

Insecticidal Action and Phytotoxicity of Butyltin Compounds. Hisayoshi KOIKE (National Institute of Agricultural Sciences). Received April 14, 1961. *Botyu-Kagaku*, 26, 51, 1961 (with English résumé, 55).

9. ブチル錫化合物の殺虫性および薬害 小池久義 (農林省農業技術研究所) 36, 4, 14 受理.

Tributyltin chloride と dibutyltin dilaurate のニカメイチュウ, アヅキゾウムシに対する殺虫性を調べ, 前者の方が殺虫性の高いことを認めた. なお後者は致死薬量以下でも顕著な後作用を示す. 又 tributyltin chloride は水稻の初期生育を著しく阻害する.

I. 緒 言

有機錫化合物の毒性については White¹⁾ の研究が最も古く, triethyltin acetate が犬, 兎および蛙に対して無機錫化合物よりその毒性の高いことを指摘している. その後 Collier²⁾ も白鼠に対する毒性について報告している. 一方昆虫に対しては tetraalkyl または tetraaryl tin 化合物が防虫剤として用いられており, 其他の有機錫化合物についても幾つかの特許がある³⁾. Triethyltin chloride は殺虫性が大きく, 散布用として使用されるが⁴⁾, 更に最近になって Blum および Bower⁵⁾ が triethyltin hydroxide およびそのエステルについて抵抗性及び感受性系統のイエバエに対する殺虫性について報告している.

Butyltin 化合物については, 殺虫作用は勿論高等動物毒性についても明らかにされていないので, ここでは dibutyltin dilaurate と tributyltin chloride のニカメイチュウ越冬幼虫およびアヅキゾウムシ成虫に対する殺虫性について検討した. なお殺虫剤としての実用上重視される薬害については水稻を用い, その発芽, 生育に対する影響を調べたので, これらの結果を併せて報告したい.

なお本研究実施に当って供試化合物を提供された日本触媒化学工業株式会社, 島田吉英博士に深甚の謝意を表する.

II. Butyltin 化合物の殺虫性

実 験

供試化合物: Dibutyltin dilaurate, やや粘潤な透明の液体で mp 5°, tributyltin chloride bp 125°/3mmHg. 無色透明な液体で, 混在する dibutyltin 化合物は蒸溜によつて除去してある.

供試虫: ニカメイチュウは山形県産越冬幼虫で特に加温することなく使用した. その平均体重は 78.3 ± 2.35 mg であった.

アヅキゾウムシは小豆 (大納言) を用いて飼育した

成虫で羽化開始日より 2~5 日の間に羽化した個体を 24 時間以内に使用した. 何れも特に雌雄を区別して使用しなかつた.

薬剤処理法: ニカメイチュウに対しては供試化合物のアセトン溶液を微量注射器によつて虫体背面に 0.001ml 宛滴下する. 注射針には硝子毛細管を付して使用した. 供試虫は各区 20 頭とし, 2 回以上反覆した. 直径 9 cm のシャーレに格納するときは個体間の不要の接触をさけるために細く切つた紙片を入れた.

アヅキゾウムシの場合には一定薬量を含むアセトンを 9cm シャーレに納めた濾紙上に滴下し, アセトンを揮発させた後, 供試虫約 50 頭を放つた.

何れの場合にも対象としてはアセトンのみで処理をした供試虫を使用した.

殺虫率は 28°, 24 時間後に求め, 自然死亡に対しては Abbott の補正を適用した.

結果: ニカメイチュウでの投与薬量と死虫率の關係

Table 1. Mortality of the larvae of rice stem borer, *Chilo suppressalis* Walker, caused by topical application of butyltin compounds after 24 hours at 28°.

Dosage	Tributyltin chloride	Dibutyltin dilaurate
μg per individual	%	%
120	—	100
100	—	88.2
80	—	67.5
60	—	30.3
40	—	7.3
20	—	0
14	100	—
12	97.5	—
10	85.7	—
8	51.2	—
6	35.0	—
4	2.5	—
2	0	—

は第1表に示す通りであつて局部塗布した場合 tributyltin chloride は dibutyltin dilaurate より殺虫性が高い。なお前者では苦悶虫がほとんどないが後者では比較的多い。

この結果を Bliss¹⁾ に従つて薬量を対数に、死虫率をプロビットに転換すると第1図のようになる。

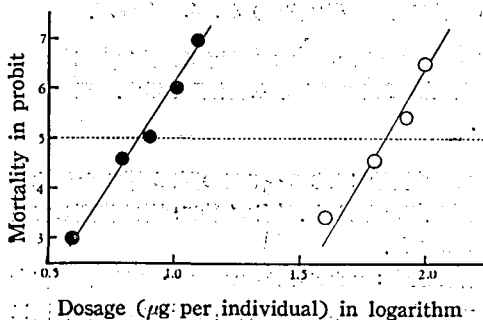


Fig. 1. Dosage-mortality regression of the larvae of rice stem borer, *Chilo suppressalis* Walker, for organotin compounds applied topically. Solid and hollow circles represent tributyltin chloride and dibutyltin dilaurate respectively.

これより、その観測値が直線に乗ると推定されるので、各々について薬量-死虫率回帰直線を求め、その

回帰方程式についてその適合性を調べるため χ^2 検定を行い、同時に二つのパラメーター、 a および b の分散を求めた。この結果を第2表に示した。

この結果の示す様に何れの場合でも回帰直線は $Pr = 0.05$ 以上で抽出誤差範囲内で観測値と一致する。

次にこの回帰直線について大沢、長沢²⁾に従つてこれら化合物の殺虫性に関する諸数値を求めると第3表に示すようになる。

この結果に見る様に中央致死薬量は dibutyltin dilaurate の方が tributyltin chloride より多く、それぞれ体重g 当り 1.161 及び 0.1099 mg を示す。中央致死薬量の逆数について、殺虫性の比を見るに後者は前者の 9.5 倍に及ぶ。ただ殺虫能率は前者の方が高かつた。

同様にアヅキゾウムシに対する殺虫性を検討した。この際、前の結果より dibutyltin dilaurate の殺虫力が低かつたので、表皮のより発達したアヅキゾウムシに対しては充分の殺虫性を認めることは考え難いので、この実験では除外し、tributyltin chloride についてのみその接触殺虫作用を検討した。その薬量と死虫率の関係は第4表に示した。この結果より殺虫率のプロビットと薬量の対数との関係を図示すると第2図の様に直線関係が推定できるので、その回帰直線を求め、観測値の適合性を検討するに第5表の様に $Pr = 0.05$ 以上で観測値と抽出誤差範囲内で一致すること

Table 2. Dosage-mortality regression equation of the larvae of rice stem borer for butyltin compounds.

Compounds	Number of insects tested	Regression equation $Y=a+b(X-x)$	Degree of freedom n	Chi square χ^2	Probability in χ^2 test Pr	Variance of parameter a, b	
						V(a)	V(b)
Tributyltin chloride	283	$Y=5.02220+6.101(X-0.85564)$	3	4.969	0.18	0.0152	0.368
Dibutyltin dilaurate	252	$Y=5.18783+7.963(X+0.14764)$	2	0.167	0.92	0.0128	0.843

Table 3. Insecticidal action of butyltin compounds to the larvae of rice stem borer.

	Tributyltin chloride	Dibutyltin dilaurate
Efficiency of lethal action	6.101	7.965
Standard deviation of resistance	0.164	0.126
LD-50 $\mu\text{g}/\text{individual}$	7.112	67.42
Inverse ratio of LD-50	9.48	1
Standard error in LD-50	0.00002	0.0003
LD-50 mg/g body weight	0.1099	1.161

Table 4. Mortality of the adults of Azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L. caused by contact with tributyltin chloride after 24 hours at 28°.

Dosage	Mortality
μg per petri-dish	%
40	100
20	98.0
10	83.6
4	69.0
2	21.3
1	18.3
0.4	0

Table 5. Dosage-mortality regression equation of the adults of Azuki bean weevil for tributyltin chloride.

Number of insect tested	Regression equation $Y=a+b(X-x)$	Degree of freedom n	Chi square χ^2	Probability in χ^2 test Pr	Variance of parameter a, b	
					V(a)	V(b)
369	$Y=5.08582+2.240(X-0.52391)$	3	7.82	0.063	0.0085	0.012

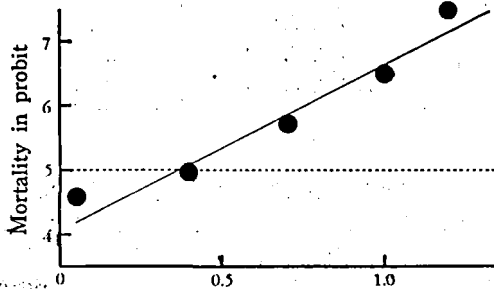
Dosage (μg per individual) in logarithmFig. 2. Dosage-mortality regression of the adults of cowpea weevil, *Callosobruchus chinensis* L. for tributyltin chloride.

Table 6. Insecticidal action of tributyltin chloride against the adults Azuki bean weevil.

Efficiency of lethal action	2.240
Standard deviation of resistance	0.4464
LD50 μg per petri dish	3.056
" μg per cm^2	0.05267
Standard error in LD50	0.00038

を認めた。

殺虫性に関する諸数値は第6表に示した。その中央致死薬量は $0.05267 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ となる。

III. 致死量以下の dibutyltin dilaurate の ニカメイチュウに対する影響

Dibutyltin dilaurate のニカメイチュウに対する殺虫力は tributyltin chloride に比較すると著しく低い。前者の処理によつて24時間以内に死亡しなかつた個体も28°に放置しておくと、蛹化せずに幼虫態で死亡する個体の多い傾向を認めたので、この点を確認するため下記の実験を行った。

実験

供試虫、薬剤、処理法などはすべて前と同じであるが、薬量は致死量以下の40, 20, 10 μg 宛とした。RH 76%に保ち25日後に蛹化、幼虫での死亡、羽化個体数などを調べた。

結果：第7表に示した通りで明らかに dibutyltin

dilaurate 処理をした個体は幼虫態で死亡する個体が多く、蛹化個体はそのほとんどが羽化して成虫になる。幼虫での死亡率を求めると薬量の増加に従つて大きくなっている。

Table 7. After effect of dibutyltin dilaurate on pupation of the rice stem borer.

Dosage μg per individual	Adult emerged	Died in		Percentage died in larva
		Pupa	Larva	
40	4	0	17	81.0
	2	1	15	83.3
	2	0	18	90.0
20	4	0	16	80.0
	3	0	13	81.3
	4	0	14	77.8
10	6	0	15	71.4
	2	1	16	80.0
	4	0	11	73.0
0	13	1	6	30.0
	16	0	4	20.0
	17	0	3	15.0

IV. Tributyltin chloride の水稻に対する薬害

有機錫化合物の植物に対する薬害についての報告はほとんどないが、ここでは殺虫性を示した tributyltin chloride の水稻の発芽およびその初期生長に対する影響について検討した。

実験

Tributyltin chloride は10%乳剤を使用した。その組成は tributyltin chloride 10g, sorpol-600 5g, キシロールを加え、100ml に充した。

水稻種子は農林8号を用い、直径12cm シャーレに入れ、所定濃度の乳剤稀釈液を加え、28°、24時間浸漬後水洗し、以後24時間毎に水を替えて発芽させる。処理後5日目に発芽率を、同じく10日目に草丈、根長、根数などを調査した。対照としては乳化剤の5%、キシロール溶液を水で100倍に稀釈したもの、及び水のみを用いたが、両者間に差を認めなかつたので、後者の結果のみを用いた。

結果：第8表に示した通りであつて、発芽にはほと

Table 8. Effect of tributyltin chloride on germination and initial growth of the rice plant.

Concentration	Rate of germination	Plant height	Root length	Number of roots
per cent	per cent	cm	cm	
0.5	82	1.52 ± 0.109*	0	0
0.1	92	1.63 ± 0.323	0.16 ± 0.217*	1
0.05	100	2.03 ± 0.111	1.01 ± 0.790	1
0.01	100	6.52 ± 0.781	5.22 ± 1.333	1
0.005	100	10.76 ± 0.973	11.33 ± 1.984	1
0.001	100	18.27 ± 0.789	30.08 ± 4.312	1-6
0	100	20.94 ± 1.434	54.26 ± 3.690	2-8

* standard error.

んど影響を与えないが、初期生育は明らかに阻止されることを認めた。その影響はとくに草丈より、根に対して顕著であつて 50% 阻害濃度は草丈に対し $5.01 \times 10^{-3}\%$ 、根では $2.02 \times 10^{-3}\%$ となる。また根数は $5 \times 10^{-3}\%$ 以上の濃度では 1 本以下である。

V. 討 論

Butyltin 化合物は従来ポリビニールの安定剤として用いられたものであるが、van der Kerk 及び Levijten^{12,13)} によつて有機錫化合物の殺菌性の高いことが見出され、一方 Blum 及び Bower²⁾ もその殺虫性について報告している。

本報においては、tributyltin chloride と dibutyltin dilaurate の殺虫性について検討し、前者の殺虫性の比較的高いことを認めた。一般に alkyltin 化合物については前記の van der Kerk らによつてその化学構造と生物に対する作用の関連が明らかにされている。とくに錫化合物では無機化合物の毒性が大変低く、この点砒素、水銀などが元素自体毒性を示すことと対比して興味深い。

殺虫剤としての組織的な研究は殆んどなく前記の Blum²⁾ らの報告のみである。その対象となつたのは ethyltin 化合物であり、van der Kerk ら¹²⁾ もこの化合物の殺菌性について検討している。Butyltin 化合物の殺虫性についてはほとんど研究されていないが、van der Kerk ら¹²⁾ が糸状菌について tributyltin acetate が n-propyl- または iso-propyl 同族体と同様に triethyltin 化合物よりすぐれた殺菌性を有することを指摘しているので、butyltin 化合物の活性の高いことは窺える。ただ高等動物毒性は triethyl は tributyl よりも高い⁵⁾。

殺菌作用は一般式 R_nSnX_{4-n} (R はアルキル基, X は酸基を示す) において、n が増すと殺菌性が増大し $n=4$ になると再び低下し $SnCl_2$, $SnCl_4$ などと同程

度になることが明らかにされているが、この結果でも tributyl > dibutyl であつた。酸基 X の種類も重要であり、その分子量の大きい程、殺虫性は低下する²⁾。しかしこの影響は R の変化した場合ほど大きくないからこの場合両供試化合物の殺虫性の差が laurate, chloride の相違によるとは考えにくい。

殺虫性の低い dibutyltin dilaurate をニカメイチュウに致死薬量以下を投与した場合の影響を調べたが、処理によつて幼虫が蛹化するまでに死亡する個体の多いことを認めた。

このような後作用について鈴木、遠山¹⁰⁾ はセンチニクバエの例について、幼虫をリンデンで処理した場合、幼虫、蛹、成虫での死亡が見られることを報告してをり、更に Sherman⁹⁾, Tamashiro および Sherman¹¹⁾ もミバエ類について同様の報告をしてをり、この後作用は塩素剤で顕著であり、ミバエの種類によつて相違があることをのべている。ここでは成虫死亡率を観察しなかつたが、幼虫での死亡は顕著であるのに反して蛹での死亡は極めて少ない。このような相違の原因にはいろいろあるが、この場合はこの化合物が虫体内に比較的長く留ることが一因であるが、処理後の時間の長い蛹ではほとんど影響を認めない様になるのであろう。

Butyltin 化合物では殺虫、殺菌作用と化学構造との関係は大体一致してをり、これら化合物の生理作用の選択性は著しく低いものと推察される¹²⁾。従つてその植物に対する薬害も当然危念されるのであるが、この実験結果でも、tributyltin chloride は苦しい薬害を示した。薬害の回避策としては選択性の高い化合物を撰び出すことが必要である。このグループでも例えば、triethyltin acetate と diethylphenyltin acetate はその殺菌性が同程度であるにも拘らず、薬害は前者の方が顕著であることが示されている¹²⁾。今後の研究は薬害との関連においてなされなければならない。

VI. 摘 要

Tributyltin chloride および dibutyltin dilaurate の二種のアルキル錫化合物のニカメイチュウとアヅキゾウムシに対する殺虫性を検討した。

ニカメイチュウに対する局部塗布法による殺虫性は LD-50 でそれぞれ 0.1099 および 1.161 mg/g 体重であり, tributyltin chloride は dibutyltin dilaurate の 9.5 倍の殺虫性を示す。

Tributyltin chloride のアヅキゾウムシに対する接触毒性は LD-50 で $0.05267 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

ニカメイチュウに致死用量以下を投与した場合、幼虫は蛹化することなく死亡する。

Tributyltin chloride は水稻種子の発芽にはほとんど影響を与えないが生育には著しい影響を与える。特に地上部より根の生長に対して著しく阻害的である。

引用文献

- 1) Bliss, C. I., *Ann. Appl. Biol.*, **22**, 134-168 (1935).
 - 2) Blum, M. S. and F. A. Bower, *J. Econ. Ent.*, **50**, 84-86 (1957).
 - *3) Collier W. A., *Zt. Hyg. Infektkr.*, **110**, 169 (1929).
 - 4) Du Pont & Co., U. S. P. 485,646 (1928).
 - 5) Fox, V. W., J. G. Hendricks and H. J. Ratti, *Chem. Weeks*, July, 1957, 50-51 (1957).
 - 6) Hardtman E., M. Hardtman and P. Kummel, U. S. P. 1,744,633 (1930).
 - 7) N. V. de Bataafasche Petroleum Maatschapij, *Deut. P.*, **68**, 578 (1943).
 - 8) 大沢 済, 長沢純夫, 防虫科学, **7**, **8**, **9**, 11-29 (1947).
 - 9) Sherman, M., *J. Econ. Ent.*, **51**, 234-236 (1958).
 - 10) 鈴木 猛, 遠山輝彦, 防虫科学, **20**, 140-148 (1955).
 - 11) Tamashiro, M., and M. Sherman, *J. Econ. Ent.*, **48**, 75-79 (1955).
 - 12) van der Kerk G. J. M., and J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, **4**, 314-319 (1954).
 - 13) van der Kerk G. J. M., and J. G. A. Luijten, *ibid.*, **5**, 56-60 (1955).
 - *14) White T. P., *Pharm. J.*, **17**, 166-168 (1886).
- (* は間接引用を示す)

Résumé

Organotin compounds have been known to be

toxic for mammals, and also effective as moth proofing agent. Recently, systematic studies by van der Kerk et al revealed that some of organotin compounds possessed higher fungicidal action. Blum and Bower also studied the insecticidal action of triethyltin hydroxide and its esters against resistant and normal strains of houseflies, and noted that the compounds were effective against both strains.

The present paper involves the insecticidal activity of two butyltin compounds, tri-n-butyltin chloride and di-n-butyltin dilaurate and the effect of the former on the germination and initial growth of rice plant.

The insecticidal tests were carried out by topical application for the larvae of the rice stem borer, *Chilo suppressalis* Walk. and by residual contact method for the adults of the Azuki bean weevil, *Callosobruchus chinensis* L. After the treatment, the insects were reared at 28°. The mortality counts of each test-insect were made after 24 hours. The LD-50 were calculated by means of probit method of Bliss.

When applied to the rice stem borer, LD-50 for tributyltin chloride and dibutyltin dilaurate were 0.1099 and 1.161 mg per g body weight respectively. The former was 9.4 times as effective as the latter in insecticidal activity (Tables 1, 2, 3, Fig. 1).

In the case of the Azuki bean weevil, only tributyltin chloride was tested because of its superiority in insecticidal action, as mentioned above. The LD-50 of this compound was $0.05276 \mu\text{g}$ per cm^2 (Tables 4, 5, 6 and Fig. 2).

Dibutyltin dilaurate was ineffective as an insecticide, but showed significant after-insecticidal action against the rice stem borer larvae. The sublethal doses of the compound, such as 20, 40 and 60 μg per larvae were applied topically, and then the insects were reared at 28° in the relative humidity of 76%. After 24 hours, all the insects were found alive showing no intoxication symptoms. The numbers of the insects which died in larval and pupal stages and those of emerged adults were counted after 25 days' incubation. As shown in table 7, the dead individuals in larval stage increased in accordance with doses applied, but the mortality in pupal stage was negligible. The

after-effect of this compound somewhat differed from that in the other cases with chlorinated insecticides against dipterous insects.

The phytotoxicity of tributyltin chloride was studied. The seeds of the rice plant were soaked for 24 hours in each concentration of emulsion. The rate of germination and the growth of the germinates were measured after 3 and 10 days at

29° respectively (Table 8). The effect on germination of the seeds was very feeble but the growth of the germinates was seriously inhibited. The half-inhibitory concentrations for the growth of aerial part and root were 5.01×10^{-3} and 2.02×10^{-3} in each. The higher phytotoxicity of this compound may be a barrier for its practical use as insecticide.

Reaction of Parathion with Phenylmercuric Acetate. Chemical Studies on Organophosphorus Insecticides. XVI. Ichirō MURA, Shinko Gorō and Rokuro SATO. (Agricultural Chemicals Inspection Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Kodairamachi, Tokyo) Received April 29, 1961. *Botyu-Kagaku* 26, 56, 1961 (with English Résumé, 61)

10. Parathion と酢酸フェニル水銀との反応について 有機燐殺虫剤の化学的研究 (第16報)
牟田一郎*, 後藤真康, 佐藤六郎 (農林省農薬検査所) 36. 4. 29 受理

Chloroform-acetic acid 溶液中で HCl を消費する有機水銀化合物は parathion 粉剤の分解を促進するが、この場合分解率は parathion に対する添加モル比に比例する。

Parathion と PMA の反応生成物として *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate を得た。これらの化合物は標品との混融、赤外線吸収スペクトルなどによつて確認した。反応生成物は水の存在下で更に分解されて benzene, acetic acid, HgS, *p*-nitrophenol, diethylphosphoric acid になる。粉剤の場合にはペーパークロマトグラフ法により *p*-nitrophenyl acetate, *O,O*-diethyl *O*-phenylmercuric thionophosphate を検出した。従つて珪石粉剤においても前述と同様の反応がおこなわれるのであろう。

農薬撒布の労力を軽減するため、2種の薬剤を混合することがしばしば行われるが、この場合、両者が反応して分解したり他の化合物をつくつたりすることがあるので、この点の検討が必要である。前報^{1,2)}では、methyl parathion は chloroform-acetic acid 混液中で HCl を消費する有機水銀化合物と混合すると、当モルの化学反応を行つて分解することを報じ、また methyl parathion と phenylmercuric acetate (PMA) の反応について反応生成物を確認して反応経路を明かにした。同じような反応が他の有機燐殺虫剤においても行われることが想像されるが、本報では parathion についてこれを研究した結果を報告する。

1. 珪石粉をキャリアとした混合粉剤の経時変化

Methyl parathion は methanol 溶液中において有機水銀化合物によつて分解される。このため、混合粉剤中の methyl parathion を定量する際 methanol 抽出を行う間に methyl parathion が分解されて低い分析値がえられた。そこで parathion についても同じであるかどうかをまず検討した。すなわち、parathion と有機水銀化合物を methanol にとかし室温に放置すると、Table 1 に示すように methoxyethylmercuric

chloride の場合をのぞき3時間で11~30%の parathion が分解する。しかしこの際 HCl を有機水銀化合物のモル数以上に加えると parathion の分解は防止される (Table 2)。そこで混合粉剤の分析の時は HCl を含む methanol で抽出を行った。

Parathion を分解する性質のほとんどない珪石粉をキャリアとして、parathion 1.5%、有機水銀化合物1%を含む混合粉剤をつくり、parathion の経時変化をしらべた。Table 3 に示すように chloroform-acetic acid 混液中で HCl を消費する有機水銀化合物と混合した場合 (No. 6~14) には著しく parathion が分解し、有機水銀化合物の parathion に対するモル比 (A) で分解率をわつた値 (B/A, C/A) は (No. 12) を除くと、30° 4 週後で 82~106%, 50° 1 週後で 89~112% である。経時変化した粉剤は HgS が生成して黒変している。HCl を消費しない水銀化合物の場合 (No. 2~4) は parathion はほとんど分解しない。また、PMA + parathion 混合粉剤では Table 4 のように有機水銀の減少がみられる。これらの事実は methyl parathion の場合に類似しており、従つて parathion も有機水銀化合物と等モルの反応を行つて分解するものとおもわれる。等モル以上の parathion が分解してい

* 現在庵原農薬株式会社勤務