

氏 名	馬 場 直 道 ば ば なお みち
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 146 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on Determination of Pyrethrins by the Coloration Reaction with Orthophosphoric Acid (オルトリン酸による発色反応を用いたピレトリンの定量に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 教 授 大 野 稔 教 授 三 井 哲 夫 教 授 深 海 浩

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ピレトリン類の簡易、迅速な微量定量法の設定のためにオルトリン酸による発色反応を取り上げ、その化学的性質を調べ、除虫菊に対する定量に応用し、その操作を設定し、加えてその発色機構に対する研究結果をまとめたものである。

オルトリン酸法は1956年に Williams 等により提案されたが、除虫菊中の6種類の有効成分のうちシネリン I, II は発色しない事およびその他の4成分の発色については不明であったため全有効成分の定量には用いられなかった。本研究ではその4成分であるピレトリン I, II およびジャスモリン I, II を合成し、このものについて発色試験を行ない、その結果、前者は発色するが後者は発色しない事を明らかにした。

一方、除虫菊「白雪」乾花の抽出物および世界標準ピレトリンエキス (WSPE) をガスクロマトグラフ法で分析したところ6種類の有効成分量の相対比は、前者ではどの試料でも等しく、この比はまた WSPE でもほぼ等しい事が明らかとなった。従って一試料の酸法による分析値をリン酸法にあてはめて標準検量線を作り、同種の他の試料のオルトリン酸法による吸光度からこの検量線によってピレトリンの定量値を求めると、その値は酸法の分析結果とよく一致した。本方法は試料中に 0.1~0.01 mg のピレトリンを含んでおれば分析可能で分析時間は約3時間であって従来の酸法が 100 mg のピレトリンを必要とし、3日間を要したのに比べるとはるかに微量、迅速化されることとなる。

本発色反応はピレスロロン、ピレトリン I, II の他に 1-phenyl-1, 3-butadiene やオイゲノールに対しても陽性である事がわかった。発色機構についてはオイゲノールに発色試薬を加えて発色させ、水で希釈後、エーテルで発色体の抽出を試みたところ、赤紫色は消失したが、そのエーテル層を蒸留するとオイゲノールの末端二重結合が加水されたもの、その水酸基がアセチル化されたもの、エチルエーテルになったものおよびイソオイゲノールが生成している事を確認した。これらの結果は、オイゲノールのアリル側鎖のβ位にカルボニウムイオンが生成した事を示している。従ってこの反応におけるある中間体が赤紫色

を呈するものと考えた。また濃厚なリン酸は熱せられた状態では酸化作用がある事やリン酸、ピレトリン、オイゲノールは単独では可視領域に全く吸収を有せず、それらを作用させてはじめて可視領域に吸収が現われる事等から、この中間体はピレトリンやオイゲノールからリン酸への負電荷の移動がおこって形成される一種の電荷移動錯体によるものと考えた。

論文審査の結果の要旨

今日、ピレスロイド系化合物は哺乳類に対して毒性が少なく、また各種の昆虫に対して即効性を持つ殺虫剤として再び注目されているが、それに伴って当然のことながら除虫菊の品種改良、それらの微量検出を目的として簡易、迅速な微量定量法が要望されるに至った。世界的に公定法として用いられている酸法は多量の試料と分析に長時間を要するために当面の目的には適しない。

そこで著者は特にリン酸法を取り上げてその選択性、発色条件、除虫菊乾花への応用等について検討した。著者はピレトリン I, II およびジャスモリン I, II を合成し、そのものについて発色試験を行ない、ピレスロロン、ピレトリン I, II のみが発色する事を明らかにした。また同一品種内では6成分の相対比に変化がほとんどないことを示したので標準試料の酸法による分析値をリン酸法にあてはめて標準検量線を作り、これによって未知試料の吸光度からピレトリン類の含有量を求められる事を知った。そしてその定量法を厳密に設定した。

一方、著者はこの発色反応は 1-phenyl-1, 3-butadiene やオイゲノールに対しても同様の赤紫色を呈する事を見出した。そしてオイゲノールをモデル化合物として発色機構を検討したところ、この発色はカルボニウムイオンを中間体として経る化学反応の過程で生成する電荷移動錯体によるものと考えた。従ってこの発色反応はピレトリン類の検出定量の他に分子構造の研究への応用に対しても貴重な知見を与えることが期待される。

このように本研究は高ピレトリン含量除虫菊の育種や除虫菊工業への寄与とともに分析化学や有機化学の分野に貢献するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。