

除蟲菊の有効成分定量に關する研究 (第9報)

Pyrethrin の光線及び熱に依る變質に就て

武 居 研 究 室

農學博士 武 居 三 吉

農 學 士 若 園 潔

平 岡 敬 造

除蟲菊の有効成分 Pyrethrin が乾花に於て、濃厚エキスを於て、或は又噴霧劑に於て、時間の経過と共に相當量の變質を來す事は既に多數の人に依つて明かにされてゐる。古く Abbott 氏⁽¹⁾は Pyrethrin 定量法の發表せられる以前に、除蟲菊乾花を硝子製圓筒に密閉し、5 年半の後其の殺蟲力を試験して何等變質を示さぬとした。然し當時は試験昆虫の飼育等も完全でなかつたから、此の結果は一概に信ずる事は出来なかつた。其後 Pyrethrin の定量法が相次いで發表せられるに至つて生物學的、化學的兩方面から研究が進められ、Hartzell 及び Wilcoxon 兩氏⁽²⁾は除蟲菊乾花を日光、紫外線及び熱に曝して Pyrethrin 含量の減損を比較した。此の結果何れの場合も Pyrethrin の減損を見、更に Pyrethrin-I と Pyrethrin-II が略等量に減少する事を明かにした。其後 Gnadinger 及び Corl 兩氏⁽³⁾は遊離 Pyrethrin に於ては Pyrethrin-II は Pyrethrin-I に比して速かに變質減損すると述べて居る。

之等 Pyrethrin の減損に就いて、Gnadinger 及び Corl 兩氏或は Tattersfield 及び Martin 兩氏⁽⁶⁾等は Pyrethrin 自體の變質に依るものであるとしたが、Ripert 氏⁽⁴⁾は Pyrethrin の變質に依るもので無く、除蟲菊中に存在する不飽和脂肪酸の影響なりとし、之等の酯類が Pyrethrin 分子を被覆して不溶性とする爲に定量結果を過少とし、又生物試験も低調を示すものであると斷定した。

余等は之等の問題を明かにする目的を以つて除蟲菊濃厚エキスをを使用して日光或は熱に對する各種の試験を行ひ、其の間に減損する Pyrethrin の量を先きに發表した容量法 及び比色法で定量化して Pyrethrin-I 及び -II の變異を比較し、又之等兩定量法に依つて現はれる種々の事實を知つたので以下に報告する次第である。

實 驗

1. 除蟲菊エキスの日光に依る變質.

除蟲菊乾花を石油ベンゼンで抽出し、濃縮した Pyrethrin 約20%の濃厚エキス0.4~0.5gを豫め恒量を測定したペトリ皿に採取し、揮發性物質を自然蒸發せしめる爲めに蓋を取つて 1.5時間室内に放置後、秤量して試料採取量とした. ペトリ皿40個に此の方法で試料を採り、其の半數宛を以つて直射日光に依る變質及び輻射日光に依る變質を見た.

A. 直射日光に依る變質.

上記試料を昭和15年5月から7月に至る60日間當研究所の屋上に放置して、其の間第1表の如く度々 Pyrethrin 含量を容量法及び比色法で定量した. 一定時日放置した試料は加熱酒精を少量加へて湯煎上で硝子棒で良く攪拌溶解せしめ、溶液を丸底フラスコ (150cc容) に集める. 此の操作を4~5回反覆し、容量法で定量する場合にはN/2酒精曹達20ccを加へて 1.5時間加水分解し、終了後酒精を溜去して後、常法に準じて操作を進めた. 比色法で定量するには加熱酒精溶液を直ちに三角壺 (100cc容) に移し、ペトリ皿を加熱酒精で充分洗滌して全溶液を約80ccとし、鹽基性醋酸鉛處理を行ひ以下常法に準じた. 容量法及び比色法で定量した結果を一括表記すれば次の如くなる.

放置日數	第 1 表					比 色 法	
	容 量 法						
	Pyrethrin-I		Pyrethrin-II		Pyrethrins		
	%	減損%	%	減損%	%	減損%	
0	8.88	0	12.86	0	20.38	0	
5	8.60	2.25	12.33	4.21	18.42	9.61	
10	7.50	15.54	12.93	-0.54	16.28	20.12	
20	6.84	22.97	12.83	0.31	15.17	25.56	
30	5.91	33.44	11.43	11.12	12.67	38.07	
40	4.78	46.17	11.15	13.29	11.00	46.02	
50	4.10	53.83	11.11	13.61	10.29	49.51	
60	3.40	61.71	10.91	15.16	9.11	55.29	

以上の如く容量法に依る時は、Pyrethrin-I 及び -II が直接日光に依つて受ける變質は、最初は何れも減少量少く實驗誤差範圍内に過ぎないが、10日後には Pyrethrin-I の減損増大し、以後益々其の傾向を大にする. Pyrethrin-II は30日後に於て減損著しく以後は少量乍ら増加する. 容量法に較べると比色法に依る結果は著しく變質量が高い. 之は容量法に於ては Pyrethrin 自身が變質を受けても別に恐らく脂肪酸類或は樹脂酸類の如き容量法に際して菊酸類と

類似の行動をする物質を生成する爲めに、之等の物質も容量法に感じて其の結果を過大にするのであるが、茲に注目すべきは容量法に依る Pyrethrin-I の變質割合と比色法の全 Pyrethrin の變質割合とが極めて良く一致して居る事である。此の事實は、光線に依る變質(概して酸化)に際しては、Pyrethrin 分子内で特に變質を多く受けるのは、Pyrethrolon 基であつて、従つて還元力の消失となり比色法の結果を低下する。それと同時に此の基の酸化分解に依つて生ずるものは、二鹽基性酸或は Oxy 酸乃至は Keton 酸等であつて何れも第二菊酸に極めて類似の行動を採る酸である事は想像に難くない。従つて光線に依る變質を受けた Pyrethrin を定量する際に、容量法に依れば第一菊酸即ち Pyrethrin-I は正しい値を示すが、第二菊酸即ち Pyrethrin-II の値は極めて信頼出来ないものになる。試みに Pyrethrin-I と Pyrethrin-II とが全く並行に變質を受けるものと假定して、變質を受けない試料中の兩物質の割合と變質後の Pyrethrin-I の値から、變質の各階梯の全 Pyrethrins を算出して、比色法で得た値と比較して見ると第2表の様になる。

第 2 表

放置日数	容量法で得た第一菊酸のみ より算出した Pyrethrins		比色法で定量した 全 Pyrethrins	
	%	減損%	%	減損%
0	21.74	0	20.38	0
5	21.07	3.08	18.42	9.61
10	18.37	15.50	16.28	20.12
20	16.76	22.91	15.17	25.56
30	14.48	33.39	12.62	38.07
40	11.71	46.13	11.00	46.02
50	10.04	53.81	10.29	49.51
60	8.33	61.68	9.11	55.29

即ち變質の各階梯に於て兩者の結果は可成り接近した値を示して居る。此の結果から明かな如く、變質過程に於ける第二菊酸即ち Pyrethrin-II の値は定量結果に較べて遙かに少いものであつて、單に容量法に依る定量値から Pyrethrin の變質程度を知らんとする事は頗る危険であるが、實際變質を來した試料中の Pyrethrin-I 及び -II の割合は、-I に比して -II が非常に多いから直ちに之を知る事が出来る。

B. 間接日光に依る變質

以上は直射日光を受けた場合の變質を示したものであるが、直接日光を受けぬ室内に於ても相當量の Pyrethrin の變質あるを知つた。試料は前實驗と同様の方法で採取し、北側のみから採光する部屋の窓端に放置して、60日間の Pyrethrin の減損を観察して見た。容量法及び

比色法で定量した結果を一括表記すれば第3表に示す如くである。

放置日数	第 3 表				比 色 法	
	容 量 法		Pyrethrin-II		Pyrethrins	
	Pyrethrin-I					
	%	減損%	%	減損%	%	減損%
0	8.88	0	12.86	0	20.38	0
5	8.56	3.60	12.41	3.50	20.28	0.49
10	8.76	1.35	12.34	4.04	18.99	6.82
20	8.56	3.60	12.32	4.20	18.17	10.84
30	6.83	22.86	12.41	3.50	17.00	11.58
40	5.78	34.91	12.66	1.55	16.52	18.94
50	5.63	36.59	12.55	2.41	15.57	23.60
60	5.56	37.39	11.74	8.71	14.31	29.78

以上の如く、直接日光を受けぬ場合も Pyrethrin -I 及び -II は何れも變質を認めるが、最初は極めて微量を失ふに過ぎない。60日間に於て、容量法、比色法共に其の受ける變質は直射日光の場合の約半量である。之に依つても光線の強い程變質の著しい事を知る事が出来る。本實驗に於ても容量法に較べると比色法に依る結果は著しく變質量が高い。之は (A) の場合と同様な機構の爲めに起るものと考へて差支へない。今試みに Pyrethrin-I と -II が全く並行に變質を受けるものと考へて變質を受けない試料中の兩物質の割合と變質後の Pyrethrin-I の値から、變質の各階梯に於ける全 Pyrethrin 値を算出して、比色法で得た値と比較して見ると次表のようになる。

放置日数	第 4 表			
	容量法で得た第一菊酸のみより算出した Pyrethrins		比色法で定量した全 Pyrethrins	
	%	減損%	%	減損%
0	21.74	0	20.38	0
5	20.97	3.54	20.28	0.49
10	21.46	1.28	18.99	6.82
20	20.97	3.54	18.17	10.84
30	16.73	23.04	17.00	11.58
40	14.16	34.86	16.52	18.98
50	13.79	36.56	15.57	23.60
60	13.62	37.35	14.31	29.78

以上の様に、Pyrethrin-I から算出して得た Pyrethrin 量と、比色法で定量した全 Pyrethrin 量とは略同様の傾向を示して減損してゐるから、Pyrethrin-II も Pyrethrin-I と並行して變質を受けるものと考へられる。従つて斯る變質を受けた試料に就いて容量法で定量を行ふ事は適當でないと言ふ事が出来る。

2. 除蟲菊エキスの加熱に依る變質.

實驗試料は 1 に於けるものと同様にして採取した. 試料30個を 60° 及び 80° の恒温器中に半數宛入れ, 光線の影響を受けぬ様に閉鎖して一定時日經過後容量法及び比色法で Pyrethrin 含量を定量して, 其の變質を比較した.

A. 80° 加熱に依る變質.

變質の全階梯に於ける Pyrethrin 量を容量法及び比色法で定量した結果を一括すれば次表の通りである.

第 5 表

放置日數	容 量 法				比 色 法	
	Pyrethrin-I		Pyrethrin-II		Pyrethrins	
	%	減損%	%	減損%	%	減損%
0	10.00	0	13.72	0	21.43	0
1	9.37	6.30	13.63	0.65	20.98	2.09
3	9.40	6.00	13.51	1.53	20.83	2.80
7	8.21	17.90	13.30	3.06	19.86	7.32
14	7.02	29.80	14.39	-4.88	18.68	12.82
21	4.82	51.91	15.16	-10.49	16.90	21.14
28	3.16	68.40	15.98	-16.47	16.22	24.31

容量法に依る結果を見るに, Pyrethrin-I の減損大なるに反して, Pyrethrin-II は逆に増加の傾向を示す. 之は前述の如く Pyrethrolon の酸化分解に依つて生じた二鹽基性酸, Oxy 酸又は Keton 酸が定量に際して菊酸類と同様な行動を採るために, 之等の物質が第二菊酸即ち Pyrethrin-II として算出せられるものであつて, 信賴出來ぬ結果と言ひ得る. 前實驗に於けると同様にして Pyrethrin-I のみの値から變質の各階梯の全 Pyrethrin を算出し, 比色法で得た結果と比較して見ると第 6 表の様になる.

第 6 表

放置日數	容量法で得た第一菊酸のみ より算出した全 Pyrethrins		比色法で定量した 全 Pyrethrins	
	%	減損%	%	減損%
0	23.72	0	21.43	0
1	22.23	6.28	20.98	2.09
3	22.30	5.99	20.83	2.80
7	19.47	17.91	19.86	7.32
14	16.65	29.81	18.68	12.83
21	11.41	51.89	16.96	21.14
28	8.56	63.91	16.22	24.31

第 6 表に依れば, 容量法に於ける變質が, Pyrethrin-I 及び -II に平行して進むと假定して

も、比色法の結果に較べて著しく大である。然も日光に依る變質の場合には、容量法、比色法共に略接近した値を示したのに反し、本實驗に於て斯る差異を生ずるのは、加熱の結果 Pyrethrolon 以外の還元性を持った物質を生成し、之が爲めに比色法の値が實際より高く表はれるものであらうと考へられる。

B. 60° 加熱に依る變質.

60° 恒温器中で加熱し、變質の各階梯を容量法及び比色法で定量した結果を一括すれば第7表に示す如くである。

放置日數	第 7 表				比 色 法	
	容 量 法				Pyrethrins	
	Pyrethrin-I		Pyrethrin-II			
	%	減損%	%	減損%	%	減損%
0	10.08	0	14.77	0	24.90	0
1	9.03	10.41	14.37	2.71	23.21	6.79
3	8.81	11.61	13.98	5.35	22.75	9.03
7	7.79	22.72	13.56	8.19	22.34	10.28
14	6.42	35.32	13.96	5.48	21.08	15.34
21	5.52	45.24	15.01	-1.62	20.25	18.67
28	3.92	60.81	16.78	-13.61	18.87	24.21

Pyrethrin-I は全量の60%餘を變質したが、Pyrethrin-II は逆に、13%餘の増加を示すに至つた。此の機構に就いては既に述べた通りである。前實驗と同様に Pyrethrin-I と Pyrethrin-II が全く並行に變質を受けたものと假定して、變質を受けない試料中の兩物質の割合と變質後の Pyrethrin-I の値から、變質の各階梯の全 Pyrethrin を算出して、比色法で得た値と比較して見た。

放置日數	第 8 表			
	容量法で得た第一菊酸のみより算出した全Pyrethrins		比色法で定量した全 Pyrethrins	
	%	減損%	%	減損%
0	24.85	0	24.90	0
1	22.26	10.42	23.21	6.79
3	21.71	12.63	22.75	9.03
7	19.20	22.74	22.34	10.28
14	15.82	36.34	21.08	15.34
21	13.60	45.27	20.25	18.67
27	9.66	61.12	18.87	24.21

80° 加熱の場合と同様に、容量法に於ける變質が Pyrethrin-I 及び Pyrethrin-II 共に並行して進むとすれば、比色法に較べて其の變質は著しい。此の機構に就いても、前實驗と同一の

推論が行はれ得るものである。

上記の實驗は何れも相當高溫度で長時間に亘つて行つたもので、實際除蟲菊エキスを加工の際に斯る状態に放置せられる事は絶無と言つて良い。唯斯る加熱を行ふと如何なる機構に依つて Pyrethrin の變質が行はれるかを知る爲めに實驗したものである。然らば實際に除蟲菊稀薄エキスを加熱濃縮する場合に如何なる程度の變質が起るかを知る爲めに次の様な實驗を行つて見た。

C. 除蟲菊濃厚エキスを短時間加熱した際の Pyrethrin の變質。

Pyrethrin 約15%エキスを丸底壺(150cc)に0.8g 前後採取し次表の如く加熱し Pyrethrin の變質を容量法及び比色法で定量し、無處理の同一試料中の Pyrethrin と比較した。

第 9 表

	Pyrethrin% (容量法)				Pyrethrin%(比色法)	
	I	II	I+II	變質%	I+II	變質%
無處理	6.31	8.28	14.59	0	14.62	0
90°.3時間加熱	6.25	8.49	14.74	-1.03	14.51	0.75
90°.5時間加熱	5.86	8.26	14.12	3.22	14.40	1.50

以上の如く短時間に加熱を行ふ場合も、僅少ではあるが變質が認められる。而も Pyrethrin-I の變質は Pyrethrin-II の變質に較べると大であるが、此の際生成せられた二鹽基性酸、Oxy 酸乃至は Keton 酸等が第二菊酸として定量せられて Pyrethrin-II に算入せられる事は前述の實驗と同様に考へて良い。

D. 除蟲菊エキスの稀薄溶液を通氣し乍ら加熱した際の Pyrethrin の變質。

Pyrethrin 約20%エキス 5.0000g を丸底壺(300cc)に採取し、石油ベンゼン(沸點100~120°) 250cc. を加へて溶解せしめ稀薄溶液とし(Pyrethrin 約0.5%) 通氣し乍ら 90°に10時間加熱した。加熱終了後石油ベンゼンを減壓下に 75°以下で溜去し、殘留液を容量法及び比色法で定量し、加熱せぬ同一試料と比較した。

第 10 表

	Pyrethrin% (容量法)				Pyrethrins(比色法)	
	I	II	I+II	變質%	I+II	變質%
無處理	8.71	11.24	20.01	0	19.06	0
90°.通氣し 10時間加熱)	8.11	10.94	19.09	4.60	17.05	10.54
„	8.18	10.68	18.86	5.74	16.93	11.17

通氣し乍ら加熱を續ければ Pyrethrin の變質を助長する事は明かであつて、比色法では10%以上の減損を示した。容量法だと減損の少い事は、既に前記各實驗で述べた如く非 Pyreth-

rin 物質の影響に依るものである。然し C. D の實驗から明かな如く、實際加工の爲めに加熱せられる時間の範圍内に於ては、Pyrethrin の變質は僅少である事を知つた。茲に於て前述の Ripert 氏⁴⁾の推察した如く、除蟲菊の有効成分の變質即ち見掛け上の Pyrethrin の減少と言ふ事は、Pyrethrin 其のものゝ直接變質も考へられるが、それ以上に他の供伴物質、例へば脂肪酸類や樹脂酸類の「質物中に包含されて不溶性となる結果效力を低下すると言ふ事を認めなくてはならない。此の事は除蟲菊の加工、殊に抽出工業には注意を拂ふ可き事と思ふ。

結 論

本研究は除蟲菊の有効成分 Pyrethrin が太陽光線或は加熱に依つて受ける變質を定量法に依つて知ると同時に其の機構を明かにする爲めに行つたもので、其の結果次の事實を知つた。

1. 除蟲菊エキスを直射日光の下に曝し、Pyrethrin の變質を起さしめ容量法及び比色法で定量するに、比色法に依る時は著しく其の變質量が多かつたが、之は容量法に於ては Pyrethrin 自身が變質を受けても、別に恐らく脂肪酸類及び樹脂酸類を生じ、之が菊酸と同一の行動をする爲に起るものである事を知つた。Pyrethrin-II が Pyrethrin-I と並行に變質すると假定して、Pyrethrin-I の變質量から算出した全 Pyrethrin と比色法で得た全 Pyrethrin の値は良く一致した。
2. 除蟲菊エキスを間接日光の下に放置した場合も前實驗の事實を裏書きする結果を得た。
3. 除蟲菊エキスを加熱すると、Pyrethrin の變質は著しく、然も容量法の變質は比色法のそれより多かつた。Pyrethrin-I の變質量から算出した全 Pyrethrin と比色法で得た全 Pyrethrin とは一致せず、比色法に依る變質少きは、Pyrethrolon 基以外の還元性物質を生成した爲であらうと思はれる。
4. 實際工業的に除蟲菊エキス製造の場合には、斯る長時間の射光及び加熱は行はれぬから、之に近い状態で實驗を行つたが、僅少の Pyrethrin の變質を認めるに過ぎず、直接大なる影響の無い事を確認した。従つて若しも斯る場合に除蟲菊抽出物中の Pyrethrin に著しい減損を見る様ならば、それは Pyrethrin そのものゝ變質では無くて他の夾雜物に依る不溶化と見るべきである。
5. Pyrethrin の變質を受けた試料を定量する事は、現在行はれてゐる定量法では極めて信頼し難く、化學的定量法に並行して適當な殺蟲試驗を行はねば、變質度を論議する事は危険である。

本研究は農林省の委託研究費で行つたものである。

文 獻

- (1) Abbott, W. S.: U. S. Dept. Agr. Bull., **771**, 1~8 (1919)
- (2) Hartzell, A. and Wilcoxon, F.: Contrib. Boyce Thomp. Inst., **4**, No. 1, 107~117 (1932)
- (3) Gnadinger, C. B. "Pyrethrum Flowers." 2nd Ed. p. 156 (1936)
- (4) Ripert, J.: Ann. fals., **27**, 580~595 (1934)
 " : " **28**, 27~38 (1935)
- (5) 武居三吉, 若園潔: 農化, **16**, 399 (1940)
- (6) Tattersfield, F. and Martin, J. T.: J. Agr. Sci., **24**, 598 (1934)