

- (9) 井上雄三・勝田純郎・西村昭・北川洗太郎・大野稔(1951)防虫科学 16, 111.
 (10) Knudsen, L. F. & Curtis, J. M. (1947). Jour. Amer. Stat. Assoc. 42, 282.
 (11) Martin, J. T. (1940). Ann. Appl. Biol. 27, 69.
 (12) 長沢純夫(1949), 防虫科学 12, 12.
 (13) 長沢純夫・井上雄三, 柴田砂田子(1951). 防虫科学 16, 166.
 (14) 大沢清・長沢純夫(1947). 防虫科学 7.8.9, 1.

Résumé

The toxicity of allethrin (Allyl homologue of cinerin I) to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett) when applied in water emulsion was proved approximately 10 times as toxic as ethythrins (ethyl homologue of cinerin I). From the test results of 1 to 2 mixture of allethrin and ethythrins it was concluded that these two toxicants act similarly to mosquito pupa.

On the Knock Down Effect of So-called Pyrethrins and Allethrin Coating Mosquitoicide Incense to Adults of the Common House Mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett). Studies on the Biological Assay of Insecticides. XVII. Sumio NAGASAWA, Yoshio KATSUDA, Akira OKAMOTO, and Minoru OHONO (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki, Ohsaka). Received Sep. 13, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 170, 1951. (with English résumé, 181).

31. Pyrethrins と Allethrin を塗布した蚊取線香のアカイエカの成虫を落下仰転せしめる効力について。殺虫剤の生物試験にかんする研究。第17報。長沢純夫・勝田純郎・岡本晶・大野稔(京都大学化学研究所武居研究室)。26. 9. 13. 受理。

I 緒 言

Pyrethrins 10mg/10g 内外を含有する素地に 350 mg/10g 程度の pyrethrins 石油液を塗布することによって 35mg/10g 内外に達せしめた線香は、よく 55mg/10g 程度の普通の蚊取線香製品に匹敵せしめうるということはまあえらいわれてきているが、この事実をうらづける報告の類はいまだこれをみない。この報告は、こうした事実をたしかめることをもふくめたつぎのことからを検討する目的に実験し考察した結果をのべたものである。すなわち (1) pyrethrins 塗布線香の有効程度 (2) allethrin 塗布線香との有効度の比較。 (3) 生物試験用昆虫としてカをもちいることの適否。

なおこの研究は、その研究費の一部を文部省科学研究費ならびに試験研究費におおいだ。allethrin を合成された井上雄三氏ら、試験試料の化学分析を担当された福田義雄氏、ならびに数値の計算に盡力された柴田砂田子嬢にあつく謝意を表する次第である。

II 実験材料

(1) Pyrethrins ここにもちいた pyrethrins は除虫菊エキスを nitromethane で抽出し、活性炭層を通して精製したもので benzol 法⁶⁾ (昭和18年11月、日本除虫菊協会において制定された除虫菊分析第3法) により定量した結果は、pyrethrins I, 35.01%, pyrethrins II, 63.30% の混合物である。

(2) Allethrin (allyl-cinerin)。当研究室におい

て合成した dl-cis, trans; 混合物で、その純度は 90~97% である。

(3) 素地線香。普通の市販蚊取線香とおなじ機械ならびに方法によつて混合製造せられたもので、その組成は木粉53%, たぶ粉35%, 水分12%である。1巻の重量は約 26.0g, 燃焼時間は6時間40分で、およそ市販品のそれとおなじ条件をそなえている。

(4) 塗布の方法。pyrethrins, allethrin とともにこれを benzol で約 9%, 7%, 5% および 3% の溶液とし、これに素地を1個づつ約1秒間水平に浸漬してとりあげ室温において乾燥したものである。1巻の素地に吸収される benzol 溶液の量は、大体 2g であつた。塗布線香に吸着された有効成分含有量は第1表第4行にしめしたとおりである。しかしこの数値はすべて従来の benzol 法による分析値をかかげたものであるが本法は allethrin にたいしては適當ではない。これについては別に報告するはづである。

(5) アカイエカ成虫。供試昆虫としてもちいたアカイエカの成虫は、高槻市内の排水溝でその蛹を採集し、実験室内で羽化せしめたもので、羽化後1乃至2日間をへたものである。

III 実験装置および方法

(1) 実験装置。上下に2個のガラス製の円盤をもつ直径 20cm, 高さ 43cm (内容積約 13.5 L) の肉厚ガラス製円筒で、円盤との間にはゴムパッキングをはさんで気密にした。下方の円盤の中央に直径 5cm の孔

をあげ、ここから供試昆虫を導入し、また点火した線香を線香台にとりつけてゴム栓の上にのせそこへおくようにした。本装置はさきに高野・上田・村沢・大野⁵⁾・長沢・漆葉⁶⁾のしるした円筒とはやや小型である。

(2) 実験方法。供試昆虫を約20匹この円筒内に導入し、あらかじめ点火した線香を下部の円孔からいれて1分間燃焼発煙せしめ、この発煙時より供試昆虫が飛翔不能におちいつて落下仰転する個体を対数的間隔をもって観察記録した。33分15秒をもって1実験を終了し1試料について10回の実験をおこなつてその結果を集計した。なお試料は渦巻形の線香を中央をとおつて4分し、分割されたこれらの小片中から at random にぬきとつて実験に供した。また供試昆虫は雌雄の区別はおこなわなかつた。この実験は昭和26年8月14日より18日にいたる5日間においておこなつたもので、実験時の室温は $32^{\circ}\pm 2^{\circ}$ であつた。

IV 実験結果

各線香の処理時間 (T) と致落下仰転虫数率 $Y_K(\%)$ の関係を表示すると第1表のごとくである。

pyrethrins 乃至 benzophenone を含有する蚊取

線香煙霧の被毒によつてイエバエが落下仰転する抵抗性は、時間の対数にたいして正規に分布するという事実は、すでに長沢・漆葉²⁾、長沢・住田・平位³⁾によつて報告された。アカイエカ成虫の pyrethrins 乃至 allethrin 煙霧にたいする抵抗性も同様の分布様式をしめすことを予想して、落下仰転虫数率 Y_K を probit y_K におきかえて、これにたいする時間 T (秒) の対数 t との関係を Bliss¹⁾ の時間致死率曲線の計算方法により回帰方程式

$$y_K = 5 + b_0(t - \bar{t}_0)$$

にもとめた。その結果は第2表にしめすごとくである。ここで $\bar{t}_0$ は中央値で致落下仰転虫数率分布曲線のモードの値の対数、その逆対数値 $T_c = \log^{-1} \bar{t}_0$ は中央致落下仰転時間、 b_0 は致落下仰転能率、すなわちもとむる回帰直線の角係数で、その逆数 $1/b_0 = \sigma$ は変換された抵抗性の正規分布曲線の標準偏差である。effectとしてしるした $1/T_c \times 100$ は、いわゆる線香のききめという言葉であらわした数値で、この数値の大きいもの程、有効度の高いことをしめす表現の値である。

IV 考 察

第2表の実験結果からつぎに簡単な考察をおこなつ

Table 1. The Time T (sec)-per cent knock down $Y_K(\%)$ table of adults of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett) by the so-called coating mosquito-tocide incense charged with pyrethrins and allethrin in various concentrations.

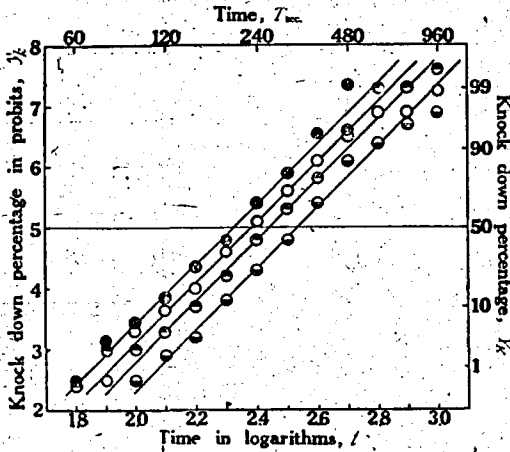
Incense		Coating mosquito-tocide incense								Common mosquito-tocide incense	Basis for coating
Toxicant		Pyrethrins				Allethrin				Pyrethrins	—
Code letter		P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	S	B
Toxicant content (mg. per 10g)		39.7	59.0	75.1	103.8	27.0	47.5	64.3	86.7	39.0	0.0
No. of experiments		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
No. of insects		165	204	172	180	172	180	207	190	180	170
Class, $t = \log T$	1.8	0.00	0.49	0.00	0.36	0.58	0.00	1.45	1.58	0.00	0.00
	1.9	0.00	1.96	0.58	3.33	3.48	1.70	6.76	3.18	0.00	0.00
	2.0	0.61	2.45	4.65	6.11	5.81	7.22	12.56	10.00	0.56	0.00
	2.1	1.82	4.41	8.72	12.22	11.63	15.56	25.60	25.26	1.67	0.00
	2.2	3.64	8.89	16.28	25.56	20.35	32.22	42.03	44.21	2.22	0.00
	2.3	11.52	20.10	33.72	42.22	35.47	48.88	76.81	68.95	5.00	0.00
	2.4	23.64	41.18	55.23	64.45	52.91	68.88	83.58	85.26	13.89	0.00
	2.5	43.03	63.24	73.26	81.11	72.09	80.56	96.14	97.37	20.56	0.00
	2.6	65.46	78.43	86.63	93.89	83.14	93.89	97.10	99.47	36.67	0.00
	2.7	85.46	94.61	93.02	98.89	91.28	97.78	100.00	100.00	54.45	0.59
	2.8	92.12	99.02	96.51	100.00	94.77	100.00	—	—	74.45	1.18
	2.9	95.76	99.02	96.51	—	97.09	—	—	—	83.89	1.77
	3.0	96.97	99.51	99.42	—	97.67	—	—	—	91.11	1.77
	3.1	99.37	100.00	100.00	—	100.00	—	—	—	95.00	2.35
	3.2	100.00	—	—	—	—	—	—	—	97.22	4.71
	3.3	—	—	—	—	—	—	—	—	100.00	6.47

Table 2. Characteristics of the time-knock down regression isodoses of adults of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett) by the so-called mosquito-tocide incense charged with pyrethrins and allethrin in various concentrations.

Incense	Standard deviation σ_c	Regression coefficient $b_c = 1/\sigma_c$	Log median knock down time t_c	Variance of mean $V(t_c)$	Variance of standard deviation $V(\sigma_c)$	Median knock down time $\bar{T}_C$ (sec.)	Effect $1/\bar{T}_C \times 100$
P ₁	0.19787	5.05382	2.53061	0.000242	0.000122	339.32	0.295
P ₂	0.19116	5.23122	2.43725	0.000183	0.000092	273.69	0.365
P ₃	0.21536	4.64399	2.38547	0.000275	0.000138	242.92	0.412
P ₄	0.19371	5.16249	2.32167	0.000213	0.000107	209.73	0.477
A ₁	0.24545	4.07415	2.38371	0.000355	0.000178	241.94	0.413
A ₂	0.19914	5.02159	2.30333	0.00025	0.000113	201.06	0.497
A ₃	0.18159	5.50691	2.20797	0.000163	0.000082	161.43	0.629
A ₄	0.16708	5.98516	2.21474	0.000151	0.000072	163.93	0.610
S	0.24049	4.15818	2.67333	0.000326	0.000164	471.84	0.212

Table 3. Relative effectiveness of pyrethrins coating mosquito-tocide incenses to standard mosquito-tocide incense.

Formulation	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄
Median equivalent $\varepsilon_0 = T_0/T_0$	1.38607	1.72217	1.94023	2.24737
Median pyrethrins equivalent concentration, $[P]_0 = c\varepsilon_0$ (mg/10g)	54.17	67.17	75.67	87.65

Fig. 1. Time-knock down regression isodoses of adults of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett) by the so-called coating mosquito-tocide incense charged with pyrethrins in various concentrations (top to bottom: 39.7, 59.0, 75.1 and 103.8 mg per 10g).

ておよその結論をみちびきたい。

(1) Pyrethrins 塗布線香の有効程度。第2表に示した結果より pyrethrins 塗布線香の標準線香にたいする0次の相対有効度を、大沢・長沢⁹⁾の表示方法にしたがつてしめすと第3表のごとくなる。これよ

り pyrethrins を塗布した線香は、線香の全重量にたいする pyrethrins の含有量はそれほどたかくなっても、普通の除虫菊蚊取線香のそれに匹敵せしめることは充分可能であるといえられる。しかしここで筆者らのもちいた塗布するための燃焼物素地は、有効成分である pyrethrins を全然含有していないものであり、第1表の最後列にみられるようにこの燃焼によって生ずる煙霧の有効度は、ほとんどないものとみなされるものであるから、緒言に示したある程度の pyrethrins を含有する素地をもちいての巷間の説と、この度の実験結果とをそのまゝ比較して結論をみちびきだすことは当をえていないが、普通蚊取線香に含有される pyrethrins 量よりもすくなく、pyrethrins を素地に塗布することによって蚊取線香としての有効価値を従来の製造方法による蚊取線香以上にたかめうるといことはあやまりない事実とかんがえられる。もし筆者らのここでえた結果にもとづいて算出した時間濃度中央致落下仰振虫数率曲線を、さらに求長することによって他の高乃至低濃度の場合にも適用せられると仮定すると標準にもちいた 39mg/10g 程度の普通蚊取線香の有効度に達せしめるには、ここにもちいた素地へ pyrethrins を約 21.3mg/10g 程度塗布吸着せしめればよいことが理論的にいえられる。

(2) Allethrin 塗布線香の有効程度。pyrethrins

Table 4. Relative effectiveness of allethrin coating mosquitocide incenses to standard mosquitocide incense.

Formulation	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
Median equivalent, $\epsilon_o = T_o/T_o$	1.94817	2.34428	2.91978	2.87473
Median pyrethrins equivalent concentration, $[P]_o = c \epsilon_o$ (mg/10g)	75.98	91.43	113.87	112.12

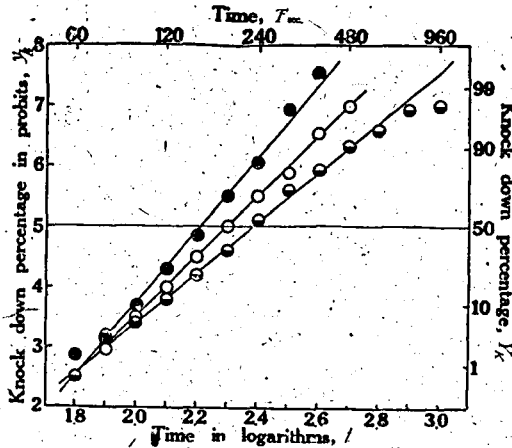


Fig. 2. Time-knock down regression isodoses of adults of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett) by the so-called coating mosquitocide incense charged with allethrin in various concentrations (top to bottom: 46.5, 47.5 and 86.7 mg per 10g).

塗布線香についておこなったとおなじように標準線香にたいする相対有効度を表示すると第4表のごとくである。第4表の結果より allethrin を第1表の第4行にしめした程度塗布したものは、いづれも標準にもちいた線香以上の有効度に達せしめることが可能であるといつてまちがいない。前と同様、標準線香と同等の有効度をもつ allethrin 塗布線香は、ここでえられた時間-濃度中央致落下仰転虫数率曲線の求長が他の低乃至高濃度にたいして可能であると仮定すると、allethrin を約 2.67 mg/10g 塗布することによつて

えられることになる。なおここで allethrin 64.3mg/10g を塗布吸着せしめた線香 (A₃) は、86.7mg/10g を吸着せしめたそれ (A₄) よりもよくいっている。化学分析の結果が大体最初の浸漬液の allethrin 濃度と、塗布吸着された allethrin のそれとが平行的な関係をしめしているから、有効成分含有量のくいちがいによる有効度の逆転は、一応考慮の外におかれる。そして各線香についてえられた時間-致落下仰転虫数率曲線がすべて満足すべきものであることを考えにおくときは、やはり塗布の対照となつた素地の質に特別の相違があつたこの場合は説明づけておくことが妥当であろう。なぜならば、先に²⁾ものべたように蚊取線香の有効度は、なかに含有される有効成分の量にのみよるものでなく、燃焼、水分含有量その他さまざまな条件によつて左右されるからである。

(3) Pyrethrins 塗布線香と allethrin 塗布線香との有効度の比較。前2節において pyrethrins, allethrin 両塗布線香とも、今回筆者が試験に供した濃度範囲においては、ともに標準にもちいた pyrethrins 30 mg/10g 程度の普通の蚊取線香より、アカイエカの成虫にたいしてたかい有効度をしめすことをしつたが、つぎにこれらふたつの相互の有効度を比較してみよう。この場合前節においてものべたように A₃ においてえられた結果は一応除外して考察をおこなうこととする。まづ両者の時間-濃度中央致落下仰転虫数率の関係は $C^at=k$ の形にもとめえられるものとしてこれを計算すると第5表のようになる。そしてこれを図示したのが第2図の実線である。第5表にみられるように、両者とも $C^at=k$ の関係が割合鮮明に

Table 5. The relation between log time (t) and log concentration (c) at the 50 per cent knock down.

Mosquitocide incense	Regression equation $t+b_2c=a_2$ or in original units $C^at=k$	Precision of parameter a_2 and b_2		
		S^2	$V(a_2)$	$V(b_2)$
Pyrethrins	$t+0.50135 \ c=3.32889$ or $C^{0.501}t=213.25$	0.0000479	0.0000160 at $\bar{c}=1.81537$	0.0005159
Allethrin	$t+0.33356 \ c=2.86166$ or $C^{0.334}t=727.21$	0.0000018	0.0000018 at $\bar{c}=1.68203$	0.0000006

成立し、普通の混入線香のごとき不規則性がないことは、塗布そのものによつて燃焼にかんする物理性が、さほど影響せられないことを意味する。それゆえもし素地の素質を大量均一に製造しえたとして、これを原料とする単一毒剤を塗布し製造した場合の線香の有効度検定は、化学分析のみをもつてでもある程度果しえられるものと考えられる。ところで第5表に示した pyrethrins および allethrin 塗布両線香の時間-濃度中央致落下仰屈虫数率回帰線の n は相互にことなっているから、二者の比較は指定した濃度乃至時間においてそれぞれにおこなわなければならない。すなわち第3図にみられるように 100ppm 程度の濃度では両者の有効度の²だたりはすくないが、40ppm ぐらいの濃度で比較するとその差は前よりも大きくなる。いいかえれば、allethrin を高濃度でもちいれれば pyrethrins にちかい効力をあげえられるが、低濃度になるにしたがつて二者の関係は次第にはなれてくる。しかしこの場合 pyrethrins 塗布線香の方がその効力を低下せしめる傾向が大きい。しかしここで注意しなければならないことは、4濃度の pyrethrins 塗布線香によつてえられた時間-致落下仰屈虫数率等濃度回帰線の b は、第1図にみられる様に濃度に関係なくほぼひとしい。すなわち大体平行とみなせる関係にあり、時間-濃度等致落下仰屈虫数率曲線 $(T-C)Y_K$ の Y_K を大きくとつても $C^nt = k$ 曲線の n は大体一定である。一方 allethrin 塗布線香によつてえられた時間-致落下仰屈虫数率等濃度回帰線の b は、第2図のごとく濃度にたいしてひとつの函数関係にあり、濃度の増加とともに b の値は次第に増加している。すなわち時間-濃度等致落下仰屈虫数率曲線 $(T-C)Y_K$ の Y_K を大きくとるにしたがつて $C^nt = k$ 曲線の n は次第に大きくなり、 Y_K をある程度大きくとると、pyrethrins 塗布線香と allethrin 塗布線香とは n の大小の関係が $Y_K=50$ のときとは逆転し、allethrin 塗布線香は pyrethrins 塗布線香より有効である事実はわからないが、濃度による有効度の変化過程は前とは反対となつてくる。そこで一番比較のしやすい両者の時間-濃度等致落下仰屈虫数率回帰線が平行であるとき、すなわち $C^nt = k$ の n が大体ひとしいとみなせる Y_K をえらんで2者を比較することとする。大沢・長沢⁹のいう1次の点 $M+0$ 、すなわち $Y_K=84.2\%$ の点をえらんで両者の時間濃度曲線をもとめるとつぎようになる。

Pyrethrins $t + 0.49569 c = 3.51815$ または
 $C^{0.496} t = 3207.2$

Allethrin $t + 0.48790 c = 3.32514$ または
 $C^{0.488} t = 2114.2$

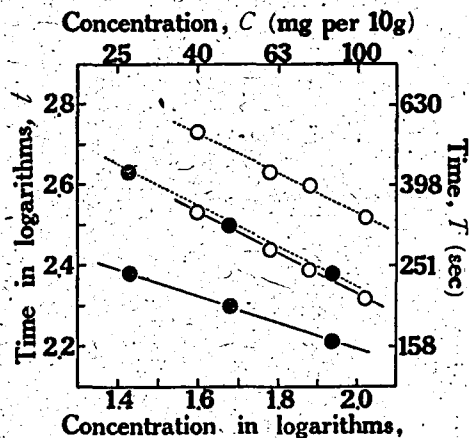


Fig. 3. The relations between time and concentration at 50 per cent (probit 5) and 84.2 per cent (probit 6) knock down. Black circles and solid line is for 50 per cent knock down of allethrin, black circles and dotted line is for 84.2 per cent knock down of allethrin. Empty circles and solid line is for 50 per cent knock down of pyrethrins, empty circles and dotted line is for 84.2 per cent knock down of pyrethrins.

ここで n はほぼひとしいようであるが、両者を combined した $b_0=0.49117$ を代入した時間濃度1次致落下仰屈虫数率回帰線の方程式をもとめるとそれぞれつぎようになる。

Pyrethrins $C^{0.491} t = 3235.5$

Allethrin $C^{0.491} t = 2141.1$

ある濃度において 84.2% を落すに要する時間の比をもつて pyrethrins と allethrin の毒力を比較すると $3235.5/2141.1 = 1.51113$ となる。すなわち allethrin は pyrethrins よりもおよそ 1.51 倍の毒力を塗布蚊取線香の場合は発揮するといえる。

(4) 供試昆虫として蚊をもちいることの適否。さきに長沢・漆葉⁹は蚊取線香の生物試験用昆虫としてはカをもちいることが実際使用のそれにも準じ、一番理想的であり、従来の検定方法であるイエバエの使用は、あくまで準公定法の範疇に属すべきものであることをのべた。ところでここで注意を要することは、カをもちいるの検定はカの抵抗性がイエバエのそれよりもはるかによいため、試験装置内に導入する煙霧の量のある程度すくなくしなければ正確なる落す仰屈の速さをよみとることができなくなる。すなわち燃焼せしめる線香の量をきわめてわずかな量に制限する必要が生じてくるため、もし検定試料の品質が均等でない場合は試料をぬきとつた部分により煙霧の量乃至質に変化が

あり、1~2回の実験結果をもつては全体を代表せしめることが困難となつてくる。それゆえもしそのような傾向がみとめられた場合は、できうるかぎり検定の試料を沢山の部分についてぬきとり、これについておこなつた実験結果を集計してその線香の価値を代表せしめる措置にでるべきである。いまかりに1巻の燃焼時間6時間40分、重量 13.0g のものについて1回の実験をおこなうものと仮定した場合は、1分間をかぎつて燃焼発煙せしめておこなう力をもちいる方法は、400分の1の精度をもつ検定法であると概括的にいへられ、これにたいして0.5gを燃焼発煙せしめて検定をおこなうイエバエを供試昆虫とする方法は26分の1の精度をもつ検定法であると、供試線香にのみ検定にかんする変異要因があり、他はすべて一定にたもえたという仮定をおいて、相対的に比較しえられる。

両薬剤塗布蚊取線香の変質については、他日報告する予定である。

V 摘 要

Pyrethrins および allethrin を塗布した線香は、普通の除虫菊蚊取線香中に含有される pyrethrins 量におよばない分量でも、よくこれを凌駕する有効度をアカイエカの成虫にたいしてしめし、同濃度の塗布線香では pyrethrins より allethrin の方が有効である。ある濃度において 84.2% を落下仰臥せしめる時間の比をもつてその毒力の程度を比較すると、塗布線香の形態において使用した場合 allethrin は pyrethrins よりも 1.51 倍の毒力を有することをつた。なおカの成虫をもちいる蚊取線香の検定は、もし線香の素質があまり均一でない場合は、できうるかぎり沢

山の部分から試料をぬきとつて多くの実験をおこなう必要がある。

VII 引 用 文 献

- (1) Bliss, C. I. : Ann. App. Biol. 24 : 815 (1937).
- (2) 長沢純夫・漆葉千鶴子：防虫科学 14 : 31(1949).
- (3) 長沢純夫・住田史朗・平位省三：防虫科学 15:206 (1950).
- (4) 大沢清・長沢純夫：防虫科学 7.8.9 : 1(1947).
- (5) 高野武之助・上田陸生・村沢勇・大野稔：防虫科学 7.8.9 : 11 (1947).
- (6) 若園澤・平岡敬造・武居三吉：日本農薬学会誌 18:229(1942).
- (7) 若園澤：除虫菊の殺虫成分にかんする研究。神戸 (1948).

Résumé

The knock down effect of so-called pyrethrins and allethrin coating mosquitocide incense to adults of the common house mosquito (*Culex pipiens* var. *pallens* Coquillett), which is charged its active ingredient by suffusion method, is more effective at same concentration than the ordinary pyrethrum mosquitocide incense. And the knock down effect of allethrin coating mosquitocide incense is about 1.5 times as effective as the pyrethrins coating mosquitocide incense at 84.2 per cent knock down.

抄 録

Pyrethrolone の合成

Stanley H. Harper : Developments in Insecticide Chemistry: Synthesis of the pyrethrins.

Science Progress 155, July 1951. 449~458

Crombie, Harper 及び Thompson は次に示す11段階によつて (±)-trans-pyrethrolone の合成に成

