

文 献

- 1) 松原弘道, 伊藤兵吾: 農化, 41, 599 (1967).
- 2) Wolfenbager, DAN A., M. J. Lukefahr and W. L. Lowry: *J. Econ. Entomol.*, 60, 902 (1967).
- 3) 松原弘道: 農化, 42, 267 (1968).
- 4) Maxwell, K. E. and W. D. Piper: *J. Econ. Entomol.*, 61, 1633 (1968).
- 5) Georghiou, G. P., J. R. Calmen and M. S. Mulla: *J. Econ. Entomol.*, 62, 171 (1969).
- 6) Piper, W. D. and K. E. Maxwell: *J. Econ. Entomol.*, 64, 601 (1971).
- 7) 広田幸喜, 池田安之助: 農薬生産技術, 1, 19 (1960).
- 8) 河野俊彦, 斎藤哲夫, 石黒丈雄, 本多八郎: 応動昆大会講演要旨, 25 (1964).
- 9) 新肥徳純: 植物防疫, 20, 57 (1966).

Summary

Toxicities of emulsifiers to the citrus red mite, *Panonychus citri* McGregor, were evaluated. Relationship between the toxicity and the surface tension was also discussed.

It was suggested that the concentration of emulsifier is very important for the evaluation of bioassay of acaricides due to the toxicity of the emulsifier itself to the mite.

There was close relationship between toxicities and surface tensions of 24 candidate emulsifiers.

There are no difference between resistant and susceptible strains of the mite in the susceptibility to emulsifiers.

Joint Toxic Action of Organophosphorus Compounds and Various Compounds to Resistant Citrus Red Mite. I. Joint Toxic Action of Various Compounds with Malathion and Dimethoate to Organophosphate Resistant Citrus Red Mite. Yohji TAKAHASHI*, Tetsuo SAITO, Kisabu IYATOMI and Morifusa ETO** (Laboratory of Applied Entomology and Nematology, Faculty of Agriculture, Nagoya University, Nagoya and **Department of Agricultural Chemistry, Kyushu University, Fukuoka) Received December 27, 1971. *Botyu-Kagaku*, 37, 13 (1972) (with English Summary 23).

5. 薬剤抵抗性ミカンハダニに対する有機リン剤の連合作用 I. 有機リン剤抵抗性ミカンハダニにおける malathion と dimethoate に対する各種化合物の連合作用. 高橋洋治*, 斎藤哲夫, 弥富喜三, 江藤守総** (名古屋大学農学部害虫学教室, **九州大学農学部農芸化学科) 46. 12. 27 受理.

1. ミカンハダニ (*Panonychus citri* McGregor) の有機リン剤抵抗性 2 系統 (SK, R) と感受性 1 系統 (PS) について, malathion, dimethoate と 46 種の化合物との共力作用を検討した.

2. Triphenyl phosphate, tri-*o*-cresyl phosphate, EPN, キタジン-P₃ それに saligenin cyclic phosphorus ester 化合物 (SCPE) が malathion との共力作用が認められた. その中で SCPE の 1 つである K-1 (2-phenyl-4H-1, 3, 2-benzodioxophosphorin-2-oxide) が最も高い共力効果を示し, malathion と K-1 の混合剤の co-toxicity coefficient は SK, R, PS 系統でそれぞれ 12.54, 14.00, 11.76 であった.

3. 上述の 5 種の化合物と malathion の共力作用は抵抗性系統に特異的なものでなく, 感受性系統に対しても抵抗性系統と同程度の共力効果が認められた.

4. 試験した 46 種の化合物の中で dimethoate と顕著な共力作用を示す化合物はなく, malathion の共力剤は dimethoate の殺ダニ効果を増強しなかった.

5. Pyrethrins の共力剤である methylenedioxyphenyl 化合物は malathion に拮抗作用があり, DDVP にも拮抗作用を示した.

Pyrethrins, DDT に対する共力剤については古くから数多くの研究がなされており, Metcalf (1955¹⁾, 1967²⁾, Howlett³⁾ (1960) により総説されている.

* 現在, 三菱化成工業株式会社商品研究所, 横浜市緑区鴨志田1000

Carbamate 系殺虫剤の共力剤についても, Pyrethrins の共力剤である methylenedioxyphenyl 化合物が共力作用を示すことが, Moorefield⁴⁾ (1968) により明らかにされて以来, 多くの研究がなされている (Metcalf *et al.*;⁵⁾ 1966, Weiden and Moorefield;⁶⁾ 1965,

Sacher *et al.*;⁹⁾1968, Moorefield;⁸⁾1959 など).

有機リン剤の共力剤に関しては、過去に Pyrethrins, DDT に共力作用を示した物質について試験されている (Hadaway *et al.*;⁹⁾1963, Hoffman *et al.*;¹⁰⁾1954, Sun and Johnson;¹¹⁾1960, Sun *et al.*;¹²⁾1967 など).

Plapp and Eddy¹³⁾ (1961) は有機リン剤抵抗性の機作とアリエステラーゼとの関係に注目し、アリエステラーゼの阻害剤として知られている aromatic, aliphatic phosphoric acid と malathion との共力効果を試験し、数種 phosphoric acid の tris 誘導体がイエバエ (*Musca domestica* L.), イエカ (*Culex tarsalis* Coquillett) に対して共力作用を示したと報告し、その後より多くの phosphoric acid の tris 誘導体について malathion との共力作用が、Plapp *et al.*¹⁴⁾ (1963), Bull *et al.*¹⁵⁾ (1965), Henneberry and Smith¹⁶⁾ (1965), Nelson and Bertun¹⁷⁾ (1965), Plapp and Tong¹⁸⁾ (1966), Bell and Busvine¹⁹⁾ (1967) 等により報告されている。

本実験では、以上述べたような過去に共力剤として報告されている化合物を始めとして、新合成化合物を含め46種について、ミカンハダニ (*Panonychus citri* McGregor) に対する malathion と dimethoate との共力効果を検討した。さらに共力作用、拮抗作用の認められた6種の化合物についてはより詳しい共力効果の検定を試みた。

本文に入るに先だち有益なご教示をいただいた農林省農業技術研究所河野達郎技官に心からお礼申し上げます。

材料および方法

ミカンハダニ; 本実験のために各地から提供された8系統 (抵抗性5系統, 感受性3系統) の中から、求めた濃度死亡率回帰直線式および LC_{50} 値から各系統の薬剤感受性の均一性すなわち回帰直線式への適合性

と抵抗性の程度を検討し、抵抗性系統として宿系 (佐賀県果樹試験場, 関技師から入手したもので以下SKと呼ぶ) 愛媛系 (愛媛県果樹試験場, 森技師から入手したもので以下Rと呼ぶ) の2系統, 感受性系統としてPS系 (日本農薬株式会社 農薬試験場より入手, phenkaptone 抵抗性個体群より累代選抜した有機リン剤感受性系統) の1系統を選び実験に供試した。3系統の malathion と dimethoate に対する感受性は第1表のとおりである。

供試化合物; 実験に供した殺虫剤, 共力剤の化合物名は第2表に示すとおりである。化合物はすべて原体を使い, 化合物を除く残りの溶媒と乳化剤の混合比が, acetone: benzene: Newcol 863[®]=10:10:1 である乳剤を作り, 乳剤原体の段階で殺虫剤と共力剤を目的の混合比に混ぜ, そのあと蒸留水にて第3表に示す濃度に希釈した。

殺ダニ試験法; Leaf disk 法 (河野ら²⁰⁾; 1964, 新堀²¹⁾; 1966) にならって, 直径5.5cm, 容量60mlのポリエチレン製カップに水を満たし, 小孔をあけたふたの上に2枚のろ紙を重ね (下の1枚には切り込みをつけ常に水を吸収させる) その上に直径1cmのミカンの leaf disk 2枚をのせる。各 disk に細い毛筆にて成雌虫を10頭づつ接種し, 回転式散布塔 (みずは理化学器機製) より90mm Hgの圧力で薬液を散布後, 25°C 恒温室に一定時間保持し, 解剖顕微鏡で全く動かないものを死亡として死亡虫数を調べた。実験はすべて1区20頭, 3反復行なった。

散布濃度; 殺虫剤の連合作用について共力剤単独では全く毒性のない時はその評価は簡単であるが, 共力剤にも毒性のある時はそれぞれの化合物について詳しく薬量-死虫率曲線を求め, 混合時の理論値と実験値とを比較したうえでなければ, その間の共力作用を論ずることはできない。しかし, 多数の化合物についてその共力作用のスクリーニングを行なうとき, そのよ

Table 1. Susceptibilities of resistant and susceptible strains of the adult citrus red mites to malathion and dimethoate.

Strains	Dosage-mortality regression equation	LC_{50} (%)	Resistant factor
Malathion			
Shuku (SK)	$Y=5+1.84663(X-2.86658)$	0.734	49
Ehime (R)	$Y=5+1.40989(X-3.18567)$	1.533	102
PS	$Y=5+2.07220(X-1.17730)$	0.015	1
Dimethoate			
Shuku (SK)	$Y=5+1.66504(X-3.00395)$	0.101	135
Ehime (R)	$Y=5+1.26351(X-4.15523)$	1.429	1905
PS	$Y=5+2.51282(X-0.87654)$	0.00075	1

Table 2. Chemical names of insecticides and synergist candidates tested.

Compound No.	Common name or code No.	Chemical name
1	Malathion	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(1,2-dicarboethoxy ethyl) phosphorodithioate
	Dimethoate	<i>O, O</i> -dimethyl <i>S</i> -(<i>N</i> -methylcarbamoyl) methyl phosphorodithioate
	RNY-12	<i>N</i> -(5- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)- <i>p</i> -chlorobenzenesulfonamide
2	RNY-18	dichloro-tetrakis (octylthio) cyclotriphosphazatriene
3	RNY-19	dichloro-tetrakis (butylthio) cyclotriphosphazatriene
4	RNY-20	hexakis (octylthio) cyclotriphosphazatriene
5	RNY-21	hexakis (diethylthiocarbamoylthio) cyclotriphosphazatriene
6	RNY-22	tetrachloro-bis (diethylthiocarbamoylthio) cyclotriphosphazatriene
7	RNY-23	hexakis (diethoxyphosphinothioylthio) cyclotriphosphazatriene
8	RNY-24	hexakis (diethoxyphosphinothioylthio) cyclotriphosphazatriene
9	RNY-26	1-phenyl-5-methyl-1-hepten-3-one
10	RNY-27	1-(3,4-methylenedioxyphenyl)-4-methyl-1-hexan-3-one
11	RNY-28	1-phenyl-1-penten-3-one
12	RNY-29	1-phenyl-1-hexen-3-one
13	RNY-30	1-phenyl-4-ethyl-2-octen-1-one
14	RNY-31	1-phenyl-4-ethyl-2,4-octen-1-one
15	RNY-32	1-thienyl-4-ethyl-2-octen-1-one
16	RNY-33	1-phenyl-5-methyl-1-hexen-3-one
17	RNY-34	1-furyl-5-methyl-1-hexen-3-one
18	RNY-35	1-phenyl-6-methyl-1,3-octen-5-one
19	RNY-36	dimethyl-higer alkylamine
20	RNY-37	trimethyl-octadecylammonium chloride
21	RNY-38	octylamine
22	RNY-39	dicyclohexylamine
23	RNY-40	dioctyl-cyclohexylamine
24	RNY-41	cyclohexylammonium <i>O, O</i> -diisopropylphosphorothioate
25	RNY-42	Barium <i>O, O</i> -diisopropoxy-dithiophosphate
26	RNY-43	triphenyl-trithiophosphite
27	Piperonyl butoxide	α -[2-(2-butoxy ethoxy) ethoxy]-4,5-methylenedioxy-2-propyl-toluene
28	<i>n</i> -propyl isome	1,2-di- <i>n</i> -propoxy carbonyl-3-methyl-6,7-methylenedioxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene
29	Sulfoxide	1,2-(methylenedioxy)-4-[(2-octylsulfinyl)-propyl] benzene
30	Safloxane	1-(2'-methyl-1',3'-methylenedioxy)-isopropyl-3,4-methylenedioxy benzene
31	S-421	octachlorodipropyl
32	MGK-264	<i>N</i> -9(2-ethylhexyl)-5-norbornene-2,3-dicaboximide
33	Antiresistant DDT	<i>p</i> -chlorobenzene <i>N, N</i> -dibutyl sulfonamide
34	K-1	2-phenyl-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-oxide
35	K-2	2-phenoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-oxide
36	K-3	7-methyl-2-phenyl-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-oxide
37	K-10	2-anilino-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-oxide
38	K-16	2-phenoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide
39	K-66	2-phenylthio-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-sulfide
40	K-86	6-chloro-2-phenoxy-4H-1,3,2-benzodioxaphosphorin-2-oxide
41		triphenyl phosphate
42	TOCP	tri- <i>O</i> -cresyl phosphate
43	KITAZIN®	<i>O, O</i> -dimethyl- <i>S</i> -benzyl phosphorothioate
44	KITAZIN-P®	<i>O, O</i> -diisopropyl- <i>S</i> -benzyl phosphorothioate
45	EPN	<i>O</i> -ethyl <i>O</i> - <i>p</i> -nitrophenyl benzenethiophosphonate
46	DDVP	<i>O, O</i> -dimethyl <i>O</i> -2,2-dichlorovinyl phosphate

Table 3. Concentration of malathion and dimethoate for three strains at synergist screening test.

Strain	Concentration (%)	
	Malathion	Dimethoate
S K	0.05	0.017
R	0.05	0.05
P S	0.0025	0.00025

うな複雑な手続きを行なうことは困難である。したがって、ここでは、まず共力作用のスクリーニングとして殺虫剤と共力剤の間の共力作用が容易に認められるように、殺虫剤ならびに共力剤単独の殺ダニ力が2, 3の例外を除いて24時間後の死亡率で5~10%になる濃度を基準にして選んだ。3系統に供した malathion と dimethoate の濃度は第3表の通りである。

共力効果の評価; 作用機作の未知の化合物を混用し、その間の相互作用を考える場合、Bliss²²⁾ (1939) のいう独立連合作用 (independent joint action) を想定し評価するのが妥当であるという松沢²³⁾ (1966) の考えに立脚し、次式にあてはめ46種の化合物について malathion, dimethoate との共力効果を判定した。

共力効果 = Me - Mt

Me; 混合剤により得られる実験死亡率 (%)

Mt; 独立連合作用を想定したときの理論死亡率 (%)

$$\left(\begin{array}{l} Mt = A + B(1 - A/100) \\ A, B; \text{殺虫剤, 共力剤単独の死亡率}(\%) \end{array} \right)$$

この結果、共力効果の認められた化合物については、Sun²⁴⁾ (1950), Sun and Johnson²⁵⁾ (1960) に従い、co-toxicity coefficient を求めた。すなわち、主剤を A, 共力剤を B, 混合剤を M とすると、共力剤単独では毒性が認められない場合の co-toxicity coefficient は次式により求まる。

$$\text{co-toxicity coefficient} = \frac{A \text{ の } LC_{50}}{\text{共力剤を混合した場合の } A \text{ の濃度についての } LC_{50}}$$

また、共力剤に毒性がある場合には次式で求められる。

A を標準 (Standard) とすると

混合剤 M の実験毒性指数 (Actual toxicity index, ATI)

$$ATI = \frac{A \text{ の } LC_{50}}{M \text{ の } LC_{50}}$$

混合剤 M の理論毒性指数 (Theoretical toxicity index, TTI)

$$TTI = A \text{ の } TI \times M \text{ 中の } A \text{ の 含量}(\%) + B \text{ の } TI \times M \text{ 中の } B \text{ の 含量}(\%)$$

$$\text{co-toxicity coefficient} = \frac{ATI}{TTI}$$

co-toxicity coefficient が 1 より大きい場合には共力作用の、1 より小さい場合は拮抗作用の存在を意味する。

結 果

共力剤として試験した化合物46種の24, 48時間後の共力効果は第4表に示す通りである。化合物により殺虫剤との混合比が異なるのは、それぞれの化合物の有機溶媒 (acetone, benzene) に対する溶解度の違いによるものである。すなわち、溶解度が低く乳化剤 (Newcol 863[®]) の濃度が高くなり、それが殺ダニ作用に影響すると思われる場合は共力剤の殺虫剤に対する割合を少なくした。化合物 No. 1~40 において殺虫剤との混合比が 1:5 であるものは 50% 乳剤、1:2 であるものは 25% 乳剤、1:1 であるものは 10% 乳剤である。No. 41~46 の化合物については、No. 34~40 の化合物との比較の意味で 1:1 としたのであり、これらはすべて 50% 乳剤を供した。

第4表の結果から、化合物 No. 34 の K-1, No. 41 の triphenyl phosphate, No. 42 の TOCP, No. 44 のキタジン-P[®], No. 45 の EPN の 5 種が malathion に共力作用、No. 46 の DDVP が拮抗作用があると考え、さらに詳しい共力、拮抗効果の検討をした。

第5表は上記6種の化合物について、malathion との混合比を変えたときの共力、拮抗効果の変化を調べたものである。

第6表は共力、拮抗効果を表現する1つの指標として、co-toxicity coefficient を求めたものである。

考 察

共力効果; Bliss²²⁾ (1939) は殺虫剤の作用について独立連合、類似連合、共力作用の3つの作用型を提起し、始めて数学的に明確な定義を与えた。その後 Finney (1942²⁶⁾, 1947²⁷⁾ はこれらの概念をより発展させた。しかし、彼らの概念は連合作用を大別する一つのモデルであり、混合剤の複雑な薬理作用をすべて説明するものでなく、Plackett and Hewlett²⁸⁾ (1948), Hewlett and Plackett²⁹⁾ (1950), 酒井³⁰⁾ (1960) らは連合作用の新概念を提起している。

本実験では材料および方法で述べたごとく、一次スクリーニングに相当する46種の化合物については、Bliss²²⁾ (1939) のいう独立連合作用に準じ共力効果を表現した。

第4表の結果からは、共力剤の存在を論ずることはできても、系統間、共力剤間でその大小を判断することはできない。なぜなら、3系統の殺虫剤単独による

Table 4. Synergistic effect of 46 compounds with malathion and dimethoate.

Compound No.	Ratio (W/W) with insecticide	Synergistic effect, Me [®] -Mt [®] (%)					
		P S		S K		R	
		24 hrs.	48 hrs.	24 hrs.	48 hrs.	24 hrs.	48 hrs.
1	1:2						
M. Mix. [®]		- 4.8	2.4	- 3.5	- 1.9	1.6	0.0
D. Mix. [®]		12.1	14.9	12.3	- 1.9	- 1.7	- 8.4
2	1:2						
M. Mix.		7.3	0.0	- 8.3	-16.3	- 8.6	0.3
D. Mix.		5.4	17.3	2.9	- 2.4	- 5.0	- 1.1
3	1:2						
M. Mix.		10.8	- 4.1	- 8.1	-13.5	- 8.6	-10.5
D. Mix.		3.5	1.2	- 6.9	- 2.8	0.1	- 4.3
4	1:5						
M. Mix.		0.0	- 6.4	7.1	- 1.5	- 1.5	4.2
D. Mix.		8.5	4.1	19.7	22.6	5.9	- 1.1
5	1:1						
M. Mix.		3.4	17.3	- 1.5	- 7.0	0.0	5.8
D. Mix.		7.0	0.0	4.0	4.0	5.2	27.0
6	1:2						
M. Mix.		1.6	- 7.8	9.5	1.8	2.0	1.8
D. Mix.		- 1.5	- 5.7	17.5	22.7	- 4.7	- 8.6
7	1:1						
M. Mix.		25.1	34.8	3.7	- 0.4	24.6	13.2
D. Mix.		-37.4	-37.2	10.5	- 2.0	36.9	26.9
8	1:2						
M. Mix.		- 1.7	- 9.9	- 3.3	- 1.3	- 4.8	0.2
D. Mix.		- 4.8	-13.3	5.0	- 6.2	3.3	- 5.1
9	1:5						
M. Mix.		- 6.6	-17.3	- 3.3	- 8.9	0.0	- 4.9
D. Mix.		- 3.2	- 1.8	- 5.3	- 0.5	6.7	0.7
10	1:5						
M. Mix.		- 5.0	-10.3	0.0	9.0	- 1.6	0.4
D. Mix.		8.0	10.3	6.9	7.3	5.1	4.5
11	1:5						
M. Mix.		0.0	5.7	- 1.8	3.4	- 1.7	- 3.6
D. Mix.		6.9	3.7	6.8	- 5.0	- 3.2	2.5
12	1:5						
M. Mix.		0.0	- 1.8	3.5	0.7	3.4	9.1
D. Mix.		1.8	-13.3	- 1.8	-13.8	4.7	- 3.6
13	1:5						
M. Mix.		0.0	1.8	0.2	-28.6	- 6.8	- 5.2
D. Mix.		6.8	17.1	- 4.3	0.0	- 4.8	0.0
14	1:5						
M. Mix.		- 1.6	- 8.9	1.8	- 6.5	- 3.5	- 3.6
D. Mix.		1.8	- 1.8	- 1.1	- 6.8	- 4.9	14.8
15	1:5						
M. Mix.		4.9	12.1	0.0	- 2.9	- 1.3	7.1
D. Mix.		1.6	0.9	5.0	2.9	1.9	18.8
16	1:5						
M. Mix.		- 1.6	8.8	- 8.3	-14.6	1.0	-15.0
D. Mix.		0.0	- 5.5	- 4.4	-25.1	0.7	- 3.4
17	1:5						
M. Mix.		- 3.4	- 1.5	- 1.7	-13.0	0.0	- 3.5
D. Mix.		6.8	15.5	0.6	- 9.1	1.8	-12.3
18	1:5						
M. Mix.		6.8	0.0	- 4.8	-16.8	0.0	1.9
D. Mix.		- 3.4	- 7.5	8.3	-11.8	0.0	10.5
19	1:5						
M. Mix.		- 3.3	- 3.7	5.5	- 2.8	- 3.0	- 5.2
D. Mix.		- 4.1	- 0.5	-17.1	-19.8	0.8	- 2.6

20	1:2						
	M. Mix.	1.8	-7.4	-12.1	-25.9	-0.6	-9.5
	D. Mix.	-2.6	-15.3	13.6	3.8	6.3	-0.9
21	1:2						
	M. Mix.	0.0	-4.4	-9.0	-13.0	-1.2	-7.0
	D. Mix.	-4.3	-11.3	2.4	-14.5	-3.2	-17.0
22	1:2						
	M. Mix.	0.0	-9.2	-10.7	-20.2	3.5	-19.6
	D. Mix.	-2.6	-11.6	-0.3	-19.5	16.4	-7.7
23	1:5						
	M. Mix.	23.4	22.5	-8.6	0.0	9.7	0.0
	D. Mix.	28.1	39.2	-39.4	-13.8	7.6	0.0
23	1:1						
	M. Mix.	-1.6	-7.3	-5.0	-3.5	-3.5	-36.7
	D. Mix.	5.9	4.7	3.0	-6.4	-4.8	-4.0
24	1:5						
	M. Mix.	-1.6	-19.2	-2.5	-5.6	-1.2	-8.7
	D. Mix.	-4.1	-16.7	0.8	-9.3	1.6	-1.0
25	1:1						
	M. Mix.	-3.2	-3.5	-0.8	2.6	-1.2	6.1
	D. Mix.	-4.1	-11.6	-5.8	-20.4	-5.0	-13.2
26	1:2						
	M. Mix.	1.7	-4.0	30.0	32.9	0.0	7.8
	D. Mix.	-1.7	-0.6	-5.9	2.1	-3.1	1.4
27	1:5						
	M. Mix.	-3.3	-11.1	-0.8	-7.3	-2.8	-13.6
	D. Mix.	-2.5	-15.3	-4.1	-28.2	-3.1	-12.3
28	1:5						
	M. Mix.	4.8	-11.4	-0.8	-6.0	-1.3	-1.4
	D. Mix.	-5.6	-13.2	-2.5	-19.0	3.3	0.0
29	1:5						
	M. Mix.	0.0	-11.0	0.0	-8.4	-3.0	-6.1
	D. Mix.	-2.6	-13.5	0.8	-23.3	3.5	-24.2
30	1:5						
	M. Mix.	-1.6	-11.2	0.0	-1.9	0.0	2.0
	D. Mix.	1.7	-14.4	-1.7	-40.2	0.0	-3.5
31	1:5						
	M. Mix.	1.7	0.2	-1.4	-3.7	0.1	-1.5
	D. Mix.	1.6	-11.5	-4.5	-7.3	3.4	-3.4
32	1:5						
	M. Mix.	-10.1	-1.5	-0.7	-2.1	0.3	-23.4
	D. Mix.	0.0	-12.5	-4.7	-13.9	3.5	2.1
33	1:5						
	M. Mix.	-1.6	-4.9	-10.2	3.8	0.0	18.6
	D. Mix.	-6.1	-7.9	-6.3	-0.4	-3.8	6.4
34	1:1						
	M. Mix.	74.8	74.4	40.9	40.9	9.4	10.9
	D. Mix.	1.9	8.1	14.2	11.6	-8.9	6.5
35	1:1						
	M. Mix.	46.1	39.9	21.8	22.1	-3.8	0.0
	D. Mix.	14.2	7.3	-1.1	15.3	-4.9	-2.2
36	1:1						
	M. Mix.	76.8	76.3	32.5	37.2	20.0	34.3
	D. Mix.	3.6	2.5	16.1	30.3	7.7	8.5
37	1:1						
	M. Mix.	47.2	51.6	24.5	37.3	13.9	25.5
	D. Mix.	1.8	-3.9	10.0	9.1	-11.6	0.7
38	1:1						
	M. Mix.	44.6	17.5	33.3	14.4	19.9	26.3
	D. Mix.	-2.0	-18.3	-14.4	-27.8	7.2	8.4
39	1:1						
	M. Mix.	2.5	8.4	3.4	-0.3	27.3	20.2
	D. Mix.	33.3	34.9	-21.2	4.3	17.4	6.4

40	1:1						
M. Mix.		- 0.8	- 1.2	- 1.7	- 6.7	7.5	8.7
D. Mix.		0.0	- 1.1	33.6	-41.3	-27.6	30.9
41	1:1						
M. Mix.		37.4	41.3	31.3	29.2	49.1	51.1
D. Mix.		- 3.8	- 4.3	- 8.2	- 2.8	11.7	6.7
42	1:1						
M. Mix.		5.7	- 2.1	20.9	15.6	39.2	35.5
D. Mix.		4.0	- 3.4	4.1	5.9	35.5	24.4
43	1:1						
M. Mix.		73.9	77.7	10.6	10.6	0.2	8.2
D. Mix.		4.0	4.4	9.9	23.0	-16.5	- 7.1
44	1:1						
M. Mix.		72.0	68.9	24.0	-16.9	18.9	19.4
D. Mix.		-11.4	27.3	5.5	25.0	3.5	21.2
45	1:1						
M. Mix.		24.1	10.2	11.4	12.8	26.1	15.7
D. Mix.		36.7	22.9	- 8.2	-10.1	- 4.1	-17.7
46	1:1						
M. Mix.		- 3.4	0.2	- 1.8	0.0	- 0.5	- 2.1
D. Mix.		3.6	-25.0	-10.9	-12.7	- 6.4	0.0

Ⓒ Me: Experimental mortality

Ⓓ Mt: Theoretical mortality in independent joint action

Ⓔ M. Mix.: Mixture with malathion

Ⓕ D. Mix.: Mixture with dimethoate

Table 5. Synergistic effects of 6 compounds with malathion at various ratios.

Synergist	Ratio (W/W) with malathion	Synergistic effect, Me-Mt (%)					
		P S		S K		R	
		24hrs.	48hrs.	24hrs.	48hrs.	24hrs.	48hrs.
Triphenyl phosphate	1:1	33.4	18.4	30.8	30.8	36.4	35.6
	1:1/2	5.3	7.6	37.3	29.0	20.7	26.0
	1:1/5	3.5	5.6	45.8	40.6	20.7	33.4
TOCP	1:1	0.0	2.0	15.0	40.3	23.8	37.9
	1:1/2	0.0	0.0	8.3	11.5	15.3	26.5
	1:1/5	0.0	3.9	1.7	3.8	3.5	3.9
K-1	1:1	73.0	74.9	55.5	50.2	35.0	44.1
	1:1/2	78.2	77.8	64.0	63.6	38.0	48.9
	1:1/5	43.0	36.5	51.7	46.1	33.9	48.9
KITAZIN-P [®]	1:1	58.8	60.4	39.8	27.6	26.2	28.8
	1:1/2	47.1	45.9	63.8	57.6	48.9	61.5
	1:1/5	25.5	25.0	56.8	50.4	43.0	44.2
EPN	1:1	24.1	10.2	1.4	12.8	26.1	15.7
	1:1/2	31.0	22.4	4.4	3.7	23.9	25.9
	1:1/5	43.1	39.8	8.7	4.5	19.9	21.7
DDVP	1:1	- 3.4	0.2	- 1.8	0.0	- 0.6	- 3.1
	1:1/2	22.4	30.5	-21.4	-25.4	- 6.7	- 4.3
	1:1/5	12.8	10.8	-24.0	-43.6	-25.6	-40.5

Table 6. Synergistic effects of 6 compounds with malathion.

Malathion to synergist, 1:1	Dosage-mortality regression equation	LC ₅₀ (%)	Co-toxicity coefficient
1. PS strain			
Malathion	$Y=5+1.59224(x-2.28869)$	0.01693	—
+TOCP	$Y=5+1.88450(x-2.02052)$	0.01049	1.61
+Triphenyl phosphate	$Y=5+2.57485(x-1.59018)$	0.00389	4.35
+K-1	$Y=5+2.25622(x-1.15862)$	0.00144	11.76
+KITAZIN-P®	$Y=5+2.94564(x-1.41538)$	0.00260	6.51
+EPN	$Y=5+1.58229(x-1.16702)$	0.00147	3.06
EPN	$Y=5+2.10368(x-1.41447)$	0.00260	—
+DDVP	$Y=5+3.30178(x-1.66984)$	0.00468	0.84
DDVP	$Y=5+3.73214(x-1.34960)$	0.00224	—
2. SK strain			
Malathion	$Y=5+1.36068(x-3.67884)$	0.4773	—
+TOCP	$Y=5+1.14324(x-3.41446)$	0.2597	1.84
+Triphenyl phosphate	$Y=5+0.65088(x-3.00161)$	0.1004	4.75
+K-1	$Y=5+1.82295(x-2.73597)$	0.0545	12.54
K-1	$Y=5+0.68571(x-4.12629)$	1.339	—
+KITAZIN-P®	$Y=5+0.19259(x-2.86230)$	0.0728	6.56
+EPN	$Y=5+0.73082(x-2.76974)$	0.0589	3.46
EPN	$Y=5+2.01017(x-3.11267)$	0.1296	—
+DDVP	$Y=5+2.04212(x-2.37959)$	0.0240	0.84
DDVP	$Y=5+1.55556(x-1.77989)$	0.0060	—
3. R strain			
Malathion	$Y=5+1.16667(x-3.65922)$	0.4562	—
+TOCP	$Y=5+1.43138(x-3.16926)$	0.1473	3.10
+Triphenyl phosphate	$Y=5+0.91601(x-2.89618)$	0.0787	5.80
+K-1	$Y=5+1.01534(x-2.63749)$	0.0434	14.00
K-1	$Y=5+1.53261(x-3.96016)$	0.9123	—
+KITAZIN-P®	$Y=5+0.21152(x-2.84228)$	0.0695	6.56
+EPN	$Y=5+1.07460(x-2.85670)$	0.0719	2.61
EPN	$Y=5+1.62360(x-3.07227)$	0.1181	—
+DDVP	$Y=5+2.24266(x-2.20774)$	0.0161	0.97
DDVP	$Y=5+1.57620(x-1.90601)$	0.0081	—

死亡率が一定でないことと、供試した濃度がすべて1濃度であることから、殺虫剤による死亡率が高い場合、あるいは共力剤の毒性が高い場合には、共力効果(Me-Mt)が低く算出される傾向があるためである。それゆえ共力効果の大小を論じるため、共力効果の認められた5種の化合物と拮抗効果の認められたDDVPについては、Sun²⁴⁾(1950)、Sun and Johnson²⁵⁾(1960)の方法を採用し、co-toxicity coefficientを求めた。なお、共力剤に毒性が認められない場合の評価法、次式で得られる値

$$\frac{\text{殺虫剤単用のときの LC}_{50}}{\text{共力剤と混用したときの殺虫剤のLC}_{50}}$$

は、degree of synergism (Fukuto *et al.*;³¹⁾ 1962)、synergistic effect (Hewlett;³²⁾ 1960)、あるいは synergistic activity (March *et al.*;³²⁾ 1952、Tahroi;³³⁾ 1955) という言葉で広く使われている。

Sun²⁴⁾(1950)、Sun and Johnson²⁵⁾(1960) は比較毒力 (toxicity index) を導入し、共力剤に毒性のある場合にも拡大使用したところに意味がある。しかしこの方法は万能でなく2種の化合物の作用機作が異な

Table 7. Acaricidal activity of RNY-23 and RNY-24 to citrus red mite.

Strain	RNY-23		RNY-24	
	Concentration (%)	Mortality (%) after 24 hrs.	Concentration (%)	Mortality (%) after 24 hrs.
P S	0.0025	36.2	0.005	1.7
S K	0.05	72.8	0.1	8.3
R	0.05	38.6	0.1	5.0

る場合に、あるいは作用機作が類似であっても薬量死亡率回帰直線式における勾配に明らかな差が認められる場合には使用できないことが河野³⁴⁾(1967)、酒井³⁰⁾(1960)らにより統計生理学的に証明されている。

第4表において新しく malathion, dimethoate との共力効果が試験された化合物 No. 1~26 の RNY 化合物については、顕著な効果の認められたものはなかった。それらの中で No. 7 の RNY-23 と No. 8 の

RNY-24 は構造式の上では、 $\begin{matrix} \text{S} \\ || \\ -\text{O}-\text{P} < \end{matrix}$ (RNY-23), $\begin{matrix} \text{S} \\ || \\ -\text{S}-\text{P} < \end{matrix}$ (RNY-24) の違いであるが、これらのミカンハダニに対する殺ダニ力には第7表に示したように大きな差が見られた。

Rai *et al.*³⁵⁾(1956), Ware and Roan³⁶⁾(1958) はイエバエ (*Musca domestica* L.) において malathion と piperonyl butoxide の拮抗作用を報告し、piperonyl butoxide が酸化阻害剤であり *in vivo* における malathion の $\begin{matrix} \text{S} \\ || \\ -\text{P} < \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \text{O} \\ || \\ -\text{P} < \end{matrix}$ 反応を阻害するためであろうと述べている。一方 Hoffman *et al.*³⁷⁾(1954) は pyrethrins の共力剤がある種の有機リン剤の毒性を高めたと報告し、Monroe and Robbins³⁸⁾(1959) はイエバエにおいて有機リン剤である Bayer 211, 99 と piperonyl butoxide の共力作用を報告し *in vitro* の実験では後者は前者のコリンエステラーゼ阻害能を高めたと報告している。また Hadaway *et al.*³⁹⁾(1963) は piperonyl butoxide の malathion の毒性におよぼす影響についてイエバエ、ネッタシマカ (*Aedes aegypti* L.) に対しては拮抗作用を、ハマダラカの一類である *Anopheles stephensi* List. に対しては共力作用を示したと報告している。このように piperonyl butoxide の有機リン剤の殺虫力におよぼす影響は殺虫剤の種類、昆虫の種により異なるようである。

本実験に供した methylenedioxyphenyl 化合物の No. 27~30 は malathion, dimethoate とにミカンハダニに対してはむしろ拮抗作用を示した。

Casida⁴⁰⁾(1961) は TOCP とその関連化合物は *in vivo* において解毒分解酵素として働いているアリエステラーゼを阻害することにより malathion との共

力作用があると報告している。その後 Casida *et al.*⁴¹⁾(1961) は生物体内における TOCP の活性代謝物が SCPE であることを発見した。Eto *et al.*⁴²⁾(1965) は malathion と SCPE との共力効果をイエバエ、ツマグロヨコバイ (*Nephotetticus cincticeps* Uhler) について試験し、SCPE のアリル誘導体は特に抵抗性系統に対し高い活性を示しアルキル誘導体は抵抗性系統に対し弱い共力作用を示したと報告している。本実験においても No. 41, 42 の TOCP, triphenyl phosphate および No. 34~40 の SCPE 数種化合物は No. 40 の K-86 を除いて malathion に共力効果が認められた。しかし第6表の結果からも明らかのように、共力効果は抵抗性系統に特異的なものではない。

化合物 No. 43, 44 のキタジン[®], キタジン-P[®]はツマグロヨコバイに対して各種殺虫剤と共力効果があることが知られている (イハラ農薬株式会社技術普及解説書⁴³⁾; 1967, 坪井ら⁴⁴⁾; 1966)。本実験からもミカンハダニに対して malathion との共力効果が認められた。

Matsumura and Brown⁴⁵⁾(1961) は malathion 抵抗性のカにおいて malathion と EPN との共力作用を認め、さらに感受性系統ではその共力効果がなかったと報告している。ミカンハダニに対する本実験からも同様に共力効果が得られたが、それらは抵抗性系統だけに特異的なものではなかった。

小島、石塚⁴⁶⁾(1960) はツマグロヨコバイ成虫に対する malathion の効力の DDVP による増強について報告しているが、本実験のミカンハダニに対する試験結果からは第6表に示したように拮抗作用が認められた。

第4表の結果からは以上述べた化合物の他にも系統においては共力、拮抗作用の示されるものもあるが、さらに実験を行っていないので詳しい考察はできない。

第6表の結果から明らかのように抵抗性系統に共力作用を示した5種の化合物は感受性系統にも同程度の効果を示し、このことは過去の例 (Eto *et al.*⁴²⁾1965, Matsumura and Brown⁴⁵⁾1961 など) と比べ共力作用の機作を考える上で非常に興味ある現象である。

なお試験した化合物のうち dimethoate と顕著な共

力作用を示すものはなく、malathion の共力剤は dimethoate の共力剤とはならなかった。

文 献

- 1) Metcalf, R. L.: *Organic insecticides, their chemistry and mode of action*. Intersci. Publ. New York (1955).
- 2) Metcalf, R. L.: *Ann. Rev. Entomol.*, 12, 229 (1967).
- 3) Hewlett, P. S.: *Advan. Pest Control Res.*, 3, 27 (1960).
- 4) Moorefield, H. H.: *Cont. Boyce Thompson Inst.*, 19, 501 (1958).
- 5) Metcalf, R. L., T. R. Fukuto, C. Wilkinson, M. H. Fahmy, S. ABD RL-aziz and E. R. Metcalf: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 555 (1966).
- 6) Weiden, M. H. J. and H. H. Moorefield: *J. Agr. Food Chem.*, 13, 200 (1965).
- 7) Sacher, R. M., R. L. Metcalf and T. R. Fukuto: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 779 (1968).
- 8) Moorefield, H. H.: *Cont. Boyce Thompson Inst.*, 20, 293 (1959).
- 9) Hadaway, A. B., F. Barlow and J. Duncan: *Bull. Entomol. Res.*, 53, 769 (1963).
- 10) Hoffman, R. A., T. L. Hopkins and A. W. Lindquist: *J. Econ. Entomol.*, 47, 72 (1954).
- 11) Sun, Yun-Pei and E. R. Johnson: *J. Agr. Food Chem.*, 8, 261 (1960).
- 12) Sun, Yun-Pei, E. R. Johnson and L. F. Ward, Jr.: *J. Econ. Entomol.*, 60, 825 (1967).
- 13) Plapp, W. P. Jr. and W. R. Eddy: *Science*, 134, 2043 (1961).
- 14) Plapp, F. W., W. S. Bigley, G. A. Chapman and G. W. Eddy: *J. Econ. Entomol.*, 56, 643 (1963).
- 15) Bull, D. L., D. A. Lindquist and V. S. House: *J. Econ. Entomol.*, 58, 1157 (1965).
- 16) Henneberry, T. J. and W. R. Smith: *J. Econ. Entomol.*, 58, 312 (1965).
- 17) Nelson, T. E. and K. M. R. Bertun: *J. Econ. Entomol.*, 58, 1117 (1965).
- 18) Plapp, F. R. Jr. and H. H. C. Tong: *J. Econ. Entomol.*, 59, 11 (1966).
- 19) Bell, J. D. and J. R. Busvine: *Ent. exp. appl.*, 10, 263 (1967).
- 20) 河野俊彦, 斎藤哲夫, 石黒丈雄, 本多八郎: 「応動昆虫大会講要」(1964).
- 21) 新梶徳純: 植物防疫, 20, 57 (1966).
- 22) Bliss, C. I.: *Ann. Appl. Biol.*, 26, 585 (1939).
- 23) 松沢 寛: 香川大学農学部応用昆虫学研究室業績 No. 85, 20 (1966).
- 24) Sun, Yun-Pei: *J. Econ. Entomol.*, 43, 45 (1950).
- 25) Sun, Yun-Pei and E. R. Johnson: *J. Econ. Entomol.*, 53, 887 (1960).
- 26) Finney, D. J.: *Ann. Appl. Biol.*, 29, 82 (1942).
- 27) Finney, D. J.: *Probit analysis, a statistical treatment of the sigmoid response curve*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 318pp.
- 28) Plackett, R. L. and P. S. Hewlett: *Ann. Appl. Biol.*, 35, 347 (1948).
- 29) Hewlett, P. S. and R. L. Plackett: *Ann. Appl. Biol.*, 37, 527 (1950).
- 30) 酒井消六: 殺虫剤の連合作用に関する昆虫毒物学的研究, 479pp. (1960).
- 31) Fukuto, T. R., R. L. Metcalf, M. Y. Winton and P. A. Roberts: *J. Econ. Entomol.*, 55, 341 (1962).
- 32) March, R. B., R. L. Metcalf and L. L. Lewallen: *J. Econ. Entomol.*, 45, 851 (1952).
- 33) Tahroi, A.: *J. Econ. Entomol.*, 48, 638 (1955).
- 34) 河野達郎: 防虫科学, 32, 34 (1967).
- 35) Rai, L., S. E. D. Afifi, H. C. Fryer and C. C. Roan: *J. Econ. Entomol.*, 49, 307 (1956).
- 36) Ware, G. W. and C. C. Roan: *J. Econ. Entomol.*, 50, 825 (1958).
- 37) Hoffman, R. A., T. L. Hopkins and A. W. Lindquist: *J. Econ. Entomol.*, 47, 72 (1954).
- 38) Monroe, R. E. and W. E. Robbins: *J. Econ. Entomol.*, 52, 643 (1959).
- 39) Hadaway, A. B., F. Borlow and J. Duncan: *Bull. Entomol. Res.*, 53, 769 (1963).
- 40) Casida, J. E.: *Biochem. Pharmacol.*, 5, 332 (1961).
- 41) Casida, J. E., M. Eto and R. L. Baron: *Nature*, 191, 1396 (1961).
- 42) Eto, M., Y. Oshima, S. Kitakata, F. Tanaka and K. Kojima: *Botyu-Kagaku*, 31, 33 (1965).
- 43) イハラ農薬株式会社技術普及解説書 No. 60, No. 69 (1967).
- 44) 坪井武夫, 井上忠彦, 近藤和彦: 九州病害虫研究会報, 12, 38 (1966).
- 45) Matsumura, F. and A. W. A. Brown: *J. Econ. Entomol.*, 54, 1176 (1961).
- 46) 小島健一, 石塚忠克: 防虫科学, 25, 16 (1960).

Summary

1. Synergistic action of 46 compounds with malathion and dimethoate was evaluated in organophosphorus insecticide resistant citrus red mite strains (SK and R strain) and susceptible strain (PS strain).

2. Triphenyl phosphate, tri-*O*-cresyl phosphate, EPN, KITAZIN-P® and saligenin cyclic phosphorus esters were shown to have synergistic action with malathion. Of them, one of saligenin cyclic phosphorus esters, K-1 that is 2-phenyl-4H-1, 3, 2-benzodioxaphosphorin-2-oxide, had the most effective synergistic activities with malathi-

on and its co-toxicity coefficients with malathion were 11.76, 12.54 and 14.00 for PS, SK and R strains respectively.

3. Each synergist mentioned in 2 was effective in almost the same level against both the resistant and susceptible strains of citrus red mites.

4. There are no effective synergists against dimethoate among 46 compounds tested. The synergists of malathion did not potentiate the acaricidal activity of dimethoate.

5. Methylenedioxyphenyl compounds and DDVP showed antagonistic action to malathion.

抄 録

ヘリカメムシ科の1種の防御物質の化学分析
Chemical Analysis of the Defensive Scent Fluid Released by *Hypselonotus punctiventris* (Coreidae). T. McCullough, *Ann. Entomol. Soc. Am.* 64, 749 (1971).

テキサス州オースチン近郊の10月11日には、開花した frostweed (クマツヅラ属の1種 *Verbesina virginica* L.) に小型のヘリカメムシの1種 (*Hypselonotus punctiventris*) が集る。この虫は、赤い腹部を灰色と茶色の翅の下にかくしているが、刺激を受けると現わす。

集めた虫は、まず低温で麻酔してから胃酸カリで殺し、すぐに臭気腺の分泌孔を接着剤でふたをしてものを防ぐ。体を開いて、オレンジ色の分泌囊をとりだし、内容液を毛细管に採取する。これを集めて、苛性ソーダで滴定すると1.8~2.3Nの酸性度を示したが、確認されたのは、酢酸のみであった。

さらに、分泌物を2,4-ジニトロフェニルヒドラジンによるアルデヒドの探索を行ない、hexanal が確認され、その量は分泌物中の14~19%を占める。また分泌物の特有の匂いは、*n*-hexyl acetate によるものである。同属の数種のヘリカメムシからも同様な組成の分泌物が得られている。(高橋正三)

Grape berry moth の性フェロモン: 古典的な方法とエレクトロアンテノグラムおよび野外試験とによる同定
Sex Pheromone of the Grape Berry Moth: Identification by Classical and Electroanten-

nogram Methods, and Field Tests. W. L. Roelofs, J. P. Tette, E. F. Taschenberg, and A. Comeau, *J. Insect Physiol.*, 17, 2235 (1971).

The grape berry moth, *Paralobesia viteana* は米国ミシシッピ河以東、北はカナダにまで分布するブドウの害虫で、その雌成虫の性フェロモンの存在がすでに指摘されていた。それが *cis*-9-dodecenyl acetate であることを明かにしたのが、この報告の内容である。室内飼育の羽化後2~3日の雌72,000の腹部末端2節を塩化メチレン抽出、フロリジル、ついで15% AgNO₃-シリカゲルの液体クロマトにて精製。この少量で接触還元、臭素化、アルカリ加水分解、そのアセチル化のそれぞれの生成物の活性の消長から不飽和アルコールの酢酸エステルと推定。極性と非極性の充填剤による glc で1分毎の分取で得た各画分のエレクトロアンテノグラムと雄の室内試験の結果と種々の既知試料の比較から *cis*-9-dodecenyl acetate と推定した。さらに AgNO₃-シリカゲル (ベンゼン) の tlc において“かきとり”による各画分の生物試験からの R_f 値が標準試料として用いた 7-dodecenyl acetate の2つの幾何異性体のうち *cis*-体の R_f 値と合致することから、この性フェロモンは *cis*-構造と確認。また一方、二重結合が種々の位置にある *cis*-及び *trans*-dodecenyl acetate の grape berry moth の雄のエレクトロアンテノグラムの比較によっても、この同定の正しさを裏づけた。野外試験の結果、協力剤として dodecyl acetate を10倍量加えたときに、最もよく雄を集めることを知ると同時に、別の種の *Episimus argutanus* Clements も集る事実を知った。(深海 浩)