

- 45)
 (6) Hemmingsen, A. M. Quert. J. Pharm. Pharmacol., 6, 39, 187. (1933)
 (7) 浜田昌之・笹川田鶴子・大野稔: 防虫科学, 10, (1948)
 (8) 浜田昌之・大野稔: 防虫科学, 13, 19 (1949)
 (9) Müller, P.: Helv. Chim. Acta, 29, 1960. (1946)
 (10) 長沢純夫: 防虫科学 12, 12 (1949)
 (11) 大沢清・長沢純夫: 防虫科学, 7・8・9, 1 (1947)
 (12) Prill, E. A., A. Hartzell & J. M. Arthur: Science 101, 464 (1940).
 (13) Prill, E. A., M. E. Synerholm & A. Hart-

zell: Contr. Boyce Thompson Inst., 14 (6) 341 (1946).

- (14) Riemschneider, R.: Pharmazie 1950, 690
 Résumé

The toxicity of *p,p'*-dimethyl-DT, *p,p'*-diethoxy-DT and *p,p'*-DDD (Table I) to pupae of the common house mosquito (*Culex pipiens var. pallens* Cog.) when applied in water emulsion were compared with that of *p,p'*-DDT. The results lead to the conclusion that *p,p'*-dimethyl-DT, *p,p'*-diethoxy-DT and *p,p'*-DDD are ca. 1.11, 1.26 and 5.86 times as toxic as *p,p'*-DDT at the LD-50, respectively.

Studies on Synergist for Insecticides V. On the Concentration of Egonol by the Solvent Extraction. Hiromichi MATSUBARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University and Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Nov. 29, 1951. Botyu-Kagaku 16, 190, 1951. (with English résumé 192)

34. 農薬の共力剤に関する研究(第5報) 溶媒抽出によるエゴノールの濃縮に就て

松原弘道(岐阜大学農学部農薬化学教室及び京都大学化学研究所武居研究室) 26.11.29 受理

前報¹⁾に於て著者はエゴ油中のエゴノールが分子蒸溜により原油の9倍に濃縮されるのを報告したが、其の際エゴノールは初溜に其の大部分が溜出し、エゴ油の主成分である triolein と蒸溜温度がかなり異なる為溶媒によるエゴノールの選択抽出が可能の様に思はれたから、更に各種溶媒による其の抽出を研究したところ、methanol 及び90% acetone が抽出溶媒として適当であり、特に methanol によつて全エゴノールの55~64%が抽出され、抽出物中のエゴノールが原油の5.3倍に濃縮される事を見出したので此処に報告する。

油脂類中から溶媒により特殊成分を選択抽出する所謂 solvent extraction に関する研究²⁾は近年各国で多く行はれて居り、特に米国では胡麻油中の有効成分である sesamin を溶媒抽出により濃縮する方法に就ての特許³⁾も二三とられてゐる。

実 験

I. 各種溶媒による抽出試験

試料のエゴ油は昭和24年鳥取県産の種子を圧搾々油したもので、其の一般性状は次の通りである。

比重	屈折率	酸 価	鹼化価
$d_4^{25}=0.9277$	$n_D^{25}=1.4790$	4.6	194.8
沃素価 (wijs)	エゴノール (%)		
94.1	3.63		

抽出実験装置は約 10cc 容の自製小型分液漏斗に冷却器を附したもので、此の中に試験油を 0.5~1.0cc

入れ、更に一定容量の各種溶媒を加へ一定温度の恒温槽中で約5時間振盪し、後 3~4 時間静置し、下層の油層を抜き出し上層の溶媒をフラスコに採り溶媒を減圧で溜去し抽出量を求め、更に之を酒精加量で鹼化し液体抽出器で30時間エーテルを用ひエゴノールを抽出し、著者⁴⁾の考案した比色定量法によつてエゴノールを測定した。

エゴ油は *iso*-propyl alcohol, *n*-butyl alcohol, *iso*-butyl alcohol 及び *iso*-amyl alcohol には常温で、acetone には 40°, absolute alcohol には 66° で夫々完全に溶解するのを認めた。又水と完全に混合する溶媒で含水の場合はエゴ油と其の比重が近くなれば分液が困難である事が観察されたので、此処では methanol, absolute alcohol, 90% acetone 及び furfural の4種の溶媒をエゴ油の2倍容量用ひ各種温度で抽出試験を行つて第1表の様な結果を得た。

第1表の結果からエゴ油からエゴノールを濃厚な状態で抽出するには単一溶媒の場合は methanol で 40~60°, 90% acetone では 40~50° の抽出が適当で、工業化の観点からは methanol が最もよい様に思はれる。

尚一般に抽出温度の上昇につれて抽出物中のエゴノールの含量は僅か減少し、エゴノールの抽出率は増加するのが認められる。

methanol 及び 90% acetone 抽出に於て最高温

Table 1. Results of egonol extraction with various solvents from ego seed oil produced in Tottri Prefecture.

Solvent	Temperature °C	Extract %	Egonol content %	Yield of extracted egonol %
Methanol	40	4.1	21.4	24.3
	50	4.9	20.0	26.9
	60	5.3	20.9	30.7
	65	5.2	19.5	27.8
Absolute alcohol	40	20.4	5.5	20.4
	50	23.7	5.3	34.9
	60	36.4	3.7	36.4
90% Acetone	40	6.5	17.2	30.8
	50	7.2	15.9	31.4
	55	7.0	16.0	30.9
Furfural	30	23.8	8.2	53.8
	40	30.2	6.6	55.4
	50	37.6	5.3	54.5

Table 2. Relations between volume of methanol and yield of extracted egonol.

Volume of added methanol to oil (times)	Amount of extract %	Egonol content in extract %	Yield of extracted egonol to total egonol %	Concentration's ratio of egonol in extract and original oil (times)
2	5.3	20.9	30.7	5.8
4	9.5	14.2	37.1	3.9
6	12.5	14.0	44.9	3.9
8	16.0	10.5	43.0	3.0
10	18.1	10.9	52.3	3.0
12	20.1	9.9	55.0	2.7
14	22.2	9.2	55.0	2.5

度に於ての収率がそれより低温度のそれより僅か低いのは、其の温度が溶媒の沸点か或は沸点に近いから、長時間の処理により冷却器を通じこの微量の溶媒の蒸発損失に起因するものと思はれる。

以上実験によつてエゴノール抽出溶媒としては methanol が最も適当である事が解つたから、methanol の容積と抽出エゴノール量との関係を求めるため、エゴ油に対し2~14倍容積の methanol を用ひ60°で抽出試験を行ひ第2表の様な結果を得た。尙此の methanol 抽出は回分操作を行はず全 methanol で1回抽出を行つたものである。

以上の様に methanol の単一抽出操作では methanol を14倍容積の様な多量用ひても全エゴノールの55%以上は抽出不可能である事を知つた。これは原油

中のエゴノールの存在形態が二種或は其れ以上あるのに原因すると思はれる。

液体抽出に於て一定量の溶媒を用ひる場合は回分操作を得策とするは勿論であるが、分離率から概算するとエゴ油に対し其の6~8倍容積の methanol を3~4回に分割し抽出する時は抽出可能形態のエゴノールの殆んど大部分が抽出されるものと推定される。

II. Methanol 抽出大量試験

前報¹⁾の分子蒸溜の際に用ひた岐阜県産エゴ油と同一試料を多量用ひ、之に2倍容積(重量では約1.7倍)の methanol を加へ4回、50°で抽出し(合計8倍容、重量では6.75倍)其の得量、各部分の組成及特数等を研究し第3表の様な結果を得た。

即ち岐阜県産エゴ油を50°で methanol の2倍容で4回抽出する時は、所謂 egonol concentrate として12.2%、エゴノールとしては64.5%の収率を示し、エゴノールの濃度は原油の5.29倍となる。此の egonol concentrate を更に溶媒処理のみによつて濃厚にする事は溶解度の類似性から困難の様と思はれる。

尙此の場合の残油の不純化物含量、酸価、沃素価及び比重は原油より僅か減少し、又酸価は僅かに増加する。

III. Methanol 抽出残油中よ

り90% Acetone による残留エ

ゴノールの抽出試験

前実験に於ての methanol 抽出残油中には尙エゴノールが0.84%含有され、之は全エゴノールの23.5%に相当してゐるが、

前述の実験によれば methanol では抽出困難の形態であるから、溶媒を90% acetone に替へ40°で6及び12倍容の溶媒を1回用ひ此の残留エゴノールの抽出試験を行ひ第4表の様な結果を得た。

即ち残油に対し12倍容の90% acetone を用ひても全残留エゴノールの67%が抽出されるのみで、又抽出物中のエゴノールの含量も低く漸く原油に近い程度となる。

総 括

1. エゴ油中からエゴノールを抽出する爲、methanol, absolute alcohol, 90% acetone 及び furfural で抽出試験を行ひ、methanol 及び90% acetone が抽出溶媒として適当である事を認めた。

鳥取県産のエゴ油に於ては60°で14倍容の me-

Table 3. Results of large scale experiment upon egonol extraction with methanol from ego seed oil produced in Gifu Prefecture.

A. Yields and Compositions

Fraction	Oil		Egonol			Unsaponifi- ables %
	Weight g.	Yield %	Content in oil	Weight g.	Yield %	
Original oil	250.00	100.0	3.13	7.83	100.0	12.5
Egonol con- centrate	30.5	12.2	16.56	5.05	64.5	50.3
Residual oil	218.9	87.6	0.84	1.84	23.5	8.7

B. Color, Appearance and Characteristics

Fraction	Color and appearance	Specific gr- avity (d_4^{30})	Refractive index (n_D^{20})	Acid value	Saponifica- tion value	Iodine value (w_{ijs})
Original oil	brown	0.9270	1.4773	1.3	189.2	93.1
Egonol con- centrate	black-brown very viscous	1.0046	1.5120	7.9	168.2	92.5
Residual oil	brown	0.9179	1.4737	0.8	191.3	92.0

Table 4. Results of egonol extraction with 90% acetone from residual oil produced by methanol extraction.

Volume of 90% acetone to residual oil (times)	Amount of extract %	Egonol			Unsaponifiables in extra- ct	
		Content in extract %	Yield %	Concentra- tion's ratio in extract and original residual oil (times)	Content %	Per cent. to original re- sidual oil %
6.0	9.6	5.64	64.3	6.7	50.6	4.9
12.0	18.7	3.02	67.1	3.6	69.3	12.9

methanol を用いても、全エゴノールの55%以上を抽出することは不可能であつた。これはエゴノールが異つた形態でエゴ油中に存在してゐる爲と思はれる。

一般に原油の6~8倍容のmethanolを3~4回に分割し40~60°でエゴノールを抽出するのが適当と思はれる。

2. 岐阜県産エゴ油を用いた大量試験では2倍容(重量では約1.7倍)のmethanolを用ひ、50°で4回抽出して得た濃縮油は、油としては12.2%、エゴノールとしては64.5%の収率を示し、濃縮油中のエゴノールの濃度は原油の5.29倍となつた。

残油中に残存するエゴノールを別の溶媒で抽出する目的で、40°で12倍容の90% acetoneを用ひ1回抽出しても、全残留エゴノールの67%が抽出されるのみであり、又抽出物中のエゴノールの含量も低かつた。

本研究に当り終始御鞭撻を戴いた高橋徳蔵博士に厚く感謝する。

文 献

- (1) 松原弘道, 表 美守: 防虫科学, 16, 103 (1951)
- (2) Treybal: Ind. Eng. Chem., 43, 79 (1951); 阿部芳郎: 工化, 54, 229 (1951)
- (3) Simanton: U. S. P. 2463324; C. A., 43, 3969 (1949); Omohundro, Fanto, Reich: U. S. P. 2467903, 2467904; C. A., 43, 5151 (1949)
- (4) 松原弘道: 防虫科学, 16, 99 (1951)

Résumé

1. For the purpose of the extraction of egonol from ego seed oil, an extraction test was carried out using methanol, absolute alcohol, 90% acetone and furfurol, and, as the result, methanol and 90% acetone were found to be most suitable as the solvents. In the case of the ego seed oil produced in Tottri Prefecture, it was impossible to extract with methanol more than 55% of the total egonol even though that of 14 times

by volume at 60°C was being used.

This seems to have been caused from the fact that the egonol exists in the ego seed oil in a different state. In general, it is quite proper to extract egonol by treating with methanol 6~8 times of the original oil by volume, dividing into 3~4 times between 40~60°C.

2. Egonol concentrate obtained by a large-scale experiment using ego seed oil produced in Gifu Prefecture, using methanol 2 times by volume at 50°, extracted 4 times, showed the yield of 12.2% as a oil, 64.5% as the egonol;

and the concentration of egonol in the concentrate being heightened to 5.29 times as much as the original oil.

The composition and characteristics of the concentrate and residual oil were examined in detail.

In order to extract egonol remaining in residual oil by another solvent, 90% acetone was applied once with 12 times by volume at 40°, with the results of extraction of only 67% of total residual egonol, and egonol content in the extract being rather small.

Insecticidal Action of Volatile Compounds. Toxicity and Action of Gaseous Insecticides (3rd Report). Chukichi HARUKAWA, Syunro UTIDA, the late Yasaburo NISIKAWA Masao KIYOKU, Turuhiko KONDO, Masayosi YOSIDA & Nobusuke SUZUKI. Received Nov. 30, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 193. 1951 (With English résumé 219).

35. 揮発性化合物の殺虫力* 毒性瓦斯の殺虫力並に作用 (第3報) 春川忠吉・内田俊郎
故西川彌三郎・清久正夫・近藤鶴彦・吉田正義・鈴木信輔 26. 11. 30 受理

緒言

著者等は数種の揮発性化合物の呼吸中毒剤としての毒力について、こゝ数年にわたつて研究を續けて來た。その目的については第1報⁽¹⁾において筆者(春川)が述べたとおりである。筆者は個人的事情によつて今日までその実験結果を整理発表するを得なかつた次第である。

揮発性物質の毒性については既に幾多の研究成績があるにも拘らず吾々がこの研究を企てた理由についても既に述べたのであるが、害虫防除の目的で、燻蒸を行うに當つてはなるべく経済的でしかも効果が確実であるように比較的長い時間の燻蒸を行うことが望ましい場合が多い。従來外国で行われた研究の多くのものにあつては5時間乃至7時間位の作用時間がとられている。(W. MOORE, 1917⁽²⁾, 1918⁽³⁾; A. L. STRAND; 1930⁽⁴⁾; J. R. BUSVINE, 1938⁽⁵⁾; F. W. FISK & H. H. SHEPARD, 1938⁽⁶⁾等) せいぜい長い作用時間を採用したのもでも16時間乃至24時間位である。(L. PENSON & G. F. MACLEOD, 1936⁽⁷⁾; H. H. SHEPARD & D. L. LINDGREN, 1934⁽⁸⁾)

吾々は原則として48時間燻蒸とし、時として比較のために24時間燻蒸を行った。

毒性ガスの毒力を比較すべき方法として筆者はかつて一方法を提唱した⁽⁹⁾。しかし、この方法によれば毒力を示す数値は不名数となり、実用性に欠けている欠点があるのみならず、平均致死量の大小を知ること

得ない。近年になつて大沢及び長沢⁽¹⁰⁾は殺虫剤の毒力を比較する方法を提唱した。この方法は昆虫の殺虫剤に対する感受性の変異に関する BLISS の理論に立脚し、供試昆虫の標準偏差を考慮して殺虫能率、中央致死量、k次有効致死量、絶対有効度等の概念を導入するにある。しかし、このk次有効致死量なるものはつまり供試虫のほぼ全部を殺す藥量を示そうとするにあるものと言える。

本報文においては筆者は平均致死量(或は中央致死量即ち MLD)及び供試虫の99%を殺す藥量(即ち LD-99)に基いて各種薬品の毒力を比較することにした。即ちこれらの藥量が小さいほど毒力が大なることを意味する。学術的には MLD によつて毒力を比較するのが正しいとされているが、実用的には LD-99、或は大沢氏等の言われるごとく3次有効致死量の如きをとるがよいと思う。

この研究は前述のごとく筆者が京都大学在職中に企てたものであり、これが遂行できたのは内田俊郎博士をはじめ表題にかかげた多数の研究室員諸君の熱心な協力の賜ものである。こゝにこれらの諸君に深甚な謝意を表する。なお実験記録の整理・計算に関しては内田博士及び昆虫学研究室員掛見富貴子嬢の多大の援助をえた。実はこれなくばこの報文は生れなかつたであらうと思われる。こゝに特にこれを述べて感謝の意を表す。なお本研究の遂行出來たのは文部省科学研究費をいたゞいたおかげである。謹んで当局に感謝の意を表す次第である。

* 京都大学農学部昆虫学研究室業績第197号