

2. Allyl and ethyl homologues and natural pyrethrins (petroleum ether extract) showed similar polarograms by various buffer solutions of acid medium.
3. Half wave potentials of above compounds are about -1.25v. (N-calomel electrode), respectively, by pH 3.0 buffer solution.
4. Alone the alcohol and acid components are not reducible or reduced at higher potential.
5. Relations between the concentrations and wave heights of allyl and ethyl homologues at pH 3.0 buffer solution are showed as straight lines almost through the original point.
6. The correlation coefficient between wave heights by polarographic method and concentrations obtained Sell method of pyrethrum powders is 0.962. Consequently the content of pyrethrins in pyrethrum powder will be able to determine by polarographic method rapidly.

Studies on Synergist for Insecticides VI. On the Synergistic Action of Egonol with Pyrethrins in the Mosquitocide Incense. Hiromichi MATSUNARA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 29, 1952. *Botyu-Kagaku* 17, 37, 1952. (with English résumé, 40)

8. 農薬の共力剤に関する研究(第6報)蚊取線香に於けるピレトリンに対するエゴノールの共力効果に就て 松原弘道(京都大学化学研究所武居研究室) 27, 2, 29 受理

蚊取線香は除虫菊の使用法として東洋独特のものであり、又其の適用に於て特異の燃焼反応を伴ふものであるから、線香に於ける共力剤の作用は甚だ興味ある問題である。

著者は pyrethrins 及び egonol を塗附した蚊取線香並びに除虫菊粉、除虫菊抽出粕及び egonol concentrate を原料として練込んだ線香を調製し、イエバエを用ひて其の燃煙の落下仰屈効果を試験し、egonol が pyrethrins に対し共力効果を示すのを観察したので此処に報告する。

尚蚊取線香燃煙中の有効主成分は少量揮散した pyrethrins である事は先に若岡、平岡、武居¹⁾及び長瀬、大平²⁾によつて証明せられた処であるが、著者は pyrethrins 及び egonol 混用線香の燃煙中に微量の egonol を検出し、両者が燃煙中で共力作用を齎すものである事も証明する事が出来た。

実 験

I. 實驗材料

(1) 塗附線香

(a) 供試薬剤 除虫菊エキスは市販のものを使用した。其の pyrethrins 含量を A.O.A.C. 第7版(1950)水銀還元法によつて定量した結果は pyrethrin I 6.56%, pyrethrin II 5.22%, total pyrethrins 11.78%であつた。egonol はエゴ油不飽和物から分離精製したもので、mp 117.0~118.0°である。

(b) 素地線香 先に長沢、勝田、岡本、大野³⁾が pyrethrins 及び allethrin 塗附線香の研究に於て使用したものと同一のもので、木粉33%、たぶ粉35%

水分12%の組成を有し、一巻の重量は約 26.0 g、燃焼時間は6時間40分のものである。

(c) 塗附液及び塗附線香の組成 除虫菊エキス及び egonol の一定量をアセトンに溶解し、第1表の如き組成の塗附液を調製した。アセトンは揮発し易く塗附用溶媒としては余り適当でないが、egonol の溶媒としてはアセトン以外に適當の溶媒が無いので止むを得ず使用した。此の塗附液に素地を一巻宛約1秒間水平に浸漬してとり上げ室温で乾燥した。塗附線香に吸収された各成分は第1表に示す通りである。此の pyrethrins の分析は総て住田史朗氏により水銀還元法によつて行はれたものであり、egonol は比色法に依つた。

上表に於て各線香間の塗附液中の有効成分の比と塗附線香に於けるそれとが平行関係にないのは、塗附用濃厚原液を順次稀釈して用ひたから、アセトンが操作で蒸発し塗附液が濃厚となつた事に原因するものと思はれる。

(2) 練込線香

(a) 供試薬剤 除虫菊粉は大日本除虫菊株式会社製のもので pyrethrins 含量は 0.80%であり、除虫菊抽出粕は pyrethrins 含量 0.07%である。たぶ粉は市販のものを用ひた。egonol concentrate は著者が岐阜県産エゴ油をメタノール抽出により濃縮したもので、egonol 含量は10.56%のものである。

(b) 練込線香の原料混合量及び其の組成 練込線香の製法は第2表の如き割合で原料である除虫菊粉、除虫菊抽出粕及びたぶ粉を乳鉢中でよく混合し、次に

Table 1. The compositions of the solution for dipping and of so-called coating mosquito incense with pyrethrins and egonol.

Code sign of incense tested	Solution for dipping		Coating mosquito incense		
	Pyrethrins %	Egonol %	Pyrethrin I %	Pyrethrin II %	Egonol %
A	0.79	1.00	0.09	0.10	0.22
B	0.79	2.00	0.06	0.07	0.33
C	0.79	4.00	0.04	0.05	0.46
D	—	1.00	—	—	0.18
E	—	2.00	—	—	0.30
F	—	4.00	—	—	0.48
G	0.79	—	0.05	0.06	—
H※	—	—	0.25	0.24	—
I※※	—	—	—	—	—

※ Common mosquito incense ※※ Basis for coating

Table 2. The quantity of raw materials for mixing and of active ingredients of mosquito incenses.

Code sign of incense tested	Raw materials for mixing				Active ingredients in mosquito incenses	
	Pyrethrum powder g	Pyrethrum extraction residuum g	“Tabu” powder g	Egonol concentrate g	Pyrethrins %	Egonol %
J	2.2	3.8	4.0	0.3	0.20	0.50
K	2.2	3.8	4.0	0.6	0.20	1.00
L	2.2	3.8	4.0	1.2	0.20	2.00
M	—	6.0	4.0	0.3	0.04	0.50
N	—	6.0	4.0	0.6	0.04	1.00
O	—	6.0	4.0	1.2	0.04	2.00
P	2.2	3.8	4.0	—	0.20	—
Q ※	—	—	—	—	0.49	—
R ※※	—	6.0	4.0	—	0.04	—

※ Common mosquito incense ※※ Basis

エーテル 5cc に溶解した egonol concentrate を加へ全般に滲透せしめ後空气中でエーテルを揮散せしめ更に水 10cc を加へてよく混捏し線香押出器にて線香とし、室温にて乾燥したものである。試験に供した各種線香の組成は第2表の通りである。

II. 線香の有効度試験方法

(1) 実験装置

先に高野、上田、村沢、大野⁶⁾及び高野、村沢、大

野⁷⁾が報告した装置と略同じものを用いた。即ちゴムパッキングを狭んで円形の硝子の底及蓋を有する直径 20cm 高さ 43cm (内容積約 13.5 l) の肉厚硝子円筒で、底には直径約 5cm の円孔があり、これに適合するゴム栓上に点火した一定量の線香を線香立に狭み置く様にする。

(2) 試験方法

先に長沢、漆葉⁸⁾が報告した方法によつた。即ち

温度 $19 \pm 1^\circ$ の恒温室中で供試昆虫を前記硝子円筒の上部から導入し、次に一定量の線香を其の両端に点火と同時に装置に入れ燃焼発煙せしめ、供試昆虫が飛翔不能に陥り落下仰転する個体を幾何級数的間隔で観察記録し、32分にて一実験を終了する事とした。一資料につき 4~5 回の実験を繰り返し其の結果を集計した。

(3) 供試昆虫

研究室で豆腐粕培基と小麦粉の糊を以て飼育したイエバエ *Musca domestica* L. の羽化後 4~5 日のものを一試験に約20匹内外使用した。

(4) 煙煙の濃度

一試験に燃焼せしめる線香の量は 0.5g とした。

III. 実験結果

イエバエに対する線香煙煙の落下仰転効果の試験は塗附及線込線香の二系列に分けて行つた。

各線香煙煙の処理時間(分)と落下仰転率(%)との関係を表示すると第3表及第4表の如くである。

即ち egonol 塗附線香に於て egonol 単用の場合は生地と同程度の落下仰転率を示し、egonol は全く効果はないが pyrethrins に混用すると其の効果を増

進し、A 塗附線香では pyrethrins の含量が control である G 線香の約2倍であるので一応考慮外とすれば、線香中に egonol が pyrethrins の 2.5~5 倍存在する事により pyrethrins の効力が約1.5倍に増強される事となる。

蚊取線香煙煙中で pyrethrins に対し egonol が共力効果を示すのは egonol が一部煙煙中に揮散し、同時に一部揮散した pyrethrins に共力効果を齎すものではないかと考へられたから、塗附線香の試験に用ひた硝子円筒並びに蓋及底をなす硝子板の内壁(全内面積は約 3330 cm^2)を一試験毎にアセトンにて洗滌し(全洗滌アセトン溶液約 1000cc)アセトンを溜去した処アセトン可溶分として 0.2136g が得られた。これを酒精ソーダにて鹼化し、不鹼化物をエーテルにて抽出し、エーテル溜去後不鹼化物を氷醋酸に溶解し過酸化水素水を加へて、egonol 反応を試みたところ陽性にて明かに egonol が煙煙中に揮散して來ている事を認めた。其の egonol 含量を比色定量したところ 1.09mg で egonol 49.25 mg を含有した線香 15g を燃焼した訳であるから、燃焼 egonol の 2.21% が

Table 3. The time-per cent knock down table of adults of the common house fly by the so-called coating mosquitocide incenses charged with pyrethrins and egonol.

Code sign of incense tested		A	B	C	D	E	F	G	H	I
No. of experiments		5	5	5	5	5	5	5	5	5
No. of insects		112	107	112	105	115	106	119	118	113
Time (min.)	4	0.89	0	0.89	0.95	0.87	0.94	0.84	1.70	0.89
	6	9.82	1.87	9.82	0.95	1.74	1.89	3.36	16.95	1.77
	8	22.32	16.82	18.81	1.91	2.61	2.83	15.97	49.15	7.08
	12	43.75	44.86	31.35	7.62	11.30	17.93	29.41	74.58	14.16
	16	49.11	51.40	43.90	12.38	14.78	24.53	36.93	85.59	16.81
	24	62.50	55.14	55.54	16.19	20.87	26.42	47.06	89.83	21.24
	32	66.96	63.55	60.02	18.10	24.35	30.19	52.94	94.92	23.01

Table 4. The time-per cent knock down table of adults of the common house fly by the mosquitocide incenses made of pyrethrum power and pyrethrum extraction residuum mixed with egonol concentrate.

Code sign of incense tested		J	K	L	M	N	O	P	Q	R
No. of experiments		5	5	5	4	4	4	5	4	4
No. of insects		116	127	103	91	95	108	122	108	96
Time (min.)	4	0	0.79	1.94	1.10	0	0.93	0.82	6.48	0
	6	12.07	12.60	11.65	9.89	5.36	8.33	4.92	38.89	11.46
	8	37.07	46.46	30.10	32.97	17.90	22.22	21.31	59.26	22.92
	12	52.59	64.57	57.28	37.36	32.63	33.33	50.00	81.48	40.63
	16	50.00	61.42	65.05	40.66	26.32	21.30	55.74	83.33	35.42
	24	55.17	63.78	69.00	39.56	25.26	18.52	58.20	93.52	31.25
	32	63.79	77.95	77.67	43.96	32.63	27.78	72.95	99.09	23.96

回收出来た事となる。勿論家蠅の体表面に附着したものの或は沈着せず試験終了後逸散した煙煙の量もかなりあるから塗附線香中から揮散した egonol の量は 2.21% より多いものと想像せられる。

練込線香に於ても塗附線香と略同様の結果を得た。即ち egonol のみを混入した線香の効力は control である除虫菊抽出粕のみの線香と其の効力等しく、egonol を pyrethrins の 5~10 倍含有している K 及び L 線香では共力作用を示し pyrethrins の効力が約 1.2 倍に増強される。

塗附線香の場合と同様に硝子円筒の内壁等に沈着した煙煙をアセトンにて洗滌し、可溶分 0.0951g を得た。其の中の egonol 量は 0.28mg にて燃焼練込線香 13.5g 中の全 egonol 157.5mg に対しては 0.18% に相当する。練込線香の場合塗附線香に比べて pyrethrins に対する共力作用の劣るのは煙煙中へ揮散する egonol 量が少いのによるものと想像せられるが、其の原因として練込線香は其の質が塗附線香の素地に比べて緻密で且有効成分の分布が塗附の場合と異り全線香に均等に亘つてゐるから、線香の燃焼の際揮散する前に大部分熱分解を受けるによるものか、或は塗附線香では egonol を遊離の形態で適用したが、練込線香では egonol concentrate の形として適用した爲、存在形態が大部分エステル型であるのによるものではないかと思はれる。

上述の有効度の考察は等 3 表及び第 4 表の結果を log-probability paper の上にプロットして、そこに描かれた予備回帰線から推論したものである。

尚何れの試験に於ても市販の H 及び Q 線香（同一品）に匹敵する様な効力がある線香を得る事が出来なかつたので、蚊取線香に於て pyrethrins に対する egonol の強力な共力効果を求めるのは困難ではないかと考へられる。

総 括

pyrethrins 及び egonol を塗附した所謂塗附線香の効力を硝子円筒中に於いてイエバエの落下仰臥する遲速を有効度判定の指標として試験したところ、egonol は pyrethrins に対して共力効果を示し、egonol が pyrethrins の 2.5~5 倍存在する時は pyrethrins の効力を約 1.5 倍に増強する。又除虫菊粉、除虫菊抽出粕及び egonol concentrate を混合して製造した練込線香に於ても同様に共力作用が認められ、egonol が pyrethrins の 5~10 倍存在する時は pyrethrins の効力を約 1.2 倍に増強する。

家蠅の落下仰臥試験に使用した硝子円筒及び硝子板の内壁に沈着した煙煙中に微量の egonol を検出し

た。故に egonol は線香の燃焼の際微量揮散し、煙煙中に存在する pyrethrins と共力作用を呈するものと思はれる。

尚塗附線香の場合の pyrethrins に対する egonol の共力作用が練込線香の場合の夫れに比べて大であるのは、煙煙中への揮散 egonol 量が前者の場合後者より大であるのによるものと想像せられる。

本研究に当り終始御懇篤な御指導並に御鞭撻を賜つた武居三吉教授、生物試験に多大の御援助を戴いた長沢純夫氏並に除虫菊原料及製品の分析を煩はした住田史朗氏に夫々厚く感謝する。

文 献

- (1) 若園 潔，平岡敬三，武居三吉：農化，18, 229 (1942)
- (2) 長瀬 誠，大出 薫：農化，19, 314 (1943)
- (3) 長沢純夫，勝田純郎，岡本 晶，大野 稔：本誌，16, 176 (1951)
- (4) 高野武之助，上田陸生，村沢 勇，大野 稔：本誌，7, 8, 9, 11 (1947)
- (5) 高野武之助，村沢 勇，大野 稔：本誌，11, 12 (1949)
- (6) 長沢純夫，漆葉千鶴子：本誌，14, 31 (1949)

Résumé

In the glass cylinder experiments using adults of the common house fly, synergistic action of egonol with pyrethrins was ascertained in so-called coating mosquitocide incense charged with materials mentioned above.

In case when the quantity of egonol is 2.5~5 times as much as that of pyrethrins, the effectiveness of pyrethrins is found to increase about 1.5 times than otherwise.

And also, in the mosquitocide incense made of pyrethrum powder and pyrethrum extraction residuum mixed with egonol concentrate, egonol is found to act as synergist for pyrethrins; if egonol exists 5~10 times as much as pyrethrins, the effectiveness of the latter increases to about 1.2 times.

A minute quantity of egonol was detected in the smoke of both mosquitocide incenses which was deposited upon the inner wall of the glass cylinder. Therefore, it seems that a small quantity of egonol vaporizes into the smoke in the process of combustion and it acts as synergist for pyrethrins.