

Takeosuke TAKANO, Isamu MURASAWA and Minoru OHNO 1948:

On the Mosquitocide Incense made of Pyrethrum mixed with BHC (benzene hexachloride).
(Studies on the Mosquitocide Incense made of Pyrethrum mixed with synthetic organic compounds. III), *Botyu-Kagaku* 11: 15-19 (With English résumé, p. 18)

BHC 混用線香に就て 合成蚊取線香の研究 第3報

高野武之助・村澤 勇・犬野 稔

(京都大學化學研究所武居研究室)

昭和23年12月15日受付

緒 言

DDTの出現以來、之に刺戟されて各種の有機合成殺虫劑が發表されて居るが、中でもBHC即ち benzene hexachloride は其の勝れた殺虫力と簡易な製造工程との爲に、最近注目的となつて來た。BHCの強大な殺虫力は主として此の中の γ -異性体に依るものであり、諸種の蚊や家蠅を始め數多くの害虫に對して有効である事は、R. E. SLADE 氏⁽¹⁾により發表されて居る。そして之は熱、光は勿論酸化にも極めて安定で E. W. BATEMAN 氏等⁽²⁾はBHC 58%, 蔗糖 20%, KClO_3 20%, MgO 2%の割合の混合物を燃焼させて得た煙の中には、BHCが原料の 69.8% も不變で存在すると發表して居る。尙同氏等はDDTに就ても同様の實驗を行い、DDT 57%, 蔗糖 22.5%, KClO_3 18.5%, MgO 2%の混合物を燃焼させて、65~70%の効率で煙の中にDDTを得て居り、此の効率は混合物中の殺虫劑の量を減らせば更に高くなると述べて居る。又BHCはDDTと同様接觸中毒劑であると同時に、一方に於ては揮發性で燻蒸劑的な作用⁽³⁾も持つて居る。

吾々は第1⁽⁴⁾、第2⁽⁵⁾報に於て、除虫菊抽出粕を主原料とし之に benzophenone その他の化合物を混用した線香を作り、それらの燻煙の落下効力をイエバエ並にアカイエカに對して比較検討したが、本報告に於てはBHCが上に述べた諸性質より混用藥劑として適して居るので、純粹な γ -及び α -異性体並にBHC混合物を用いて線香を作り、それらの燻煙のイエバエに對する効力を Py-

rethrin, DDT 等と比較した。尙かゝるBHC混用線香を實際に使用した場合の、蚊に對する効力並に人畜に對する害の有無の問題は、此處では一應論外とし今後の研究に俟つ事とする。

實 驗

1. 線香の殺虫効果試驗方法：試驗裝置、供試虫、燻煙の濃度等はすべて第1報⁽⁴⁾に發表した通りであるが、唯試驗方法に於て第1報では線香が完全に燃え盡した所へ供試虫を追い込んで其の時より時間を測定したのに對し、本報では豫め供試虫を裝置内に入れて置き、此の中へ兩端に点火した線香を入れて此の時より時間を測定した。このために本報の試驗結果を第1報の結果と比較する事は出來ない。本報の試驗方法によれば初期の落下に要する時間が多少長くなる。

2. 試驗線香の種類、組成：試驗した線香の種類と組成は次表の通りである。

使用した γ -、 α -BHC及び p,p' -DDTは夫々十分再結精製し、次の如き融点を示すものを用いた。

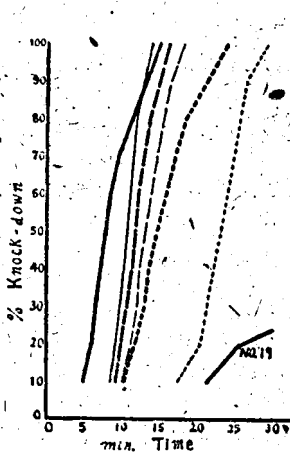
γ -BHC	111~112°
α -BHC	157~158°
p,p' -DDT	107~108°

又粗BHCの γ -異性体含有量は16.75% (ポラログラフ法により定量)で、除虫菊粉、抽出粕粉の pyrethrin 含有量は夫々0.87%, 0.092% (いづれも風乾物に對する%)であつた。標準蚊取線香の pyrethrin 含有量0.55%も風乾%である。

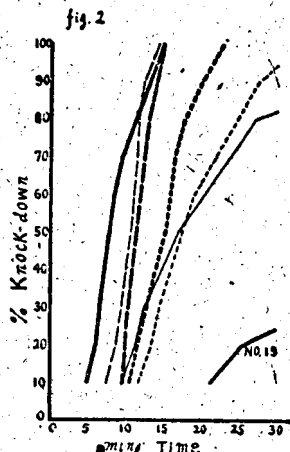
番 号	種 類	混入量	菊粉量	杉粉量	抽出粕量	pyrethrin %	混入薬剤 %
No. 10	γ -BHC	0.5g	0g	14.5g	50.0g	0.05	0.5
11	同	1.0	0	14.0	50.0	0.05	1.0
12	同	0.5	12.0	0.5	52.0	0.15	0.5
13	α -BHC	5.0	0	10.0	50.0	0.05	5.0
14	同	5.0	13.0	4.0	43.0	0.15	5.0
15	粗BHC	3.0	0	12.0	50.0	0.05	3.0 (γ :0.5)
16	同	6.0	13.0	3.0	43.0	0.15	6.0 (γ :1.0)
17	P,p'-DDT	1.0	0	14.0	50.0	0.05	1.0
18	同	1.0	12.0	0	52.0	0.15	1.0
19	除虫菊	0	0	15.0	50.0	0.05	0
20	同	0	12.0	1.0	52.0	0.15	0
標 準		市 販 品				0.55	0

備 考 標準線香以外の各線香は上記の他木粉 5g, 梔粉 30g, から成つて居る。

3. 試験結果: 試験した結果は第1圖及び第2圖の通りである。此の結果はいづれも同一世代の蠅を用いて行つた3~4回の試験の平均値である。



第1圖



第2圖

考 察

1. γ -BHCと除虫菊との効力比較: BHCの殺虫力が γ -異性体に起因する事は既に述べたが、此の γ -BHCの効力は極めて強く、虫によつて差異はあるが一般に pyrethrin と同等或はそれ以上と言われて居る。そこで吾々は No. 10, 11 の様な線香を作り標準線香と比較した處、第1圖に見られる様に期待に反して其の効力は悪く、標準と濃度の上で等しい No. 10 は 50% 落下率に於

ては約1/2の効力しか示さなかつた。2倍の濃度の No. 11 でも標準の約1/2である。

2. γ -BHC と pyrethrin との synergism :

γ -BHC と pyrethrin との間の相互協力現象を見るために No. 12 の線香を作り No. 10 及び標準と比較した。第1圖 No. 10 と第2圖 No. 12 とを比較すれば明かに γ -BHC と pyrethrin との間に synergistic な関係がある事を知る。しかし No. 12 でも標準に比べて 50% 落下率に於ては尚約 1/4 の効力しか示さない。

3. α -BHCの効力: BHCは γ -異性体を除いては殆んど又は全く効力が無い⁽¹⁾⁽³⁾と言われて居るが、No. 13 の様な線香を作り其の効力を試験した處、第1圖に見る様に豫期に反し効力を示した。之が効力を有する事は No. 19 が殆んど効力を示さない事からも明瞭である。併し乍ら其の効力は α -BHCの濃度が γ -BHCの10倍であるから γ -BHCの1/10以下という事になる。

4. α -BHC と pyrethrin との synergism :

No. 14 の様な線香を作り No. 13 と比較したが第1圖、第2圖に見られる通り兩者の間に殆んど効力の差は無く、 α -BHC と pyrethrin との間の synergism は以上の實驗では明かでない。

5. 粗BHCの効力: 粗BHCとはBHCの各種異性体の混合物であるが、此の中の50~60%は α -異性体である。 α -BHCは此の様に粗BHCの中に多量に存在するため、その効力は γ -BHCの1/10以下でも、粗BHCを混用した線香では

γ -BHCの効力にかなり大きく影響するのではないかと考え、 γ -BHCの含有量に就てはNo.10と等しいNo.15の粗BHC 3%混入線香を作つて効力を比較した。其の結果は第1圖の様にNo.10より遙かに良好で、 γ -BHCの含有量が2倍であるNo.11よりも良い結果を得た。勿論粗BHC中には γ 、 α 以外に β 、 δ 、 ϵ 等の異性体が存在するから此の結果を直に α -BHCの影響と断定は出来ないが、 β 以下の異性体が若し幾分の効力を有するとしても量的に少いから大した影響はないと考えられる。それ故に燻煙に依る効力試験ではBHCの効力は γ -BHCの含有量のみで判定は出来ない。No.15はこの様に相當良い結果を示したが標準に比べるとまだ随分劣つて居るので、標準に匹敵するか或は之を凌駕するものと考え、 γ -BHCとpyrethrinとの synergism も考慮に入れてNo.16の線香を作りその効力を試験した。其の結果は第2圖の通りで甚だ悪い結果を得た。しかし此の線香は火附きが極めて悪く、實驗途中に屢々立消えを生じ、その都度点火を繰返した爲、No.16の結果は正確とは言い難い。BHC自身は $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 等と同様極めて燃え難く α -BHCを5%入れたNo.13、14の線香も少し火附きが悪かつたが、粗BHCを6%入れたNo.16は何か他の燃焼補助剤でも混入しなければ實用にならないと思う。又粗BHC混入線香はBHC特有の悪臭が烈しい。

6. p,p' -DDTの効力：参考のため吾々はNo.17、18の様な p,p' -DDT混入線香を作りその効力を試験した處、第1圖No.17、第2圖No.18の様な結果を得た。此の結果に見る通り1%の混入量では p,p' -DDTは非常に効力が劣り、No.18の様にpyrethrinが0.15%入つたものは此のpyrethrinの効力が強く出て、DDTの落下に對する効果は余り出て居ない。No.20はpyrethrinが0.15%のみの線香であるが第2圖のNo.20とNo.18とを比較すれば此の事はよく分る。

以上の結果より、BHCやDDTを混入した線香の燻煙によるイエバエの落下速度は、此の實驗に使用した程度の混入率では、除虫菊製の線香には及ばない事を知つた。しかし本實驗の結果は蠅を落下させる強さを試験したもので、蠅を致死させる事とは自ずから別の意義を持つて居る。そし

てW. A. GERSDORFF氏等⁽⁶⁾も γ -BHC、 p,p' -DDT及びpyrethrinの各石油溶液の噴霧に依るイエバエに對する効力を試験して、50%致死率に就ては γ -BHCはpyrethrinの18倍、 p,p' -DDTはpyrethrinの2倍として居るが、その25分後の落下は p,p' -DDT、 γ -BHC共にpyrethrinよりも遙かに劣ると發表して居る。しかし乍ら蚊取線香としての効力を判定するには致死率よりも落下速度が重要であつて、pyrethrinの比類なき速効性が線香の効力に重要な意義を持つて居る譯である。

要 約

1. benzene hexachloride (BHC) が殺虫力強く、熱、光、酸化に安定で、燻蒸劑的作用あり、その上に製造工程が簡易であるので、これを混入した除虫菊抽出粕線香を作り、イエバエに對する落下効力を除虫菊と比較した。

2. BHCの効力の主体である γ -BHCを0.5%含有する線香は、pyrethrinを0.55%含有する除虫菊線香に對して、50%落下率に於て約半分の効力しか示さない。之は γ -BHCの含有量を2倍にしても尙除虫菊に及ばない。

3. γ -BHCとpyrethrinの間には synergism が存在する。

4. 從來殆んど効力がないとされて居た α -BHCも之を5%含有する線香はかなりの効力を示した。しかし α -BHCはpyrethrinとの間に synergism を示さなかつた。

5. α -BHCを50~60%、 γ -BHCを16.75%含有する粗BHCを3%混入した線香(γ -BHC 0.5%含有)は γ -BHCのみを0.5%含有する線香より遙かに良い結果を示した。しかし未だ除虫菊に比べるとかなり劣る。BHCは燃焼し難いから5%以上混用すると線香は燃え難い。

6. p,p' -DDT 1%を混入した線香は、落下速度遅く問題とならない。

本研究を行うに當つて御指導と御鞭撻を賜つた武居教授、竝に試験用の蠅を供給された長澤純夫氏に厚く感謝の意を表する。又種々便宜を計つて戴いた農學部中島助教授、當研究室須賀藤七、濱田昌之、大岩俊彦の諸氏に御禮申し上げる。

文 献

- (1) R. E. SLADE: Chemistry & Industry 40, 314—319 (1945)
- (2) E. W. BATEMAN & G. D. HEATH: J. soc. Chem. Ind. 66, 325—330 (1947)
- (3) 濱田, 笹川, 大野: 防虫科學 10, 17—24 (1948)
- (4) 高野, 上田, 村澤, 大野: 防虫科學 7, 8, 9, 11—15 (1947)
- (5) 高野, 村澤, 大野: 防虫科學 11, 12—14 (1949)
- (6) W. A. GERSDORFF & E. R. McCAURAN: Soap & Sanit. Chem. 21, 117 (1945)

Résumé

Of various synthetic insecticides which have been found since the discovery of DDT, BHC (benzene hexachloride) has recently become the object of considerable interest because of its outstanding effectiveness and its simple manufacturing process. BHC resists the oxidation and the action of heat and light. As is well known the toxicity of BHC depends mainly upon that of γ -isomer and the latter has an action of fumigant. We prepared the incenses after such formulae as shown in the following table and then compared the velocity of knock-down caused by their smokes against the housefly (*Musca domestica* L.) with the standard pyrethrum.

No.	mixed compound.	% of mixed compd.	% of pyrethrin
10	γ -BHC (m.p. 111—112°)	0.5	0.05
11	do.	1.0	0.05
12	do.	0.5	0.15
13	α -BHC (m.p. 157—158°)	5.0	0.05
14	do.	5.0	0.15
15	crude BHC (γ content: 16.75%)	3.0 (γ : 0.5)	0.05
16	do.	6.0 (γ : 1.0)	0.15
17	p, p'-DDT (m.p. 107—108°)	1.0	0.05
18	do.	1.0	0.15
19	none	0	0.05
20	none	0	0.15
Standard Pyrethrum (market goods)			0.55

These incenses were made of the extraction residuum of pyrethrum and "tabu" (a botanical cementing material) mainly, except the mixed compounds in this table. The content of γ -isomer in crude BHC was determined by the polarographic method.

The experiment was carried out in the following way: 0.5g of an incense is burned in a glass cylinder (18.5 litre) containing the flies and the time of knock-down is measured successively.

From the results which are shown in fig. 1. and fig. 2., the following considerations

may be drawn :

1. No. 10 and No. 11 are less effective than the standard.
2. Graphs of No. 10 and No. 12 show that there would be a synergism between γ -BHC and pyrethrins.
3. Graphs of No. 13 and No. 14 prove that α -isomer of BHC is effective at high concentrations, though a synergism between α -BHC and pyrethrins is not found.
4. As crude BHC contains a large amount (50-60%) of α -isomer, No. 15 is more effective than No. 10 of the same γ content, but is less effective than the standard. The evaluation of crude BHC should be, therefore, based not only upon its content of γ -isomer but also upon that of α -isomer.
5. *p,p'*-DDT is much less effective than γ -BHC and the standard.

We consider that the velocity of knock-down plays more important part than the mortality in the effectiveness of the mosquitocide incense. From this point of view, the rapid effect of pyrethrins is very significant for the superiority of pyrethrum mosquitocide incense.

(Prof. Dr. Takei's Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University.)