

recover the attractancy shown by cheese or neutral volatile fraction. Other substances, probably alcohols and esters contained in the inactive or less active fractions may synergistically interact with the identified attractants.

The present experiments were the first case to elucidate the olfactory response of mites on the stored food products.

Summary

Attempts were made to isolate attractants for the cheese mite, *Tyrophagus putrescentiae*, from cheddar cheese, and heptan-2-one, octan-2-one, nonan-2-one and 8-nonen-2-one were identified as the active principles. These compounds did not show significant attractancy to the mite when applied individually, but a mixture of them showed a potent attractancy. Among them, 8-

nonen-2-one was newly found from cheese by the present study.

References and Notes

1. Yamamoto, I and R. Yamamoto, reported in a seminar as a part of the United States-Japan Cooperative Science Program, held 16-18 January 1968 in Honolulu.
2. Day, E. A. and L. M. Libbey, *J. Food Sci.*, 29, 583 (1964).
3. Barbier, M. and M. F. Huegel, *Bull. Soc. Chim.* 1961, 1324.
4. This investigation was supported by a grant made by the United States Department of Agriculture under PL 480, project No. ALL-MQ-3, grant No. FG-Ja-120. We thank Takasago Perfumery Co., Ltd. and Kitasato University for taking mass spectrograms.

**Insecticidal Activity of a New Synthetic Chrysanthemic Ester, 5-Propargylfurfuryl Chrysanthemate (Prothrin).** Hiroshi OGAMI, Yasutoshi YOSHIDA and Yoshio KATSUDA (Research Laboratory of Dainippon Jotyugiku Co., Ltd., Osaka), Junshi MIYAMOTO and Tadaomi KADOTA (Research Department, Pesticides Division, Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka) Received April 28, 1970. *Botyu-Kagaku*, 35, 45, 1970. (with English Summary 55)

7. 新合成ピレスロイド・プロスリンの殺虫特性 大神 弘, 吉田安俊, 勝田純郎 (大日本除虫菊株式会社中央研究所) 宮本純之, 門田忠臣 (住友化学工業株式会社農薬事業部 研究部) 45. 2. 28 受理.

新合成ピレスロイド“プロスリン”の主要衛生害虫に対する殺虫性をピレトリン, アレスリンおよびフタルスリンなどと種々の施用法により比較した。

その結果プロスリンは微量滴下法ではイエバエおよびアカイエカ成虫に対して, 他のピレスロイドの数倍の殺虫力を示した。特に蚊取線香など燻蒸剤としての効力は抜群で, アカイエカおよびイエバエ成虫に対し, 種々の試験方法でいずれもアレスリンの2~4倍の効力を示した。一方プロスリンは哺乳動物に対しては極めて低毒性であった。

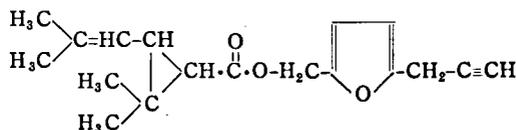
緒 言

除虫菊乾花の殺虫成分ピレトリン類は, 昆虫に対する速効性と, 広範囲の昆虫に有効で, しかも長年にわたる使用に際しても昆虫に対する抵抗性ができず, 一方温血動物に対する毒性が極めて低いことなどから安全殺虫剤として広く使用されている。

一方 LaForge<sup>1)</sup>によるアレスリンの発見を契機としてピレスロイド系殺虫成分の研究開発は活発となりフタルスリン<sup>2)</sup>, レストリン<sup>3)</sup>などのすぐれた合成ピレスロイドが創製されるにいたった。

プロスリンは勝田<sup>4)</sup>によって発見された新合成ピレスロイドで次のような構造式をもつ化合物である。

本報では主要衛生害虫に対するプロスリンの殺虫性



5-propargylfurfuryl (±)-*cis, trans*-chrysanthemate

を種々の施用法でピレトリン, アレスリンおよびフタルスリンと比較し, 同時に実用的剤型での殺虫効力の検討を行なった。

実験材料および方法

I. 供試薬剤

プロスリン: (5-propargylfurfuryl (±)-*cis, trans*-chrysanthemate) は bp. 120~122°C/0.20 mm Hg,

n<sub>50</sub> 1.5048 でベンゼン、アセトンに溶けやすく、水には溶けにくい。住友化学工業株式会社製、純度81.9%  
ピレトリン：大日本除虫菊株式会社製、純度20.3%  
(ピレトリン I. 10.8%, ピレトリン II 9.5%)。

アレスリン：住友化学工業株式会社製、純度91.0%  
フタルスリン：住友化学工業株式会社製、純度91.8%

## II. 供試昆虫

### 1) イエバエ成虫 (*Musca domestica vicina* Macquart)

高橋系イエバエ：1952年より当研究所にて幼虫期は豆腐粕魚粉、成虫期は粉ミルク混入の小麦粉糊で累代飼育中の羽化後 3~5 日目の雌成虫を用いた。

### 2) アカイエカ幼虫および成虫 (*Culex pipiens pallens* Coquillett)

大日本系アカイエカ：1962年より当研究所で幼虫期はマウス用固型飼料、成虫期は1% 砂糖水で累代飼育中の終令幼虫および羽化後 3~5 日目の未吸血雌を用いた。

### 3) チャバネゴキブリ成虫 (*Blattella germanica* Linne)

1960年よりマウス用固型飼料で累代飼育中の成虫を雌雄比 1:1 で用いた。

## III. 実験方法

### 1) 微量滴下法 (Topical application method)

供試昆虫をエーテルで軽く麻酔し、マイクロシリンジで薬剤のアセトン溶液をイエバエには 0.6  $\mu$ l, アカイエカには 0.4  $\mu$ l を胸部背板に、チャバネゴキブリには 1  $\mu$ l を腹部に処理した。イエバエ、アカイエカは1群20匹、チャバネゴキブリは1群10匹として、それぞれ4群に処理し、30分後のノックダウン虫と24時間後の致死虫を観察した。得られた各薬量の平均ノックダウン率と致死率より Bliss の Probit 変換法によって  $KD_{50}$  値と  $LD_{50}$  値を求めた。

### 2) 浸漬法 (Immersion method)

所定濃度に調製した供試薬剤のアセトン溶液を、300 ml 容腰高シャーレに蒸溜水 250 ml を入れたところへ 1 ml 加えてかくはんする。アカイエカ終令幼虫を1群約30匹として放ち、24時間経過後に死亡数を観察した。この試験を3回くり返し平均死亡率を求めた。得られた各濃度の平均死亡率から Finney の図解法によって  $LC_{50}$  値を求めた。

### 3) 油剤の効力試験

#### (i) 噴霧降下法 (Settling mist method)

殺虫剤標準効力試験法委員会の武衛の方法<sup>5)</sup>を用いた。すなわち、内径 20 cm, 高さ 43 cm のガラス製シリンダーの下部にシャッターでへだてられた外径 15 cm, 高さ 15 cm のガラスポットにイエバエ成虫20匹、

またはチャバネゴキブリ成虫10匹を入れて12メッシュのステンレス網で蓋をする。所定濃度に調製した油剤 0.5 ml をガラス製アトマイザーを用いて 20 lbs の圧力で上部より噴霧した。10秒後にシャッターを開放して降下ミストに曝露させ、時間の経過にともなうノックダウン虫を観察し、10分後にシャーレに移して24時間後の死虫率を求めた。くりかえしは4~6回とし、得られたノックダウン率から Bliss の Probit 変換法によって  $KT_{50}$  値を求めた。

#### (ii) ガラス箱法 (Glass chamber method)

60 cm 立方のガラス箱内に所定濃度に調製した油剤 0.5 ml をガラス製アトマイザーを用いて 20 lbs の圧力で前面より噴霧した。10秒後にイエバエ成虫またはアカイエカ成虫を箱内に放ち、時間の経過にともなうノックダウン虫を観察した。イエバエ成虫は20分後、アカイエカ成虫は30分後にシャーレに移して24時間後に死虫率を求めた。くりかえしは 4~6 回とし、得られたノックダウン率から Bliss の Probit 変換法によって  $KT_{50}$  値を求めた。

### 4) 蚊取線香の効力試験

#### (i) 円筒法 (Cylinder method)

殺虫剤標準効力試験法委員会の勝田らの方法<sup>6)</sup>を用いた。

すなわち、上下にガラス円板を有する内径 20 cm, 高さ 43 cm のガラスシリンダーを高さ 30 cm の台においたものを準備した。下方円板の中央にある直径 5 cm の孔から供試昆虫20匹を放った。あらかじめ1端に点火した蚊取線香を線香立てに水平にとりつけておき、それを下部からシリンダー内に入れ、1分間密閉燻蒸してとり出した。そして時間の経過にともなうノックダウン虫を観察し、20分後にシャーレに移して24時間後に死虫率を求めた。くりかえしは 4~6 回とし、得られたノックダウン率から Bliss の Probit 変換法によって  $KT_{50}$  値を求めた。

#### (ii) 通気装置法 (Open cylinder apparatus method)

殺虫剤標準効力試験法委員会の勝田らの方法<sup>7)</sup>を用いた。

すなわち、装置は内径 20 cm, 高さ 43 cm のガラスシリンダーを2段に重ね、12メッシュのステンレス網を上下にして内径 20 cm, 高さ 20 cm のガラスシリンダーを3段目とし、更に同一のシリンダーを4段目として積み重ねた。この4段重ねのシリンダーを中央に径 5 cm の孔のある円板にのせて支持台上においた。

実験は蚊取線香または電気蚊取器を最下部円板の中央に配置して、蚊取線香は1端点火、電気蚊取器の場合は通電した後、3段目のシリンダーに供試昆虫を20匹放つ。そして時間の経過にともなうノックダウン虫

を観察し、20分後にシャーレに移して24時間後に死虫率を求めた。くりかえしは3~6回とし、得られたノックダウン率から Bliss の Probit 変換法によって  $KT_{50}$  値を求めた。

#### (iii) ガラス箱法 (Glass chamber method)

60cm 立方のガラス箱に供試昆虫30匹を放ち、両端に点火した蚊取線香を床面中央に置いて8分間燻蒸させ取り出した。そして時間の経過にともなうノックダウン虫を観察し、30分後にシャーレに移して24時間後に死虫率を求めた。くり返しは3~5回とし、得られたノックダウン率から Bliss の Probit 変換法によって  $KT_{50}$  値を求めた。

#### (iv) ピート・グラディ法 (Peet-Grady method)

米国 CSMA の標準ピート・グラディ装置<sup>8)</sup>を用いた。

すなわち、6フィート立方のピート・グラディ装置の2カ所の観察窓の正面5cmに12メッシュのステンレス網で作った25cm立方のかごをつるし、その中にアカイエカ成虫50匹、イエバエ成虫25匹を一緒に放った。蚊取線香は1端に点火して、電気蚊取器は通電して、それぞれ床面中央に置き、実験終了まで連続燻蒸した。そして一定時間ごとにノックダウン虫を観察し、63分後にシャーレに移して24時間後に死虫率を求めた。ノックダウン率は2かごを合計し、更に2~3回くりかえした。得られたノックダウン率から Finney の図解法によって  $KT_{50}$  値を算出した。

#### (v) 8帖部屋での試験法 (Ordinary room method)

長辺3.6m、短辺3m、高さ2.3m (容積24.84m<sup>3</sup>) の実用部屋の4隅に12メッシュのステンレス網かごを床より1.3mの高さにつりさげ、その中にアカイエカ成虫50匹とイエバエ成虫25匹をいっしょに放つ。蚊取線香は1端に点火し、4隅のかごから等距離の床において実験終了まで連続燻蒸した。そして一定時間ごとにノックダウン虫を観察し、180分後にポットに移して24時間後に死虫率を求めた。ノックダウン率は4かごを合計して求め、得られたノックダウン率から作図によって  $KT_{50}$  値を求めた。

なお実験中は部屋内を無風状態に保った。

電気蚊取器の場合も全く同様に行なった。

以上の各実験は4)の(v)を除いて、いずれも温度26±1°C 関係湿度60±5%の環境条件下で行なった。

### IV. 哺乳動物に対する急性毒性試験

マウスおよびラットに対する急性毒性試験は次の方法で行なった。

#### 1) 実験動物

dd-N 系マウス (体重20g前後) および Wister 系ラット (体重200g前後) の雄および雌を使用した。動物は飼料 (CE-2 日本クレア) および水を自由に摂

取せしめ、室温24±2°C、湿度50~70%の環境下に十分順応したのを選んで実験した。

#### 2) 薬物の調製

マウス：プロスリン10gにキシレン1.0ml、乳化剤 (Sorpul 2001) 0.5gを加え、これに蒸留水を加えて2.0mlとして原液とした。この原液0.1ml中にはプロスリン50mgを含有する。各投与液はこの原液を蒸留水にて希釈して調製した。

ラット：プロスリン4gにキシレン4ml、乳化剤 (Sorpul 2001) 1gを加え、蒸留水にて20mlとして使用した。この原液1ml中にはプロスリン200mgを含有する。

#### 3) 投与方法

##### (i) 経口および皮下投与

マウスは体重10g当り0.1ml、ラットでは体重100g当り1ml宛、経口投与では金属製ゾンデにより経口的に胃内に直接注入し、皮下投与は背部ほぼ中央部に皮下注射した。なおマウスの50mg/0.1ml (5000mg/kgに相当) 以上の投与量では前記原液を、またラットでは大量投与においてプロスリンをそのまま希釈することなく、それぞれ必要に応じて液量を増して投与した。

##### (ii) 皮膚塗布

動物の背部ほぼ中央部の毛を皮膚を傷つけないように注意して刈りとり、マウス1.0cm×1.5cm、ラット3cm×5cmを塗布面とした。プロスリンは希釈することなく、マウス体重10g当り0.01g、ラットでは体重100g当り0.025g塗布し、必要に応じてくりかえし塗布した。塗布後2時間経過後、塗布部分をセロファンでおおい、接着剤にて周囲の毛と固着し、動物がなめることによる経口的な影響を防止した。

#### 4) 観察期間および $LD_{50}$ 値の計算

薬物投与または塗布後の観察は経口投与10日、皮下および皮膚塗布のときは20日間行ない、その間の中毒症状を観察記録した。 $LD_{50}$ 値は実験期間中のそれぞれの投与量における死亡率から Litchfield & Wilcoxon の方法<sup>9)</sup>により計算した。

### V. 魚類に対する毒性試験

コイ魚に対する魚毒性試験は次の方法で行なった。

#### 1) 実験魚

市販の当オコイをチオ硫酸ナトリウムで塩素分解した水道水に2週間馴化させてから用いた。

平均体長 5.5cm 平均体重 2.17g

#### 2) 実験方法

直径30cm、高さ30cmのガラス水槽 (容量21.2l) に Doudoroff の濃度レベルにもとずいて調製した希釈液を15l入れた。1水槽当り10尾放ち48時間後の生死を観察記録し、TLmを求めた。

実験中の水温は 26~27°C に保った。

なお、生物試験および魚毒試験は大日本除虫菊株式会社中央研究所、毒性試験は住友化学工業株式会社研究所でそれぞれ担当した

### 実験結果および考察

1. イエバエ, アカイエカ, チャバネゴキブリ成虫に対するノックダウンおよび致死効力。

プロスリンの主な衛生害虫に対する基本的効力をするため、イエバエ成虫, アカイエカ成虫およびチャバネゴキブリ成虫に対して微量滴下法を行ない, その結果を第1表にまとめた。プロスリンはイエバエ成虫に対してアレスリンの8.52倍のノックダウン効力, 7.15倍の致死効力を持ち, ピレトリン, フタルスリンと比

べても 1.8~2.8 倍の効力を示した。

アカイエカ成虫についてもほぼ同様の結果を得, ノックダウン, 致死効力とも供試薬剤のいずれよりもすぐれていた。しかしチャバネゴキブリ成虫に対しては,

Table 2. Insecticidal activity of Prothrin and other Pyrethroids against mosquito larvae by immersion method.

Pyrethroids	LC <sub>50</sub> (after 24 hrs.) ppm	Relative effectiveness
Prothrin	0.021	9.52
Allethrin	0.200	1.00
Phthalthrin	0.135	1.60
Pyrethrin	0.073	2.74

Table 1. Insecticidal activity of Prothrin and other Pyrethroids against houseflies, mosquitoes and german cockroaches by topical application method.

Insects	Pyrethroids	KD <sub>50</sub> (after 30 min.)		LD <sub>50</sub> (after 24 hrs.)	
		μg/Insect	Relative effectiveness	μg/Insect	Relative effectiveness
Houseflies	Prothrin	0.057	8.52	0.165	7.15
	Allethrin	0.486	1.00	1.180	1.00
	Phthalthrin	0.133	3.65	0.302	3.91
	Pyrethrin	0.135	3.55	0.456	2.59
Mosquitoes	Prothrin	0.022	3.32	0.033	3.88
	Allethrin	0.073	1.00	0.128	1.00
	Phthalthrin	0.208	0.35	0.212	0.60
	Pyrethrin	0.040	1.82	0.050	2.56
German cockroaches	Prothrin	—	—	12.56	0.34
	Allethrin	—	—	4.28	1.00
	Phthalthrin	—	—	3.33	1.28
	Pyethrin	—	—	0.61	7.02

Table 3. Insecticidal activity of Prothrin and other Pyrethroids against houseflies and german cockroaches by settling mist method.

Insects	Oil preparation		Second	KT <sub>50</sub> Relative effectiveness	Mortality after 24 hrs. (%)
	Pyrethroids	Conc. %			
Houseflies	Prothrin	0.05	396	1.05	51.7
	Allethrin	0.05	417	1.00	5.3
	Phthalthrin	0.05	232	1.79	10.0
	Prothrin	0.1	222	1.06	70.0
	Allethrin	0.1	236	1.00	13.8
	Phthalthrin	0.1	149	1.58	21.3
German cockroaches	Prothrin	0.4	377	0.99	10.0
	Allethrin	0.4	372	1.00	0
	Phthalthrin	0.4	224	1.66	0

アレスリンの約1/2の効果しか得られなかった。

2. ピレスロイドのアカイエカ幼虫に対する効力。

アカイエカ幼虫に対する浸漬法の結果を第2表に示したが、プロスリンの効力は非常に高くアレスリンの約10倍に達し、供試薬剤のいずれよりもすぐれていた。

3. イエバエ、アカイエカおよびチャバネゴキブリ成虫に対する油剤噴霧によるノックダウンおよび致死効力。

油剤の効果を噴霧降下法とガラス箱法について検討し、その結果を第3表、第4表に示した。いずれの方法でもプロスリン油剤のノックダウン効力はイエバエ、チャバネゴキブリに対してアレスリン油剤とほぼ同等、アカイエカにはアレスリン油剤の約1.5倍の効力を示した。

プロスリンの致死効力は3薬剤中最もすぐれているが、チャバネゴキブリに対する致死効力はいずれの薬剤も低かった。

4. プロスリンに対する共力剤の効果

プロスリンにピレスロイド殺虫剤の共力剤として知られている6種の化合物を添加してその増強効果を検討した。

プロスリン0.1%油剤に各種の共力剤を5倍量添加してイエバエに対する効果をガラス箱法によってしらべた。

第5表に示す如くピペロニール・ブトキサイドおよびS-421の加用はノックダウン効力に共力効果が認められたが、他の4種の化合物はプロスリンのノックダウンに共力効果を示さなかった。致死効果に対しては

Table 4. Insecticidal activity of Prothrin and other Pyrethroids against houseflies and mosquitoes by glass chamber method.

Insects	Oil preparation		Second	KT <sub>50</sub> Relative effectiveness	Mortality after 24 hrs. (%)
	Pyrethroids	Conc. %			
Houseflies	Prothrin	0.1	310	1.32	57.5
	Allethrin	0.1	410	1.00	3.3
	Phthalthrin	0.1	174	2.35	18.9
	Prothrin	0.2	201	1.20	85.1
	Allethrin	0.2	242	1.00	19.1
	Phthalthrin	0.2	110	2.20	30.3
Mosquitoes	Prothrin	0.1	713	1.52	78.1
	Allethrin	0.1	1085	1.00	32.7
	Phthalthrin	0.1	507	2.14	29.2
	Prothrin	0.2	482	1.56	97.6
	Allethrin	0.2	753	1.00	33.3
	Phthalthrin	0.2	377	2.00	36.7

Table 5. Effect of synergists in oil based spray against houseflies by glass chamber method.

Pyrethroids Conc. (%)	Synergist Conc. (%)		Second	KT <sub>50</sub> Relative effectiveness*	Mortality after 24 hrs. (%)
Prothrin	0.1	—	312	1.00	49.6
	0.1	P. butoxide 0.5	261	1.20	100.0
	0.1	S-421 0.5	251	1.24	98.9
	0.1	MGK-264 0.5	301	1.04	83.0
	0.1	Sulfoxide 0.5	292	1.07	100.0
	0.1	N. pro. I 0.5	313	1.00	95.4
	0.1	Safroxan 0.5	306	1.02	100.0
	Phthalthrin	0.1	—	165	1.00
0.1		P. butoxide 0.5	144	1.15	86.4
0.1		S-421 0.5	129	1.28	69.4

\* Factor of synergism

いずれの化合物もプロスリンに対して共力効果を示した。

5. アカイエカ成虫に対する蚊取線香の円筒法による効力。

プロスリンの燻蒸剤としてのノックダウン効力をするため、5段階の濃度のプロスリン線香を常法によってつくり、アカイエカに対する効力を円筒法でアレスリン線香と比較した。その結果は第6表および第1図に示す如く、プロスリンの各濃度の  $KT_{50}$  値はいずれもアレスリンの約半分の値を示し、同濃度の線香でそ

れぞれ約2倍のノックダウン効力が認められた。

また、第1図からわかる如く、種々の濃度のアレスリン線香の効力に対応するプロスリン線香の濃度を求

Table 6. Insecticidal activity of various concentration of pyrethroids in mosquito coils against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by cylinder method.

Conc. in Coils (%)	$KT_{50}$ (Second)	
	Prothrin	Allethrin
0.1	502	—
0.2	407	—
0.3	337	662
0.45	273	569
0.6	230	497
0.75	—	459
0.9	—	425

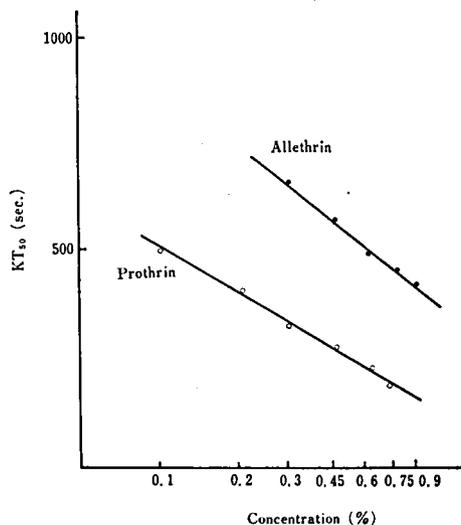


Fig. 1. Concentration- $KT_{50}$  line of mosquito coils containing pyrethroids against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by cylinder method.

Table 7. Insecticidal activity of mosquito coils containing pyrethroids against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by various test methods.

Method	0.6% Allethrin coil		0.6% Prothrin coil		
	$KT_{50}$ (min)	Mortality after 24 hrs. (%)	$KT_{50}$ (min)	Relative effectiveness $\frac{All. KT_{50}}{Pro. KT_{50}}$	Mortality after 24 hrs. (%)
Cylinder	9.5	18.8	4.3	2.21	90.0
Open cylinder	9.0	7.5	4.6	1.96	86.3
Glass chamber	12.7	12.0	6.5	1.96	92.3
Peet-Grady	64.0	2.0	20.3	3.15	78.0
Ordinary room	136.0	0.0	32.5	4.18	62.5

Table 8. Insecticidal activity of mosquito coils containing pyrethroids against houseflies (Takatsuki strain) by various test methods.

Method	0.6% Allethrin coil		0.6% Prothrin coil		
	$KT_{50}$ (min)	Mortality after 24 hrs. (%)	$KT_{50}$ (min)	Relative effectiveness $\frac{All. KT_{50}}{Pro. KT_{50}}$	Mortality after 24 hrs. (%)
Cylinder	8.9	18.8	5.5	1.62	100.0
Glass chamber	19.7	6.7	10.0	1.97	100.0
Peet-Grady	125.0	0	35.5	3.52	72.0
Ordinary room	—	0	53.1	—	52.0

めると、プロスリン線香はアレスリン線香にくらべて非常に低い濃度で同程度のノックダウン効果を得ることが出来る。

6. アカイエカおよびイエバエ成虫に対する蚊取線香の実用試験

プロスリンは燻蒸剤として特にすぐれた効力を発揮することが明らかとなったが、燻蒸剤は他の剤型と異なり使用にあたって必ず燻煙という苛酷な条件をとまうと共に、有効成分の揮散および空中への拡散など物理的因子をとまうため、実際の使用に近い条件での実験が必要となる。このため種々の試験方法でプロスリン線香の効力をしらべ第7および第8表に示した。

アカイエカに対してプロスリン線香はアレスリン線香に対し円筒法で2.21倍、ピートグラディ法では3.15倍、更に実用的な部屋（和室8帖間に相当する 24.84

m<sup>3</sup>の部屋）では4.18倍のノックダウン効力を示し、実験装置が大きくなるにしたがってアレスリン線香とのKT<sub>50</sub>値の相対有効比は大きくなった。この傾向はイエバエ成虫に対するノックダウン効力についても第8表に示す如く、ほぼ同様な結果であった。これはプロスリンとアレスリンの蒸気圧、分子の大きさなど、物理的性質の差によるものでプロスリンは加熱蒸散に特に適しているといえる。

一方、致死効力はアカイエカには勿論のことイエバエに対してもすぐれた効力を示し、ハエ取線香の可能性も十分あるものと思う。

第2図はアカイエカを用いた4つの試験方法によるプロスリン線香とアレスリン線香の濃度-KT<sub>50</sub>値の関係を示した図である。

0.6% および 0.9% アレスリン線香とほぼ同等の

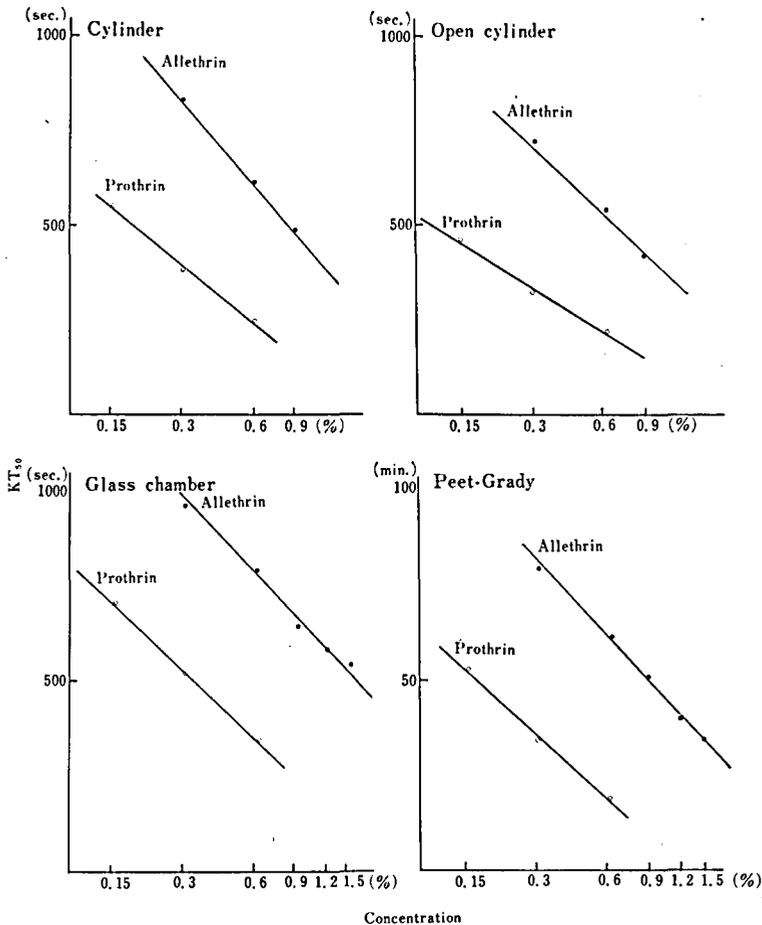


Fig. 2. Concentration-KT<sub>50</sub> line of mosquito coils containing pyrethroids against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by various test methods.

Table 9. Effect of mosquito coils containing various concentrations of pyrethroids against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by cylinder method.

Conc. (%) Pyrethroids		Second	KT <sub>50</sub> Relative effectiveness	Mortality after 24 hrs. (%)
Prothrin	Allethrin			
0.60	—	213	3.41	93.8
0.48	0.12	263	2.76	89.5
0.36	0.24	279	2.61	83.0
0.24	0.36	334	2.18	70.3
0.12	0.48	419	1.74	56.6
0.06	0.54	555	1.31	48.0
0.03	0.57	620	1.17	30.3
—	0.60	727	1.00	17.8

KT<sub>50</sub> 値を得るに必要な プロスリン線香の濃度をそれぞれ求め比較すると、何れの方法でもプロスリン線香はアレスリン線香よりもかなり低濃度で同程度の効力が得られることがわかる。

7. アカイエカ成虫に対するプロスリン・アレスリン混合蚊取線香の効力。

プロスリンとアレスリンの混合蚊取線香の効力をディッピング線香で円筒法により試験し、第9表の結果を得た。また、Horsfall の交互検定法<sup>10)</sup> による作図を第3図に示した。

特異な効力を示す比率は見出せなかったが、第3図の実線 (KT<sub>50</sub> 値) は下に、点線 (致死率) は上に山型の Mode を示し、両薬剤の混合は興味ある問題で、更に検討を加える必要がある。

8. アカイエカおよびイエバエ成虫に対する電気蚊取器方式の効力。

電気加熱方式による殺虫効果を通気装置法およびビートグラディ法で試験した。その結果は第10, 11, 12表に示す如く、アカイエカ成虫に対して薬量の如何にかかわらずノックダウン効力はアレスリンの 2.3~2.8 倍、致死効力もアレスリンにくらべてはるかにすぐれ 90%以上を記録した。イエバエ成虫についてはアレ

スリンはノックダウン、致死効力とも、ほとんど期待できないのに対して、プロスリンはイエバエに対しても

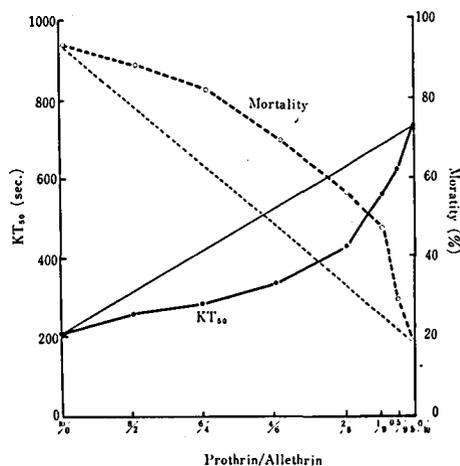


Fig. 3. Joint action of between Prothrin and Allethrin contained in mosquito coils against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by cylinder method.

Table 10. Insecticidal activity of pyrethroids by using an electric mosquito killer against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) by open cylinder method.

Pyrethroids	Dosage mg/mat	Knock down (%)						KT <sub>50</sub> second	Mortality after 24 hrs. (%)
		2'.06"	3'.20"	5'.16"	8'.21"	13'.14"	20'.00"		
Prothrin	10	3.6	27.4	73.8	88.1	100	100	267	90.5
	50	3.7	38.3	82.7	100	100	100	228	100
	100	9.8	63.4	92.7	100	100	100	192	100
Allethrin	10	0	1.5	9.2	24.6	53.8	92.3	688	0
	50	0	2.5	12.6	36.7	70.9	96.2	550	6.3
	100	4.5	9.1	27.3	59.1	90.9	97.7	436	17.1

Table 11. Effectiveness of pyrethroids by using an electric mosquito killer against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) in the Peet-Grady chamber.

Pyrethroids	Dosage mg/mat	Knock down (%)									KT <sub>50</sub> minute	Mortality after 24 hrs. (%)
		10'	13'	16'	20'	25'	32'	40'	50'	63'		
Prothrin	50	0	0	7.0	22.0	49.0	72.0	80.0	87.0	93.0	27.4	97.4
	100	7.0	16.0	46.0	68.0	78.0	89.0	97.0	98.0	100	17.1	100
Allethrin	50	0	0	0	0	0	3.0	11.0	22.0	43.0	68.1	5.0
	100	0	0	0	3.0	7.0	16.0	31.0	52.0	75.0	48.0	18.0

Table 12. Effectiveness of pyrethroids by using an electric mosquito killer against houseflies in the Peet-Grady chamber.

Pyrethroids	Dosage mg/mat	Knock down (%)									KT <sub>50</sub> minute	Mortality after 24 hrs. (%)
		16'	20'	25'	32'	40'	50'	63'	80'	100'		
Prothrin	50	0	0	8.0	26.0	36.0	70.0	90.0	96.0	99.0	42.1	10.0
	100	4.0	26.0	44.0	66.0	86.0	92.0	100	100	100	28.8	34.0
Allethrin	50	0	0	0	0	0	0	0	2.0	2.0	—	0
	100	0	0	0	0	0	0	2.0	10.0	18.0	—	0

Table 13. Effectiveness of pyrethroids by using an electric mosquito killer against *Culex pipiens pallens* (Dainippon strain) and houseflies in an ordinary room.

Insects	Pyrethroids	Dosage mg/mat	Knock down (%)						KT <sub>50</sub> minute	Mortality after 24 hrs. (%)
			30'	60'	90'	120'	150'	180'		
<i>Culex pipiens pallens</i>	Prothrin	100	6.5	48.5	77.5	91.3	100	100	61.4	66.4
	Allethrin	100	0	1.0	9.0	18.0	28.0	44.0	200	0
house fly	Prothrin	100	0	18.0	35.0	42.0	60.0	81.0	123.5	27.0
	Allethrin	100	0	0	0	0	1.0	3.0	—	0

十分効果を発揮した。またプロスリンの電気蚊取り器の実用的効果も合わせて検討し、第13表に示したが、蚊取り線香と同様に非常に実用価値の高いことがわかった。

9. 哺乳動物に対する急性毒性

プロスリンの急性毒性をマウスおよびラットについて実験した。その結果を一括して第14表に示した。

プロスリンの中毒症状はマウスの経口および皮下投与において全身のしんせん、四肢または全身性の運動失調を、ラットでは経口投与時のみに軽度のしんせん、下痢、鼻血、血涙等が認められた。皮下投与時特にラ

ットにおいて著明に認められた肉芽組織の形成は、生体の異物に対する防禦反応としての健常組織からの隔離のためのものであり、油性物質の投与によってしばしば認められる現象である。

このようにプロスリンは経口投与時、油性物質の多くが排泄され、皮下注射では長期間局所に貯留し、ついには肉芽組織により被包され、吸収されることなくその多くが処理されていることがうかがわれる。

一方プロスリンを動物の皮膚に塗布したとき、マウス、ラットとも 5g/kg の塗布にて中毒症状の発現をみとめなかった。この投与量においては皮下投与時の毒性値からみても症状の発現に至らないのは当然と考えられるが、それ以上の塗布は実験上困難であったので行なわなかった。その塗布面には軽度の硬化、表皮の脱落などの変化がみられたが著明なものではなく、紅斑、充血などの刺激作用は認められなかった。

種属相互間の感受性の差はマウスの方がラットより感受性高く、また性別による差は LD<sub>50</sub> 値では大差は

Table 14. Toxicity of Prothrin to mammals. (LD<sub>50</sub> mg/kg)

Method	Mice		Rats	
	Male	Female	Male	Female
Oral	5900	5000	ab.10000	ab.10000
Subcutaneous	6200	5500	>10000	>10000
Dermal	>5000	>5000	>5000	>5000

Table 15. Toxicity of Prothrin and other pyrethroids to *Cyprinus carpio* Linné.

Pyrethroids	% Mortality at indicated concentration (ppm)											TLm after 48 hrs. (ppm)
	0.018	0.024	0.032	0.056	0.075	0.1	0.18	0.32	0.49	0.75	1.0	
Prothrin	—	—	—	—	—	—	0	20	50	90	100	0.46
Allethrin	—	—	—	—	0	20	50	70	70	90	100	0.21
Pyrethrin	0	10	30	70	100	—	—	—	—	—	—	0.044

ないが、中毒症状、死亡率などからみて雌性にやや感受性の高い傾向が見受けられた。

ピレスロイド系化合物の毒性については高木<sup>11)</sup>、岩田<sup>12)</sup>などがアレスリン、フタルスリン、レストリンなどについて報告しているが、これらの毒性とプロスリンの毒性を比較したとき、プロスリンはこの系統の殺虫剤で非常に毒性の弱いものに属するものと考えられる。

#### 10. 魚類に対する毒性

##### プロスリンのコイ魚に対する毒性試験

その結果を第15表に示す。プロスリンの毒性はアレスリンの半分、ピレトリンの $\frac{1}{3}$ で3薬剤のうちでは一番低毒性であった。

#### ま と め

新合成ピレスロイド・プロスリンの殺虫特性をピレトリン、アレスリンおよびフタルスリンを対照薬剤にして、イエバエ、アカイエカ、チャバネゴキブリに対し各種製剤について試験した。同時に哺乳動物に対する急性毒性試験および魚類に対する毒性試験も合わせて行なった。

1. プロスリンはイエバエおよびアカイエカ成虫に対する微量滴下法でノックダウン、致死効力とも供試薬剤中最もすぐれた効力を示した。

2. プロスリン油剤のイエバエおよびアカイエカに対するノックダウン効力はアレスリンと同等もしくはそれ以上であったが、フタルスリンには劣った。致死効力は供試薬剤のなかで最もすぐれていた。またプロスリンに共力剤加用の効果は油剤のノックダウン効力でピペロニール・ブトキサイドとS-421に認められたが、致死効力の増強には6種の共力剤はいずれも効果が認められた。

3. プロスリンは加熱燻蒸剤に特に有効で、プロスリン蚊取線香のアカイエカに対する効力は種々の試験法でいずれもすぐれた効力を示した。プロスリン線香は同濃度のアレスリン線香の2~4倍のノックダウン効果を示した。またプロスリン線香は非常に低濃度でアレスリン線香と同等の効力を得ることができ、致死効力も極めて高かった。イエバエに対してもすぐれた効力が認められたことなどから、蚊取線香としての効

力はいままでに報告されたピレスロイドのなかでは最もすぐれている。

4. プロスリンを電気蚊取方式に適用した効力は蚊取線香の場合と同様にアカイエカ、イエバエ双方に極めてすぐれた効力を示した。

5. 哺乳動物に対する毒性はアレスリン、フタルスリン、レストリンなどのピレスロイド系殺虫剤の毒性と比較しても非常に毒性の弱い部類に属するものである。

#### 引用文献

- 1) LaForge, F. B., S. B. Soloway: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 186 (1947).
- 2) Kato, T., K. Ueda, K. Fujimoto: *Agr. Biol. Chem.* 28, 914 (1964).
- 3) Elliott, M., A. W. Farnham, N. F. Janes, P. H. Needham, B. C. Pearson: *Nature* 213, 493 (1967).
- 4) Katsuda, Y., T. Chikamoto, H. Ogami, H. Hirobe, T. Kunishige: *Agr. Biol. Chem.* 33, 1361 (1969).
- 5) Buei, K.: *Contributions to the Study of the Laboratory Test Methods of Insecticides* 23 (1969).
- 6) Katsuda, Y., H. Ogami: *Contributions to the Study of the Laboratory Test Methods of Insecticides* 33 (1969).
- 7) Katsuda, Y., H. Ogami: *Contributions to the Study of the Laboratory Test Methods of Insecticides* 34 (1969).
- 8) Peet-Grady Method: *Soap and Chemical Specialties*, Blue Book 233 (1965).
- 9) J. T. Litchfield, F. Wilcoxon: *J. Pharmacol. & Exp. Therap.* 96, 99 (1949).
- 10) Horsfall, J. G.: *Fungicides and their Action*. Chronica Botanica Co. (1945).
- 11) 高木博司, 三須良実: ピレスロイド系殺虫剤フタルスリンの一般薬理作用について, 未発表.
- 12) 岩田平太郎, 山本 格, 仮家公夫: 応用薬理, 3 (4), 325 (1969).

## Summary

Insecticidal activity of a new pyrethroid "Prothrin" (5-propargylfurfuryl chrysanthemate) was compared with that of Pyrethrins, Allethrin and Phthalthrin against house flies, mosquitoes and german cockroaches. Prothrin showed the most superior activity against house flies and mosquitoes when topically applied. In oil base, Prothrin was effective almost the same degree as Allethrin or more than it when compared in

knock-down, and was more effective in mortality. When Prothrin was applied in a mosquito coil and an electric vaporizer, it showed 2 to 4 times more effective than Allethrin against house flies and mosquitoes. This fact revealed that Prothrin has a character of higher vaporizing activity than Allethrin.

Prothrin showed the lowest toxicity to mammals among pyrethroids tested: oral LD<sub>50</sub> 5,900mg/kg for mice.

## 抄 録

## ロテノンの光増感作用

Enhancement of Photoalteration of Cyclodiene Insecticide Chemical Residues by Rotenone. G. W. Ivie, J. E. Casida, *Science* 167 1620 (1970)

殺虫剤は害虫防除に必要な期間だけ作用する表面にあり、その後は少なくなるか、なくなることが理想的である。殺虫剤で処理したところへ光増感作用をもつ化合物を加え、殺虫剤の残留物を消散させるという考えのもとで、著者らは一連の光増感剤の検索を行なっている。

新鮮葉の10万分の1に相当する重さの<sup>14</sup>C-dieldrinおよび光増感剤を50 μlのメタノールに溶かし、豆の葉に塗付する。1時間日光にさらした後葉をエーテルで洗い、洗液をTLC、ラジオオートグラフィー、液体シンチレーションカウンターなどで分析した。

既知の16種の光増感剤、およびこれらと類似の構造をもつ29種の殺虫剤のうちでロテノンがdieldrinをその異性化合物であるphotodieldrinに変換させるのに最も有効であり、dieldrinからphotodieldrinを合成する時に用いられるbenzophenoneの約100倍の力があった。ついで28種のロテノイドについてその構造と光増感作用との関連についても調べた。しかし、photodieldrinの毒性はdieldrinと同じかそれ以上であり、揮発性も低いためdieldrin以上に葉に残り、そのためロテノンによるdieldrinの異性化は毒性のある残渣をふやした結果となった。

他の塩素系農薬についてもその光化学変換が調べられた。ロテノンはaldrin, isodrin, endrin, heptachlor, heptachlor epoxideなどを異性化させるがDDT, DDD, lindane, endosulfanにはほとんど異性化の効果をもたない。また、ロテノンは高濃度(供試薬剤の10倍濃度)では数種のmethylcarbamateおよびphosphorothionate系の農薬, piperonyl butoxide

を光分解させる。ロテノン自身も光には不安定なので、長時間の光照射が必要な時には光増感作用は低くても安定な化合物が使われねばならない。(高行植)

## 飢餓状態におけるゴキブリの性および食餌刺激

Effect of Starvation on the Responses of Male American Cockroaches to Sex and Food Stimuli. R. McGluskey, C. G. Wright, R. T. Yamamoto, *J. Econ. Entomol.* 62 1465 (1969)

ワモンゴキブリの雄成虫は、雌の出す性誘引物質に反応する。また長く生きるし長時間の飢餓に耐えるという2つの特徴をもっている。これら2つの特徴の関連を調べるために、食物を与えないと性誘引物質に対する反応がよくなったり阻止されることがあるか、食物と性誘引物質を同時に与えどどちらに反応するかについて実験を行なった。実験は合成樹脂の箱とガラス管を組み合わせて作ったolfactometerを用いて行ない、食餌誘引物質としてバナナのクロロホルム抽出物を、性誘引物質として雌を飼った口紙のエーテル抽出物を用いた。①空気のみ、②バナナ抽出物のみ、③口紙抽出物のみ、④バナナ抽出物と口紙抽出物の夫々について3分間での雄の反応を調べた。

長期間飢餓状態におくと性誘引物質に対するよりも食物に対して強い反応を示すように考えられるが、2つを別々に与えた実験では、どの時期にもどちらに対しても同じ程度反応することがわかった。食物と性誘引物質を同時に与えた実験では、食物よりも性誘引物質の方によくひかれた。

ある種の哺乳動物(たとえばネズミ)では食物を与えないと、性的に活発な雌に対する雄の反応がおきえられたり阻止されたりすることが報告されているが、ワモンゴキブリの場合、死ぬまぎわまで性誘引物質に反応することがわかった。(北村実彬)