

Studies of the Supplements of Pesticides (VIII). Effects of  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_nH$  to Insecticides. Kôki HIROTA, Tadashi TAKEUCHI (Takamine Laboratory, Sankyo Co.) Received Jan. 17, 1955 *Botyu-Kagaku* 20, 1, 1955 (with English résumé 4)

1 農薬補助剤に関する研究 (第8報)  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_nH$  系の殺虫剤効力に及ぼす影響 広田幸喜・竹内 正 (三共株式会社 高峯研究所 農薬研究室) 30. 1. 17. 受理

Allethrine 及び DDT を主剤とし、非解離性界面活性剤  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_nH$  系を補助剤とした時のアズキゾウムシに対する殺虫力と活性剤の界面の恒数との関係を調べ、allethrine の場合は活性剤の濃度が増加する程、又 DDT の場合は高縮合のもの程殺虫力が小でありその作用機構に活性剤のミセル形成能及び虫体組織の含脂物が関与する事を推察した。

非解離性界面活性剤の発達には農薬の製剤に多大の変化を与えている。しかし現在農薬補助剤として基礎的な研究は殆ど行われていない。現在表面張力、界面張力、接触角等の測定により、界面化学的な面から評価されて居るが第5報<sup>(1)</sup>に於いて報告した如く、生物に対する影響、農薬の効力に対する影響はこの測定だけでは満足出来るものでなく、吾々はこれらの関係に就いて追求してきた。

W. Ebeling<sup>(2)</sup> (1937) は California red scale に対し硫酸ニコチン、及び Na-dinitro-o-cyclohexylphenol の一定濃度の効果に対する界面活性剤の影響を調べ、殺虫力は添加した界面活性剤に比例する事を報告している。この結果を吾々は再検討し、初めアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. を用い、硫酸ニコチンの効力に対する各種界面活性剤の影響を調べたが、同様な成績を得る事が出来ず供試昆虫を色々検討、試験した結果、ゴボウヒゲナガアブラムシ *Macrosiphum gobonis* Matsumura を使用した場合、或る程度相似した傾向を得た<sup>(3)</sup>。一方、A. E. Alexander は石炭酸の殺菌力に対する活性剤の影響は其のミセル形成限界濃度附近で殺菌力が最も大きく現われる事を報告している<sup>(4)</sup>。吾々は稍胡麻葉枯菌 *Ophiobolus Miyabeanus*, 馬鈴薯白絹病菌核 *Hypochochys centrifugus* に就き酢酸フェニール水銀の効力に対する活性剤の影響を調べたところ、明かに活性剤の比較的低い濃度附近に於いて殺菌力は最高を示した<sup>(5)</sup>。又種子における同薬剤の薬害に対する活性剤の影響は種子の種類によつて2つの型があることを明かにした<sup>(6)</sup>。その後アズキゾウムシに対するアレスリンの効力に及ぼす活性剤  $C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_nH$  の影響を調べたところ前記のゴボウヒゲナガアブラムシの場合と異なる傾向を示し濃度に反比例して殺虫力は減

じ、其の減じ方も活性剤の  $(CH_2CH_2O)_n$  基の長さに影響される結果を得た<sup>(7)</sup>。以上の結果を総合すると活性剤の薬効に及ぼす影響は前報<sup>(6)</sup>で示した第1図の型に大別することが出来、その要因は活性剤のHLB (Hydrophile Lypophile Balance) と生物の種類、即ちこれらを構成する体組織の親脂的、親水的な度合に左右される事を推察して来た。

今回吾々は  $C_9H_{19}$    $(CH_2CH_2O)_nH$  系

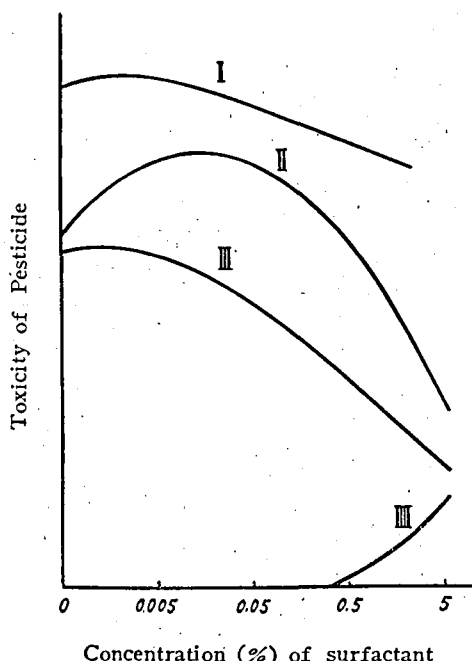


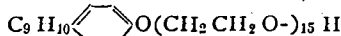
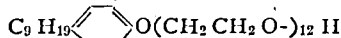
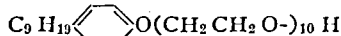
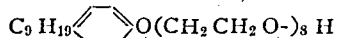
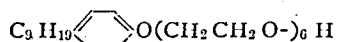
Fig. 1. Four types of the efficiencies of surfactant to toxicities of pesticides.

の数種に就き二三の実験を行つたのでこれに就いて報告する。

### 実験

#### 1) 使用界面活性剤

Polyoxyethylen nonylphenol 中、次記の縮合度(平均縮合度)のものを使用した。



#### 2) 表面張力及び界面張力の測定

表面張力は Du Noüy の Tensiometer を用い、又界面張力の測定は流動パラフィンに対して行い、同様 Tensiometer によつて測定した<sup>(6)</sup>。即ち一定容器

に一定量の検液を入れ、検液でぬらした白金環を其の表面に位置せしめ、定量の流動パラフィンを除々に流し二層を作り、Tensiometer の指針をまわし環が完全に検液を離れて上層液中に移行する迄に要した示度を読み、水との比較に於いて dyn/cm を求めた。温度は 21°~23° に於いて行つた。

#### 3) 接触角の測定

小滴の拡大投影による方法を用い、其の詳細は第 1 報と同様である。<sup>(6)</sup> その結果第 1 表に示す如くなつた。

#### 4) アレスリンの殺虫力に及ぼす界面活性剤の影響

アレスリンの結晶を 10% エチルアルコールに溶解して 0.02% 液を調整し、これに前記の縮合度の異つた界面活性剤をそれぞれ所定の濃度に含有せしめた。この調製液 15 cc 中に供試虫 25 個体を 10 秒間 (23°) 浸漬し、28° の定温器中にて 24 時間放置後、死虫数を集計した。供試昆虫はアズキゾウムシ *Callosobruchus chinensis* L. で当研究室にて永代飼育せるものを使い、実験は二連区、三回繰返して行つた。結果は第 2 図にしめた。

Table 1. Surface chemical abilities of  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  (21—23°)

| Degree of condensation | Concentration % | Surface tension $\gamma$ dyne/cm | Contact angle $\theta$ | Penetrating coefficient $\gamma \cos \theta$ | Spreading coefficient $\gamma (\cos \theta - 1)$ | Interfacial tension dyne/cm |
|------------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|
| 6 mol.                 | 5               | 42.6                             | 41°                    | 32                                           | -10                                              | 22                          |
|                        | 0.5             | 42.6                             | 43                     | 31                                           | -11                                              | 22                          |
|                        | 0.05            | 42.6                             | 45                     | 29                                           | -12                                              | 23                          |
|                        | 0.005           | 42.6                             | 46                     | 29                                           | -13                                              | 27                          |
| 8 //                   | 5               | 42.6                             | 43                     | 31                                           | -11                                              | 22                          |
|                        | 0.5             | 42.6                             | 46                     | 29                                           | -13                                              | 22                          |
|                        | 0.05            | 42.6                             | 47                     | 28                                           | -14                                              | 23                          |
|                        | 0.005           | 42.3                             | 59                     | 22                                           | -21                                              | 27                          |
| 10 //                  | 5               | 44.0                             | 44                     | 31                                           | -12                                              | 23                          |
|                        | 0.5             | 44.0                             | 47                     | 30                                           | -14                                              | 23                          |
|                        | 0.05            | 44.0                             | 51                     | 27                                           | -16                                              | 23                          |
|                        | 0.005           | 45.9                             | 73                     | 13                                           | -32                                              | 26                          |
| 12 //                  | 5               | 45.3                             | 50                     | 28                                           | -16                                              | 23                          |
|                        | 0.5             | 45.3                             | 52                     | 27                                           | -18                                              | 23                          |
|                        | 0.05            | 45.3                             | 53                     | 26                                           | -18                                              | 23                          |
|                        | 0.005           | 49.0                             | 75                     | 12                                           | -36                                              | 27                          |
| 15 //                  | 5               | 47.0                             | 57                     | 25                                           | -22                                              | 23                          |
|                        | 0.5             | 47.7                             | 60                     | 23                                           | -24                                              | 24                          |
|                        | 0.05            | 47.7                             | 69                     | 16                                           | -31                                              | 25                          |
|                        | 0.005           | 53.1                             | 79                     | 9                                            | -43                                              | 30                          |

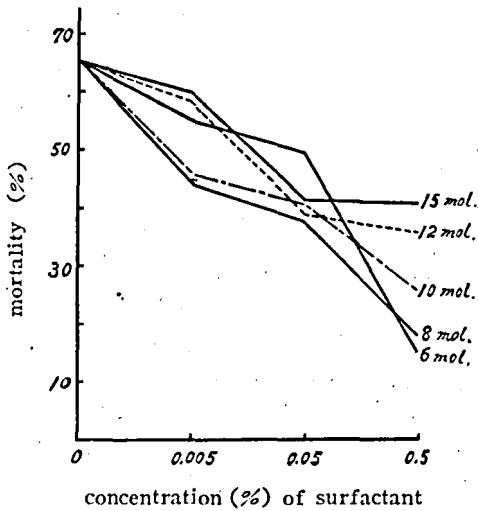


Fig. 2. Effects of surfactants to the toxicity of allethrine.

尚 10% エチールアルコール液に就いてブランクテストを行つたが死虫は認められなかつた。しかしアルコールの影響は当然考えなくてはならないが実験の目的から一応無視することにした。

この結果より見ると活性剤の濃度に比例してアレスリンアルコール液の効力が抑制されることは明かである。各縮合度別の差はこのデータだけでは未だ結論出来ないで更に追求する積りである。

#### 5) DDT 乳剤に於ける界面活性剤の影響

前記の活性剤をそれぞれ DDT 乳剤の乳化剤として用い縮合度の変化と殺虫力に就いて調べた。即ち次の処方に従つて 4 種の製剤を作り各々に就いて試験した。

処方 乳 化 剤 10%

主 剤 23.81% (pp'-DDT として 20%)

キシロール 46.19%

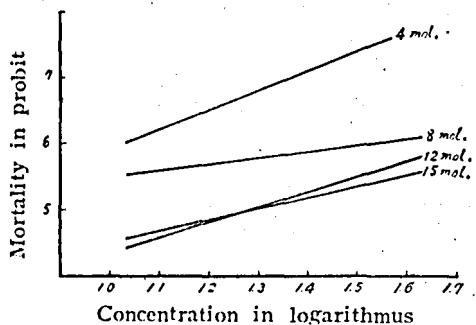


Fig. 3. Probit regression lines for the effect of emulsifiers to mortalities of DDT emulsions.

以上の乳化剤は 4, 8, 12, 15 mol. の polyoxyethylen nonylphenol の 4 種である。

上記供試薬剤を蒸留水にて 200, 400, 600, 800, 1000 倍の 5 段階に稀め、此の稀釈液 15 cc を試験管に取り 23° にて供試虫 25 個体を 10 秒間浸漬し 3 寸シャーレに入れ定温器 28° 中にて 24 時間及 48 時間経過後死虫数を集計した。此の結果を第 2 表、第 3 表、第 3 図に示した。

Table 2. The effect of Polyethylen nonylphenol to the toxicity of DDT emulsion.

The mortality (%) after 24 hours.

| emulsifier<br>dilution | 4 mol. | 8 mol. | 12mol. | 15mol. |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 : 200                | 66.7   | 17.1   | 6.3    | 2.1    |
| 1 : 400                | 61.8   | 2.3    | 0      | 0      |
| 1 : 600                | 59.5   | 4.1    | 2.0    | 2.2    |
| 1 : 800                | 59.3   | 0      | 0      | 4.6    |
| 1 : 1000               | 55.1   | 9.4    | 0      | 0      |

The mortality (%) after 48 hours.

| emulsifier<br>dilution | 4 mol. | 8 mol. | 12mol. | 15mol. |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 1 : 200                | 100    | 87.7   | 60.0   | 79.5   |
| 1 : 400                | 97.9   | 51.3   | 50.9   | 41.5   |
| 1 : 600                | 93.9   | 67.8   | 40.9   | 26.3   |
| 1 : 800                | 82.0   | 62.5   | 16.5   | 33.4   |
| 1 : 1000               | 88.8   | 69.7   | 22.0   | 23.1   |

Table 3. Mortality in Probit.

| log dosage | 4 mol. | 8 mol. | 12mol. | 15mol. |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| 1.69897    | —      | 6.1601 | 5.2533 | 5.8239 |
| 1.39794    | 7.0335 | 5.0326 | 5.0226 | 4.7853 |
| 1.22011    | 6.5464 | 5.4621 | 4.7699 | 4.3659 |
| 1.09691    | 5.9154 | 5.3186 | 4.0259 | 4.5711 |
| 1.0000     | 6.2160 | 5.5158 | 4.2278 | 4.2644 |

これを見ると乳化剤の種類によつて効力の差が認められ、活性剤の縮合度の差に従う傾向を示してゐる。これは効力の絶対値が増加したためか減じたためか標準剤の選定が困難なため決定し難いが、界面張力が高い方が効力は減じて居る。界面張力によつて左右される原因は乳濁液の粒子の形状、滲透力、附着力等が考えられるが、此の何れに起因するかは簡単には決定し難い。

## 要 約

非解離性界面活性剤  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_n$  II の各縮合度のもに就き表面張力、及びパラフィン面に対する接触角を測定し縮合度の変化と界面活性剤の能力との関係を調べ更にアズキゾウムシを対象にしてアレスリン液の殺虫力が前記活性剤にて如何に変化するかを調べた。その結果一般に界面活性剤の濃度の増加は殺虫力を減少せしめた。

又 DDT 20% 乳剤の乳化剤としてそれぞれ前記界面活性剤の 4, 8, 12, 15 mol. を使用し殺虫力を調べた所、その間に相違が見られ、高縮合の活性剤使用の場合、低縮合の場合に比べて殺虫力は低かつた。しかしこれは高縮合の場合、殺虫力が抑制されたのか、低縮合の場合殺虫力が増加したのか明かでない。

以上の結果を総合すると既述の物理的測定によつてのみ殺虫剤に対する界面活性剤の影響を判断する事は出来ない。これは活性剤のミセル形成の影響と虫体が含まれる蠟質物、類脂物の量や質に左右されるためと考えられる結局これらの作用方式は緒言にて述べた作用曲線に従つて居る事が判つた。

## 引 用 文 献

- (1) 広田, 竹内: 昭和29年4月・農芸化学会にて発表。
- (2) W. Ebeling: *Hirgardia* 12, 665—698 (1939)
- (3) 広田, 桑田: 高峯研究年報 4 150—155 (1952)

- (4) A. E. Alexander: *Surface chemistry*, P. 299 (1949)
- (5) 広田, 角, 吉村, 桑田: 植病会誌 18 1—2 (1953)
- (6) 万波忠三郎: 日本薬理学雑誌 48 159—171 (1952)

## Résumé

The ability of surfactant,  $C_9H_{19}$    $O(CH_2CH_2O)_n$  II, as supplement of pesticides was inspected by means of the tests of surface tensions, interfacial tensions for liquid paraffine and contact angles on paraffine plate.

When surfactant was added to 0.02% allethrine solution, the mortality of the adults of Azuki bean weevil (*Callosobruchus chinensis* L.) decreased as the increasing of the concentration.

DDT emulsion that was prepared with emulsifier of various condensation degrees such as 4 mol, 8 mol, 12mol and 15mol respectively, was tested on mortality of Azuki bean weevil, when the lower condensed surfactant was used, the mortality was greater.

About these facts, we inferred that the action of surfactant to insecticides was influenced by the amount and the nature of lipid which was contained in insect body as well as the nature of surfactant.

# On the Synergistic Action of Crystalline Pyrethroresine with Pyrethroids. I. Teiichi TAMURA and Hiromichi MATSUEARA (Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Nagoya University and Dept. of Agr. Chem., Faculty of Agr., Gifu University)

Received Jan. 28, 1955. *Botyu-Kagaku* 20, 4, 1955. (with English résumé, II)

## 2. ビレスロイドに対する除虫菊結晶性樹脂の共力効果について (第1報) 田村第一・松原弘道 (名古屋大学 農学部 農芸化学教室・岐阜大学 農学部 農芸化学教室) 30.1.28. 受理

除虫菊樹脂中から分離した結晶性樹脂及び其の塩酸分解物はアカイエカ幼虫に対し毒力を有せず、又其のビレスロイドによる致死に対しても全く共力効果を示さないが、ピレトリンによるイエバエの落下仰転に対しては共力効果を示すのを認め、除虫菊剤の速効性の原因の一部はこの共力効果に依るものと想像せられるに至つた。

先に著者の1人田村及び共同研究者<sup>(1)</sup>は除虫菊有効成分を工業的に除虫菊花から石油ベンジンで抽出する際得られる樹脂中から mp 199° の結晶を分離し、其の化学的性質について報告した。著者等は本化合物並に其の塩酸分解により得られる mp 222~223° の結晶が methylenedioxyphenyl 基を有する事から、其

の pyrethroids に対する共力効果に興味をもち、其のアカイエカに対する毒性及び talc を媒剤としてこれに除虫菊粉或は除虫菊エキスを配合し pyrethrins 含量を 0.002% 或は 0.2% にした粉剤に除虫菊結晶性樹脂を pyrethrins の 2~17倍量添加しイエバエに対する落下仰転共力効果を撒粉降下装置法により試験し