安定度の実験では、径 4cm、深さ 1.5cm のペトリー皿中に薬剤を純ピレスロイドとしてのおのおの 20mg 入れ、光源として米国製 Sylvania blacklite blue 15W 紫外線蛍光灯を用い、フィルターを使用せず直接 25cm の距離で 12及び 24時間照射を行った。この際被照射物の表面温度は 30.5°C であつた。照射後各ピレスロイドを 5cc の xylene に溶解し、その 0.25cc をとりこれに Triton X-100 を 0.25g 混和、水で適宜濃度に稀釈した乳剤について前記同様のアカイエカの幼虫を用いる生物試験によつて含有ピレスロイドを定量し、紫外線による分解率を求めた。

I. 実験結果及び考察

1. Barthrin の毒力

最初に前記実験法に従い barthrin, pyrethrins 及び allethrin 乳剤のアカイエカの幼虫に対する毒力をペトリー皿法によつて検定した。各乳剤の稀釈度、濃度 (ppm) と 24時間後の致死率 (%) との関係を示すと第 1 表のようである。なお実験時の水温は 28°C であつた。

Barthrin 及び *p, p'*-DDT とについても同様に毒力の比較を行い第 2 表のような結果を得た(水温は 26.5°C)。

第 1 及び 2 表の実験結果についてさらに精密な比較を行うため、薬量をその対数に、致死率を probit に置き換え、Bliss の薬量-反応率曲線一次変換操作を施してその回帰方程式を求め、その方程式から大沢等<sup>6)</sup>の方法によつて各乳剤の絶対及び相対有効度を算出すると第 3 表のようになる。

今中央致死濃度を乳剤の有効度として考察すれば barthrin はアカイエカの幼虫に対し極めて強大な毒力をあらわし従来の諸ピレスロイドより遙かに優れた殺虫力を示す事が明らかである。その毒力は 50% 致死率レベルにおいて pyrethrins の 1.46 倍、allethrin

の 6.22 倍、*p, p'*-DDT の 26.5 倍に相当し、殺虫能率 (efficiency of lethal action) も *p, p'*-DDT はもちろん pyrethrins 及び allethrin より遙かに大である。M. G. K. 社の technical bulletin によれば予備試験でカの幼虫に対し水中で 0.025ppm のレベルで十分有効であると述べているが、著者の第 1 表の実験にお

Table 1. Dosage (ppm)-mortality (%) of barthrin, pyrethrins and allethrin emulsions to larvae of the common house mosquito. One hundred individuals were used in each emulsion.

Dilution	Dosage	Barthrin	Pyrethrins	Allethrin
12800	78.125	—	—	99
19200	52.083	—	—	86
25600	39.063	—	—	57
38400	26.042	—	—	19
51200	19.531	100	96	7
68250	14.652	100	—	—
76800	13.021	—	88	1
85350	11.716	99	—	—
102400	9.7656	98	60	0
136500	7.3260	85	—	—
153600	6.5104	—	34	—
170700	5.8582	49	—	—
204800	4.8828	33	13	—
273000	3.6630	5	—	—
307200	3.2552	—	4	—
409600	2.4414	—	1	—

Table 2. Dosage (ppm)-mortality (%) of barthrin and *p, p'*-DDT emulsions to larvae of the common house mosquito. One hundred individuals were used in each emulsion.

Dilution	Dosage	Barthrin	<i>p, p'</i> -DDT
12800	78.125	—	99
25600	39.063	—	94
51200	12.907	—	84
102400	9.7656	—	66
204800	4.8828	—	43
409600	2.4414	100	20
819200	1.2207	100	6
1638400	0.61035	100	0
2184533	0.45776	99	—
2730656	0.36621	95	—
3276800	0.30518	81	0
4369066	0.22888	50	—
5461311	0.18311	17	—
6553600	0.15259	6	—

Table 3. Absolute and relative toxicity of barthrin, pyrethrins, allethrin and *p, p'*-DDT emulsions to larvae of the common house mosquito.

Toxicant	Absolute toxicity				Relative toxicity	
	Standard deviation in susceptibility	Efficiency of lethal action	Index of median lethal dose	Median lethal dose(LD-50) (ppm)	Median equivalent	
Barthrin	0.120	8.315	0.75481	5.6860	1.00000	1.45633
Pyrethrins	0.222	4.509	0.91807	8.2808	0.68666	1.00000
Allethrin	0.166	6.039	1.54838	35.349	0.16085	0.23426
Barthrin	0.121	8.261	1.37038	0.23463	1.00000	26.4960
<i>p, p'</i> -DDT	0.486	2.057	0.79801	6.2807	0.03736	1.00000

Table 4. Time(min.)-knockdown(%) of larvae of the common house mosquito by barthrin, pyrethrins and allethrin emulsions. One hundred individuals were used in each emulsion.

Code number	I			II		
	Barthrin	Pyrethrins	Allethrin	Barthrin	Pyrethrins	Allethrin
Toxicant content in diluted emulsion (ppm)	0.044	0.064	0.272	0.056	0.082	0.350
Time (mins.)	1	0	15	4	12	13
	2	0	27	8	33	13
	3	0	33	8	53	22
	4	0	43	10	63	29
	6	0	50	11	77	45
	8	0	63	11	87	58
	12	0	79	12	94	70
	16	0	84	12	97	76
	24	0	89	13	98	84
	32	0	91	16	98	88
	48	1	92	16	99	91
	64	1	95	16	99	92
	96	1	—	19	—	—
	128	4	—	25	—	—
	192	7	—	41	—	—
256	13	—	52	—	—	
384	22	—	—	—	—	
1440	92(92)	98(98)	97(96)	100(100)	100(100)	100(99)

ける純 barthrin の致死薬量は50%致死率レベルでは 0.014ppm, 99.5%致死率レベルでは 0.029ppm でほぼこれに近い値を得ている。なお第1表における純 barthrin の50%致死率レベルでの致死薬量は 0.014ppm であるのに、第2表ではそれが0.005でその間にかなりの差が認められるが、これは実験実施期日(1960, July 23及び Sept. 5), 水温(28.0°及び 26.5°C), アカイエカ幼虫の生長度及び乳剤組成の相違に原因する変動と思われる。また Gersdorff 等<sup>2)</sup>によれば barthrin

はイエバエに対し pyrethrins の30~60%の毒力であるといい、また Chadwick 等<sup>3)</sup>によれば同様イエバエコクゾウ、コクスストモドキ類及びゴキブリに対して pyrethrins より効力が劣るということから、カの幼虫は barthrin に対し他の昆虫より特に感受性が大きいと考えられる。

2. Barthrin の効力発現速度

ピレスロイドが殺虫剤として賞用せられる理由は殺虫力の強大及び人畜無害であることの外、他に類例を

Table 5. Time(min.)-knockdown(%) of larvae of the common house mosquito by barthrin and *p,p'*-DDT emulsions. One hundred individuals were used in each emulsion.

Toxicant		Barthrin	<i>p,p'</i> -DDT
Toxicant content in diluted emulsion (ppm)		0.050	1.324
Time (min.)	1	1	0
	2	1	0
	3	2	0
	4	2	2
	6	2	3
	8	3	4
	12	8	7
	16	19	12
	24	34	20
	32	51	30
	48	75	46
	64	84	59
	1440	100(100)	77(75)

見ない速効性を備える事であるが、barthrinがどの程度の速効性を有するかは興味ある問題であるので、著者の提案した前記方法に従い、前項の実験によつて明らかとなつた各ピレスロイド及び *p,p'*-DDT の中央致死薬量の比率に混合した各乳剤原液を調製し、水で適宜濃度に稀釈し、そのアカイエカの幼虫に示す時間-ノックダウン虫率を検し第4及び5表のような結果を得た。なお24時間後のノックダウン虫率の欄のかつこ内は死虫率を示す。また実験時の水温はI、I系列共28.5~29.0°、*p,p'*-DDT の場合は24.5°であつた。

第4表のI系列及び第5表の結果について更に精密に比較を行うため、時間を対数に、ノックダウン虫率

をprobitに置き換え、おのおのの時間-ノックダウン虫率回帰線を描くと第1及び2図ようになる。

第1及び2図の各回帰線は何れも2線分に分れるが、probit 5の横軸と交わる各線分をとり、前述のような方法で各乳剤の絶対及び相対有効度を算出すれば第6表のような数値が得られる。

第6表の効力発現速度を見るに barthrin は従来の

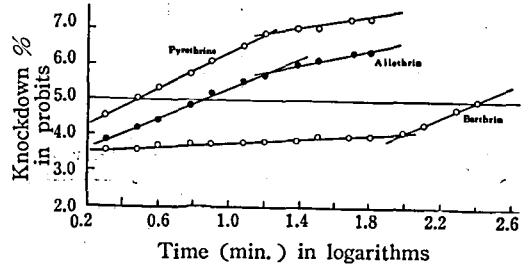


Fig. 1. Time-knockdown regression curves of barthrin, pyrethrins and allethrin emulsions applied against larvae of the common house mosquito in median lethal dose ratio.

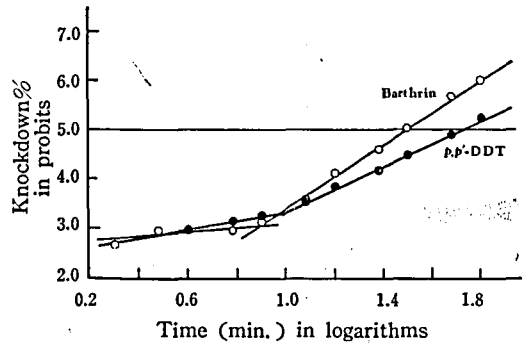


Fig. 2. Time-knockdown regression curves of barthrin and *p,p'*-DDT emulsions applied against larvae of the common house mosquito in median lethal dose ratio.

Table 6. Absolute and relative effectiveness of barthrin, pyrethrins, allethrin and *p,p'*-DDT emulsion applied against larvae of the common house mosquito in median lethal dose ratio.

Toxicant	Absolute effectiveness				Relative effectiveness	
	Standard deviation in susceptibility	Knockdown efficiency	Index of median knock-down time	Median knock-down time (min.)	Relative knockdown velocity	
Barthrin	0.446	2.241	2.38825	244.48	1.00000	0.01196
Pyrethrins	0.395	2.534	0.46605	2.9245	83.5989	1.00000
Allethrin	0.489	2.046	0.83522	6.8426	35.7298	0.42740
Barthrin	0.305	3.283	1.49220	31.060	1.00000	1.69208
<i>p,p'</i> -DDT	0.428	2.337	1.72062	52.556	0.59091	1.00000

諸ピレスロイドと異り速効性について極めて劣り、barthrin を標準とすれば pyrethrins 及び allethrin の比効力発現速度はそれぞれ83.6及び35.7、すなわち barthrin はそれぞれ pyrethrins の約1/84, allethrin の約1/36の速度のみしか有しない事となる。これは主としてアルコール成分が従来のピレスロイドと異なることに原因するものと思われるが、これは本剤の大きな欠点ではないかと考えられる。しかし従来のピレスロイドは昆虫に対する麻痺の最低薬量と致死の最低薬量との間に大きな開きがあり、薬量の少ない場合はノックダウン後よく蘇生する欠点があったが、barthrin はアカイエカの幼虫に対しては効力発現速度が極めて小ではあるが、確実な致死作用を示すという優れた点をもつことが観察された。これは piperonyl 基に置換されている塩素原子によるものと考えられる。なお barthrin は *p, p'*-DDT に比較すれば効力発現速度がその1.69倍に相当するがほぼ同じオーダーにあり、また第2図に示すようにその時間-ノックダウン虫率回帰直線の形も相似し、かつ同じくベンゼン核に置換した塩素を含むことからノックダウン現象における薬理作用に相似点があるのではないかと想像せられる。

3. Barthrin の安定性

従来のピレスロイド特に pyrethrins の特徴の一つはそれが不安定な化合物であることで、これが本剤の欠点の一つとなつている。Barthrin が従来のピレスロイドの pyrethrolone, cinerolone 或は allethrolone の代りに安定な piperonyl 基をもっている事からエステル結合は別としても、安定な化合物と想像されるが、その安定性について Gersdorff 等<sup>23</sup>がイエバエに対し本剤を1ケ年放置したのもでも新しく製造したものと同一毒力を有すると述べている以外詳細な報告がないため、熱及び紫外線に対する安定性について実験を行った。前記実験法に従い各ピレスロイドの50°、20及び30日間処理によつて分解した薬量をアカイエカの幼虫に対する時間-ノックダウン虫率を用いる生物試験によつて定量し第7表に示すような結果を得た。

Table 7. The decomposition(%) of barthrin, pyrethrins and allethrin at 50°C.

Toxicant	After 20 days	After 30 days
Barthrin	0.0	0.0
Pyrethrins	87.5	89.3
Allethrin	85.8	88.1

すなわち barthrin は加熱に対して極めて安定で、50°で30日間処理しても全く変化が認められないが、pyrethrins 及び allethrin は共に20及び30日間処理で90%近い分野を示す。Freeman<sup>22</sup>の報告によれば all-

ethrin を75°で6ヶ月間熱しても僅か2.5%分解されるのみであるという。これに反し本研究ではこれより低温かつ短時間で著しい分解が認められる。このように著しい差の生じたのは前者では恐らく大量密閉処理で、空気との接触の機会が少なく、後者では微量処理で密閉状態とはいえ比較的少量の空気と接触する事となり分解作用が著しく起つたことによるものと思われる。

紫外線12及び24時間照射による分解も前記実験法に従い実施し、分解した各ピレスロイドの量を生物試験によつて定量し第8表に示すような結果を得た。

Table 8. The decomposition(%) of barthrin, pyrethrins and allethrin on exposure to ultraviolet ray.

Toxicant	Exposure time	
	12 hours	24 hours
Barthrin	15.2	48.3
Pyrethrins	50.5	82.5
Allethrin	43.7	66.9

すなわち barthrin は紫外線照射に対してもかなり安定で、12時間照射では15.2%分解されるのみであるが、pyrethrins 及び allethrin はその約3倍量の分解を示し、24時間照射でも barthrin は48.3%分解されるに過ぎないが、他の2者は67-83%の分解を示す。この場合先に Freeman<sup>22</sup>も認めたように紫外線長時間照射によつて pyrethrins 及び allethrin においては xylene に不溶性の精細な重合物質(恐らく2量体)がかなり生成されるのを認めたが、barthrin の場合はその生成が全く認められなかつた。

このように barthrin は熱及び紫外線に対しても他のピレスロイドより遙かに安定な優れた性能を備えている事が認められた。

総 括

Barthrin の昆虫類に対する毒力ならびに効力発現の遅速を明らかにし、また熱及び紫外線に対する安定性を究明せんとし、アカイエカの幼虫に対する致死効果ならびにノックダウン効果を用いる生物試験によつて barthrin と pyrethrins, allethrin 及び *p, p'*-DDT とのアカイエカの幼虫に対する有効度及び安定性の比較を行い、また薬剂効力発現の速度に対する簡易な測定法および表示法を提案した。

アカイエカの幼虫に対する barthrin の致死効力は極めて強大で、50%致死率レベルでは pyrethrins, allethrin 及び *p, p'*-DDT のそれぞれ1.46, 6.22及び25.60倍に相当する毒力を示す。しかし効力発現速度は pyrethrins 及び allethrin より遙か小で、アカイ

エカの幼虫に対し各薬剤乳液をその薬剤の24時間後の中央致死薬量の比に適用した場合、その中央ノックダウン時間の当量をその速度の指標として効力発現速度と呼び、barthrin の速度を標準とすれば、pyrethrins, allethrin 及び *p, p'*-DDT の比効力発現速度はそれぞれ83.60, 35.73及び0.59となる。しかし barthrin は pyrethrins と異りアカイエカの幼虫に対し確実な致死作用を示すのが観察された。

Barthrin は熱安定性が大で50°で30日間処理しても全く分解しないが、pyrethrins 及び allethrin では20日間で既に90%近い分解を示す。また紫外線照射に対しても barthrin は比較的安定で15W, 距離25cm, 12時間照射で15.2%分解されるに過ぎないが、pyrethrins 及び allethrin ではそれぞれ50.5及び43.7%分解され、24時間処理では barthrin は48.3%分解されるのみであるが、pyrethrins 及び allethrin ではそれぞれ82.5及び66.9%分解される。

要するに barthrin はアカイエカの幼虫に対して遅効性という欠点はあるがその毒力は極めて大かつ確実で、また甚だ安定な優れた性能をもつ新しいピレスロイドであるという事が出来る。

本研究に当り実験に助力せられた長尾伸及び児島謙三両君、実験結果について種々論議を賜った京都大学農学部内田俊郎教授ならびに M. G. K. 社 D. Torpin 副社長、また、試料入手に御援助を賜った住友商社株式会社ならびにキング・トレーディング株式会社にそれぞれ厚く感謝する。なお本研究費の一部は吉川秀男教授を代表者とする昆虫の薬剤抵抗性に関する総合研究費によつた。

#### 文 献

- 1) Barthel, W. F. & B. H. Alexander, *J. Org. Chem.*, **23**, 1012 (1958).
- 2) Gersdorff, W. A., S. K. Freeman & P. G. Piquett, *J. Ag. Food Chem.*, **7**, 548 (1959).
- 3) Chadwick, P. R. & G. D. Glynne Jones, *Pyrethrum Post.*, **5**, 14(1960).

- 4) 松原弘道, 岐阜大農報, **6**, 124 (1956).
- 5) 松原弘道・丹羽英司・高橋徳蔵, 岐阜大農報, **11**, 116 (1959).
- 6) 大沢 済・長沢純夫, 防虫科学, **7・8・9**, 1 (1947)
- 7) Freeman, S. K., *Soap and Chem. Specialities*, **32**, 131 (1956).

#### Résumé

The relative toxicity and the velocity of knock-down effect and the stability of barthrin (6-chloropiperonyl ester of *dl-cis-trans*-chrysanthemic acid) were investigated by means of bioassay using larvae of the common house mosquito, *Culex pipiens pallens* Coqui., comparing with that of pyrethrins, allethrin and *p, p'*-DDT.

Barthrin was highly effective against mosquito larvae and its lethal effect was 1.46, 6.22 and 26.50 times as strong as that of pyrethrins, allethrin and *p, p'*-DDT respectively at the 50% mortality level. The knockdown velocity of barthrin was determined by the knockdown effect of toxicant emulsion applied to mosquito larvae in median lethal dose ratio. When the knockdown velocity of barthrin has been taken as a standard, the relative value of pyrethrins, allethrin and *p, p'*-DDT was 83.60, 35.73 and 0.59 respectively.

Barthrin was stable on heating and did not decompose at all at 50° for 30 days, but under the same condition, about 90% of pyrethrins and allethrin were already decomposed in 20 days. Barthrin was more stable on exposure of ultraviolet ray than pyrethrins and allethrin; under 12 hours irradiation, the decomposition ratio of barthrin, pyrethrins and allethrin was 15.2, 50.5 and 43.7% respectively, while for 24 hours, 48.3, 82.5 and 66.9% respectively.

昭和36年2月27日印刷 昭和36年2月28日発行

防虫科学 第26巻一I 定価 ¥150.

主幹 武居三吉 編集者 内田俊郎  
京都市左京区北白川 京都大学農学部

発行所 財団法人 防虫科学研究所  
京都市左京区吉田本町 京都大学内  
(坂付口座・京都5899)

印刷所 昭和印刷  
京都市下京区猪熊通七条下ル