

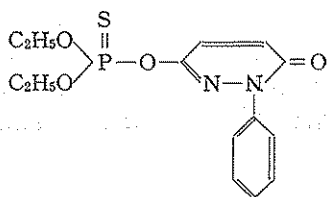
ピリダフェンチオンの衛生害虫用殺虫剤としての効力の検討

Insecticidal effect of Pyridaphenthion on some household pests

水 谷 澄* 緒 方 一 喜* 松 崎 沙 和 子**
 森 川 修** 玉 川 重 雄** 宇 田 川 隆 敏***
 今 北 武*** 伊 藤 昭****

Kiyoshi Mizutani*, Kazuki Ogata*, Sawako Matsuzaki**,
 Osamu Morikawa***, Shigeo Tamagawa***, Takatoshi Udagawa***,
 Takeshi Imakita*** and Akira Ito****

ピリダフェンチオンは三井東圧化学株式会社が開発した有機燐系殺虫剤で次のような構造を有している。



O, O-diethyl-O-(3-oxo-2-phenyl-2H-pyridazine-6-yl) phosphorothioate

原体は白色から淡黄色の結晶である。融点は55~56.5°C、溶解性はアセトン、メタノール、エタノールにはよく溶けるがn-ヘキサン、シクロヘキサンには比較的溶けにくい。水にはほとんど溶けない。比重は $d_4^{20}=1.3246$ である。経口毒性 LD50 値はラット雄 769.4mg/kg、雌 850.0mg/kg であり、比較的低毒性の薬剤である。

すでに農薬として日本で使用されているが、衛生害虫用殺虫剤としての可能性について検討を行った。すなわ

* 日本環境衛生センター環境生物部
 Department of Environmental Biology, Japan
 Environmental Sanitation Center, Kawasaki

** 高知女子大学動物学研究室
 Zoological Laboratory, Kochi Women's University, Kochi

*** 三井東圧化学株式会社農材研究所
 Agricultural Material Research Laboratory,
 Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Chigasaki

**** 三井製薬工業株式会社千葉工場
 Chiba Factory, Mitsui Pharmaceuticals Inc.,
 Mobara

ち蚊、ハエ、ゴキブリに対する基礎効力試験、ガスクロマトグラフィーによる濾紙上あるいは水中における残留量の分析、さらに乳剤希釈液を密閉状況下に散布したときの気中濃度の測定を行った。その結果について報告する。

試験方法

I 室内殺虫効力試験

ピリダフェンチオンの主要衛生害虫に対する効力を基礎的に室内試験で検討した。

試験に用いた供試虫は次の3種である。

アカイエカ *Culex pipiens pallens* 日吉コロニー
 イエバエ *Musca domestica vicina* 伝研コロニー
 チャバネゴキブリ *Blattella germanica* 渡田コロニー

1) 微量滴下試験 エーテルで麻酔した供試虫に検体アセトン溶液を処理し、1~7日後の致死率から LD-50値を求めた。

2) 残渣接触試験 一定量検体を処理した濾紙またはベニヤ板に供試虫を接触させ、時間の経過にともなうノックダウンの状況を観察し、この結果から KT-50値を求めた。

3) 浸漬試験 数段階の乳剤希釈液各200mlにアカイエカ幼虫を投入し、24時間後の致死率から LC-50値を求めた。

4) 薬液継続接触試験 乳剤希釈液シリーズ各5mlにイエバエ幼虫を投入し、2日後の致死率から LC-90値を求めた。

5) 培基混入試験 粉末飼料、フスマ、水を1:1:

2.5の割合で混ぜ合せた培基に検体の所定量を混入し、イエバエ幼虫を投入、羽化阻止率を求めた。

II 残留性試験

壁面、汚水に散布したときの残効性を知るため、室内で濾紙、純水、人工汚水を用いて処理薬剤の残存量の経時的変化を化学的、生物学的に定量した。

1) 化学定量試験

イ) 検体の調製・保管

直径11cmの円形濾紙にピリダフェンチオン1%を含むアセトン溶液を、メスピペットで0.5ml あて均一に塗布したのち、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $38 \pm 2\%$ 、暗黒の恒温室に放置した。一方検体1gを精秤し、エタノール500mlで溶解したのち、人工汚水または純水9.5l中に添加し100ppm液を調製した。調製後は密封して濾紙の場合と同様に暗黒の恒温室に放置した。なお供試した下水試験方法(1967)¹⁾による人工汚水の組成はTable 1のとおりである。

Table 1 Components of artificial sewage

Components	% (w/v)
Peptone	0.03
Heart extract	0.02
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.005
NaCl	0.0015
$\text{NaHPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.005
KCl	0.0007
CaCl_2	0.0007
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0005

ロ) 定量分析法

前述のごとく処理した試料を、所定日数経過ごとに恒温室より取り出し分析に供した。濾紙は細切し、共栓付きの三角フラスコに入れ、アセトン50mlを加えて1時間振とう抽出したのち、濾過し、濾液を100ml容のメスフラスコにとり、アセトンで定容とし、この液から一定量を取り、ガスクロマトグラフィーによりピリダフェンチオンを定量した。

一方純水および人工汚水の場合は所定日数経過後にそれぞれ5mlを分液ロートにとり、飽和食塩水25mlを加え振とうしたのち、ジクロロメタン25mlで3回振とう抽出した。抽出液を合し、水浴上でジクロロメタンを留去したのち、残渣をアセトンで溶解し、50mlのメスフラスコに洗い込んで定容とした。この液から一定量を取り、ガスクロマトグラフィーによりピリダフェンチオンを定量した。なおガスクロマトグラフの操作条件は次のとおり。

機種：マイクロテック社製 MT-220型 Flame Photometric Detector 付き

カラム：内径4mm、長さ160cm、ガラス製

充填剤：5% SE-30/クロモソルブ W・AW (DMCS) 60~80mesh

内部標準物質：O-ethyl-diphenyl phosphorodithioate (EDDP と略記)

カラム温度： 240°C

注入口温度： 260°C

検出器温度： 190°C

キャリアーガス流量：40ml/分 (窒素)

水素流量：140ml/分

空気流量：40ml/分

エレクトロメーター： 32×10^8

チャートスピード：10mm/分

検量線の作成

ピリダフェンチオンを1.0、1.5および $2.0\mu\text{g}$ 含むアセトン溶液を1mlそれぞれ正確にとり、内標準 EDDP を $4.0\mu\text{g}$ 含むアセトン溶液1mlを加え、アセトンで3mlとし、これより $3\mu\text{l}$ を上記操作条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを得た。ピリダフェンチオンおよび EDDP のピーク高を測定し、ピーク高さ比を縦軸に、重量比を横軸にとって検量線を作成した。

2) 生物検定試験

検体1gを精秤し、エタノール500mlで溶解した後、人工汚水または純水9.5l中に添加し100ppm液を調製した。調製後は室内に開放して設置保管した。化学定量法との比較のため、これと平行して、アカイエカ幼虫を使用した浸漬法により、所定日数経過ごとに殺虫試験を行い、その LC-50値からピリダフェンチオンの残留量の減衰を調べた。

III 10%乳剤希釈液散布時の気中濃度測定

ビニールハウス内のような密閉空間に散布したときの安全性を知るため、散布後の気中濃度測定を行った。

1) 実施時期および場所

昭和49年6月10日~13日

高知県南国市のビニールハウス内

床面積 21.2m^2 ($5.5\text{m} \times 3.85\text{m}$) 容積 37.6m^3

2) 薬剤散布法とサンプリング法

直接散布：ピリダフェンチオン10%乳剤の30倍希釈液を散布量 $1\text{l}/\text{m}^2$ の割合で地上散布し、散布直後ならびに所定時間経過後に、ハウス内地表面に設置した2基のインピンジャーから一定量の空気を冷アセトン中に捕集した。

Table 2 LD(LC)-50 values of Pyridaphenthion by topical application test and other standard methods

Methods	Topical application			Dipping	Mixed media	Dipping
	Species	C.p.p.	M.d.v.	B.ger.	M.d.v. larvae	M.d.v. larvae
Colony	Hiyoshi	Denken	Watarida	Denken	Denken	Hiyoshi
Dose (conc.)	μg/mosq.	μg/fly	μg/roach	ppm	ppm	ppm
LD(LC)-50	0.028	0.17	0.65	* 10	22	0.075

* over 90% mortality
 C.p.p. *Culex pipiens pallens*
 M.d.v. *Musca domestica vicina*
 B. ger. *Blattella germanica*

残留噴霧：原液の10倍希釈液を散布量50ml/m²の割合で壁面(32.6m²)に噴霧し、直接散布の場合と同様にサンプリングした。なお薬剤散布時の温度は40~50°Cであった。

3) 分析法

アセトン中に捕集したピリダフェンチオンは、II 1) ロ) に示した方法に準じてガスクロマトグラフィーで定量した。

結果と考察

殺虫効力試験の致死効力に関するデータのまとめを Table 2 に示す。微量滴下法によるピリダフェンチオンの効力は、鈴木ら(1962)²³⁾、水谷ら(1962)⁴⁾の結果と比較すると、アカイエカについては、Dipterex と Diazinon あるいは Malathion の中間の値を示し、イエバエに対しては Diazinon には若干劣るが、Malathion, Dipterex よりすぐれた値を示している。チャバネゴキブリに対してもほぼ同様の傾向が認められる。また薬液継続接触法、培基混入法、ならびに浸漬法で得られたイエバエ、アカイエカ各幼虫に対する数値も既存の有機燐剤の中で標準クラスの効力を示しているといえる。

Table 3 は残効性試験を含む残渣接触効果を示すデータである。得られた数値から、ピリダフェンチオンは有機燐剤の中でもきわめて遅効性の薬剤であるといえる。

Table 3 KT-50 values of Pyridaphenthion by successive contact method

Species	C.p.p.	M.d.v.	B. ger.	
Treated surface	filter paper	filter paper	plywood	
Dosage mg/m ²	525	525	5,000	
Days after treatment	0	780min.	177	450
	7	890	132	660
	16	1,550	180	300
	30	1,550	470	480
	64	—	—	370

残効性についてはイエバエ、チャバネゴキブリ成虫に対してすぐれた効力を示し、とくにチャバネゴキブリには、テスト最終日の処理64日後まで著しい効力の持続性を示しているのは特筆される。

Table 4 は濾紙、人工汚水、純水に所定量処理したピリダフェンチオンの日時の経過にともなう減衰状況を、ガスクロマトグラフィーで分析した結果を示す。濾紙面に処理した検体は3か月経過後にも処理量の半分以上の残留を認めた。人工汚水と純水中の減衰率は (Table 5)、処理10日後までは濾紙処理との差は認められなかったが、20日以降は濾紙よりも水中における分解の方が多かった。Fig. 1 は Table 5 を図にしたものである。こ

Table 4 Residual values of Pyridaphenthion

Sample	Repeat	Initial dose	Days after treatment							
			0	3	10	20	30	40	60	90
Filter paper	3	5 mg/piece	4.95	4.31	3.52	3.18	2.94	2.84	2.75	2.66
Artificial sewage	3	0.5mg/5 ml	0.45	0.40	0.32	0.23	0.19	0.15	0.14	0.05
Pure water	3	0.5mg/5 ml	0.46	0.42	0.34	0.28	0.25	0.21	0.19	0.06

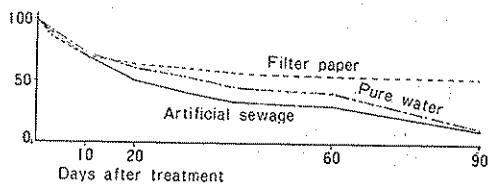


Fig 1 Percent decline values of Pyridaphenthion by chemical assay

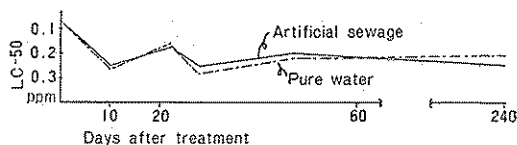


Fig 2 Percent decline values of Pyridaphenthion by biological assay

Table 5 Percent decline values of Pyridaphenthion residues

Sample	Days after treatment							
	0	3	10	20	30	40	60	90
Filter paper	0	12.9	28.9	35.8	40.6	42.6	44.4	46.3
Artificial sewage	0	11.1	28.9	48.9	57.8	66.7	68.9	88.9
Pure water	0	8.7	26.1	39.1	45.7	54.3	58.7	87.0

Table 6 Air concentration of Pyridaphenthion in the greenhouse

Spray method	Sampling hrs. after treatment	Collected quantity of air (l)	Quantity of the solvent (ml)	Collected quantity of Pyrid. (μg)	Air conc. of Pyrid.	
					$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb
Soil spray 3,333 mg/m^2	0-1.5	72	53	1.0	14	0.92
	18-19.5	81	68	4.5	55	3.62
Residual spray 500 mg/m^2	Spray start-1.0	56	85	8.2	146	9.16
	1.0-2.25	54	71	2.4	44	2.90
	22-23	54	66	1.5	28	1.84
	24-23	71	53	0.9	13	0.86

の図からも明らかであるが、ピリダフェンチオンの日時の経過にともなう分解は、きわめてゆるやかであるといえよう。

Fig. 2 は Fig. 1 に示した化学分析及平行して行った、アカイエカ幼虫の浸漬法による生物検定の結果を示したものである。両検定で得られた図を比較すると、後者はかなりばらつきが認められるが、両者の減衰状況はおおむね一致しているとみてよいと思う。なお人工汚水と純水に処理したピリダフェンチオンの減衰率は、両者の間に顕著な差はみられなかった。すなわちピリダフェンチオンの汚水微生物による分解は、きわめて少ないといえよう。

Table 6 は高温下のビニールハウス内で検体の10%乳剤を、土壌散布ならびに残留噴霧したときの気中濃度を測定した結果を示す。測定値で最も高い値を示したのは、残留噴霧作業中から吸気を開始し、噴霧1時間後までに採取した空気中の146 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これも約2時間後には、44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで低下し、24時間後には13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。D. R. Maddock(1963)によれば、DDVP

の vapor でハエを殺すのに曝露時間を30分とすると、1 m^3 の空気中に150 μg のDDVP量を要するという。すなわち最高値でも、DDVP蒸散剤の標準使用時の気中濃度に相当するものであり、散布直後を除けば、ハウス内の気中濃度は効力の点からも毒性の点からも低いものと考えた。

ま と め

- 1) ピリダフェンチオンの室内殺虫効力試験、残留試験ならびに密閉状況下での気中濃度の測定を行った。
- 2) ピリダフェンチオンの殺虫剤としての効力は、若干遅効性であるが、ハエ、蚊、ゴキブリに有効で、実用的に十分な効力があるものと思われる。既存の有機燐剤と比較すると、ほぼ標準クラスにランク付けられる薬剤といえる。
- 3) ピリダフェンチオンの実験室内における半減期は濾紙処理を行うと約100日、人工汚水処理をすると約20日、純水処理の場合は約35日であった。
- 4) 高温状況下のビニールハウス内で土壌散布と残留

噴霧を行ったときの気中濃度測定値は、残留噴霧直後に最高値 $146\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、24時間後には $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ に低下した。この気中濃度は効力の面でも毒性の面でも低いものと考えた。

引用文献

- 1) 沢田敏一ら：下水試験方法，498pp.，社団法人日本下水道協会，東京，1967.
- 2) 鈴木猛，松永秀子：各種有機燐剤のイエバエに対する殺虫効力比較，衛生動物，13(1)：44-56，1962.
- 3) 鈴木猛，松永秀子，白井允子：各種有機燐剤のチャバネゴキブリに対する殺虫効力比較，衛生動物，13(2)：116-122，1962.
- 4) 水谷澄，鈴木猛：アカイエカに対する各種殺虫剤の効力比較，衛生動物，13(1)：56-63，1962.

Summary

Pyridaphenthion, a new organophosphorus insecticide, was evaluated with respect to insecticidal activity against some household pests of importance in public health. The insecticide was shown to be effective against house flies, common mosquitoes and German cockroaches, and demonstrated gradual but persistent action with relatively long residual effect.

Following spraying, the time progress of residual Pyridaphenthion concentration in the air was evaluated by gas chromatography and results are described. A concentration of $146\mu\text{g}/\text{m}^3$ was detected just after spraying, but decreased to $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ after 24 hrs.