

除虫菊



(出所 : <http://www.kincho.co.jp/tama/kiku/kiku.html>)

(出所 : <http://www.kiyou-jochugiku.co.jp/kiku.htm>) →



除虫菊

- 原産地ユーゴスラビア, ダルマチア地方
- 明治初期に日本に輸入
- 「シロバナムシヨケギク」
 - 日本は一時世界最大の除虫菊生産国だった。
 - 食糧増産が必要になって姿を消す。

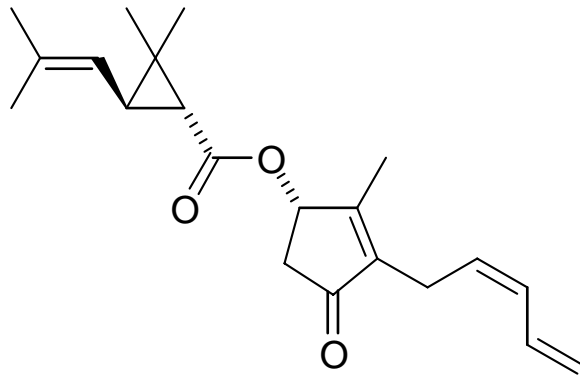
殺虫成分

- 乾燥花に6種類の殺虫成分

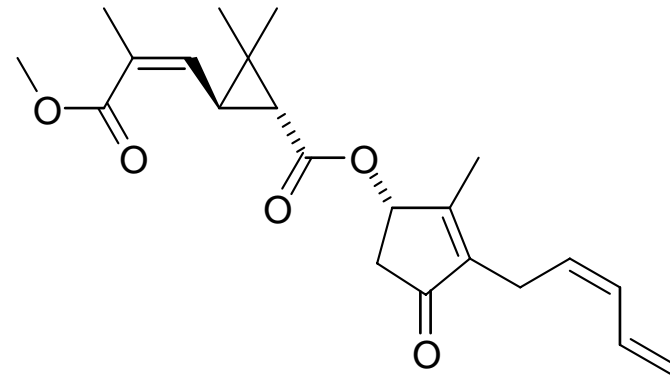
化合物	含量
ピレトリン I	30%
ピレトリン II	32%
シネリン I	10%
シネリン II	14%
ジャスモリン I	5%
ジャスモリン II	4%

構造研究

- Staudinger&Ruzicka (1924, スイス)
 - LaForgeが訂正(1947)

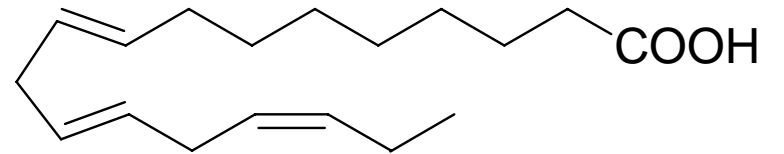
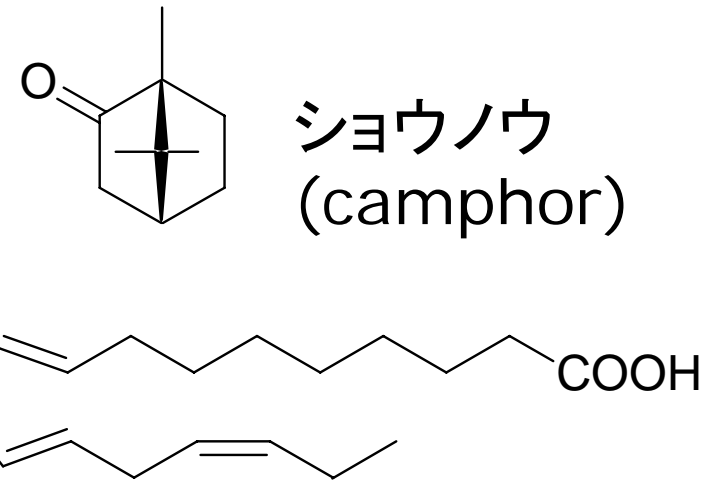
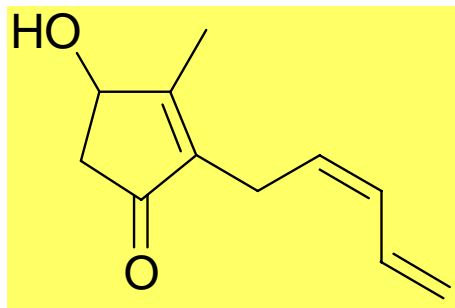
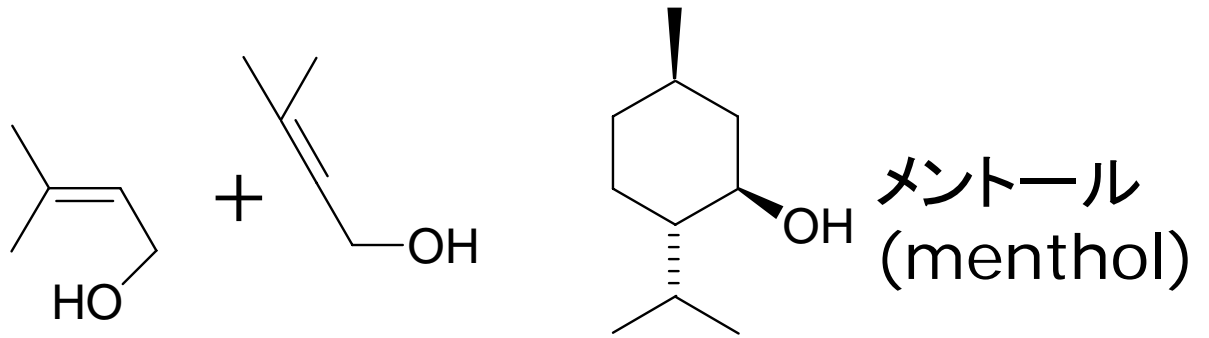
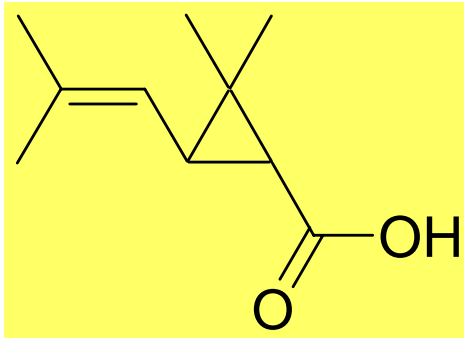


ピレトリンI



ピレトリンII

ピレトリンの部品



ピレスロイドの作用

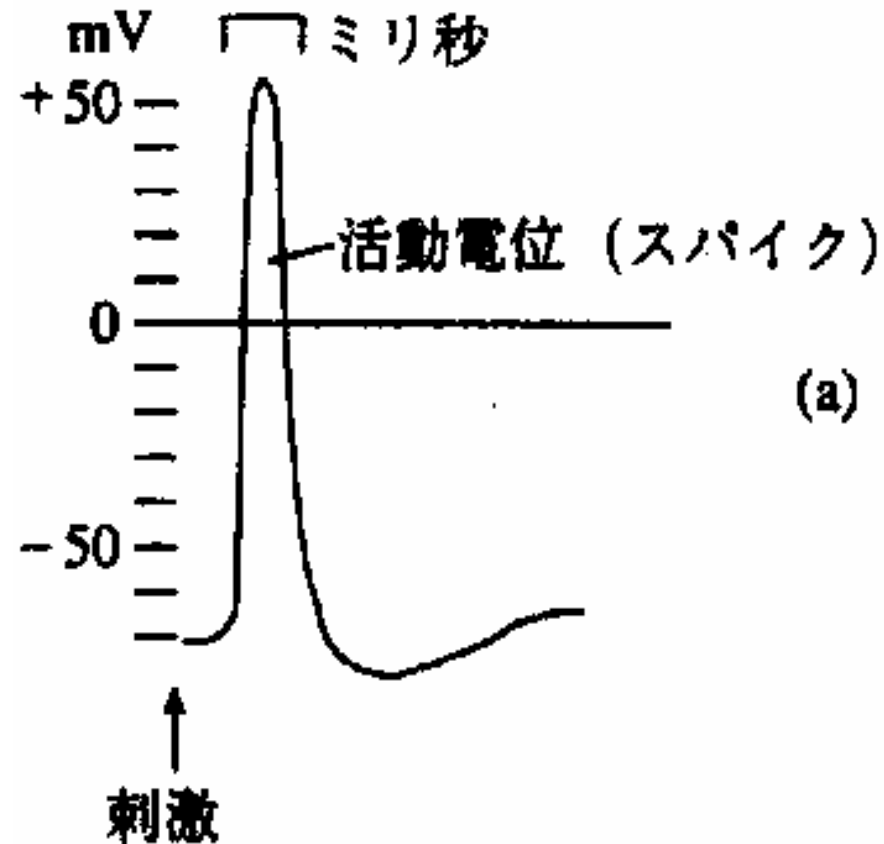
- 「ピレスロイド」
 - ピレトリンとその類縁化合物の総称
- 全身レベル
 - 速効性「ノックダウン」
 - けいれん→麻痺
- 神経に作用
 - 刺激伝導のかく乱
 - 反復興奮

神経細胞膜の電位

- 静止電位
 - 膜の内側が負(-60~-70ミリボルト)
- 細胞内外のイオン濃度のちがい
 - 細胞内ではカリウムイオンの濃度が高く
細胞外ではナトリウムイオン濃度が高い
 - 濃度比(内/外): ナトリウム1/7, カリウム23/1
 - 常時エネルギーを消費して濃度勾配を形成
 - $E = (RT/F) \ln [K]_{out} / [K]_{in}$

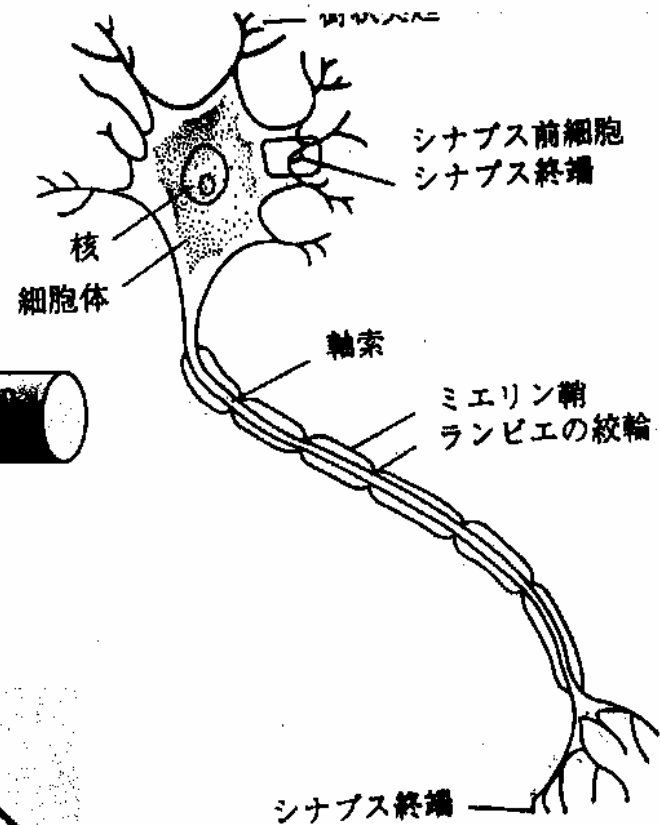
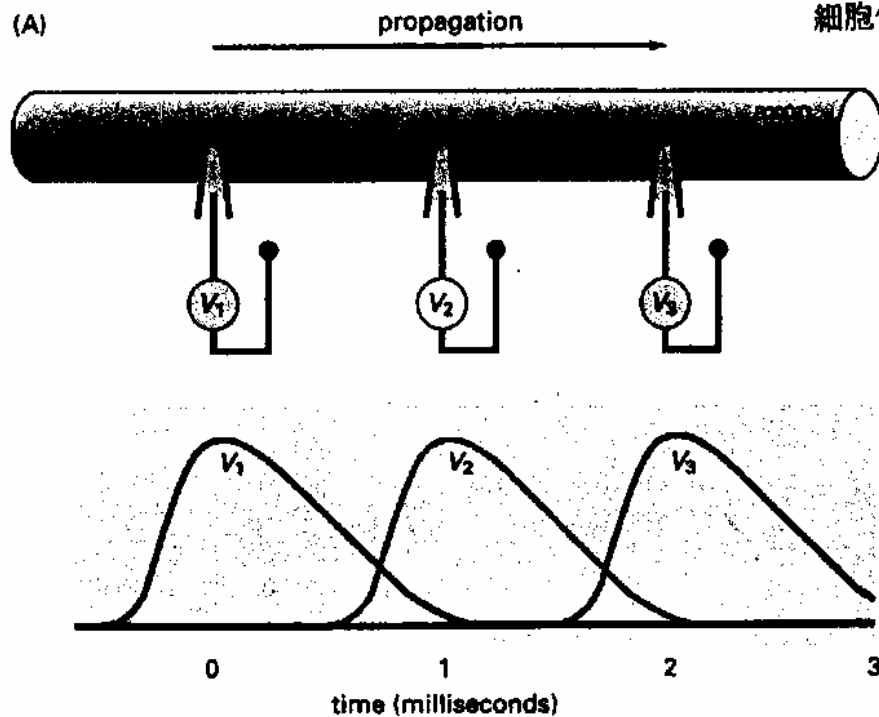
神経の刺激伝導

- 神経細胞膜電位の変化



神経の刺激伝導

(出所 : molecular biology of the cell 3rd ed)



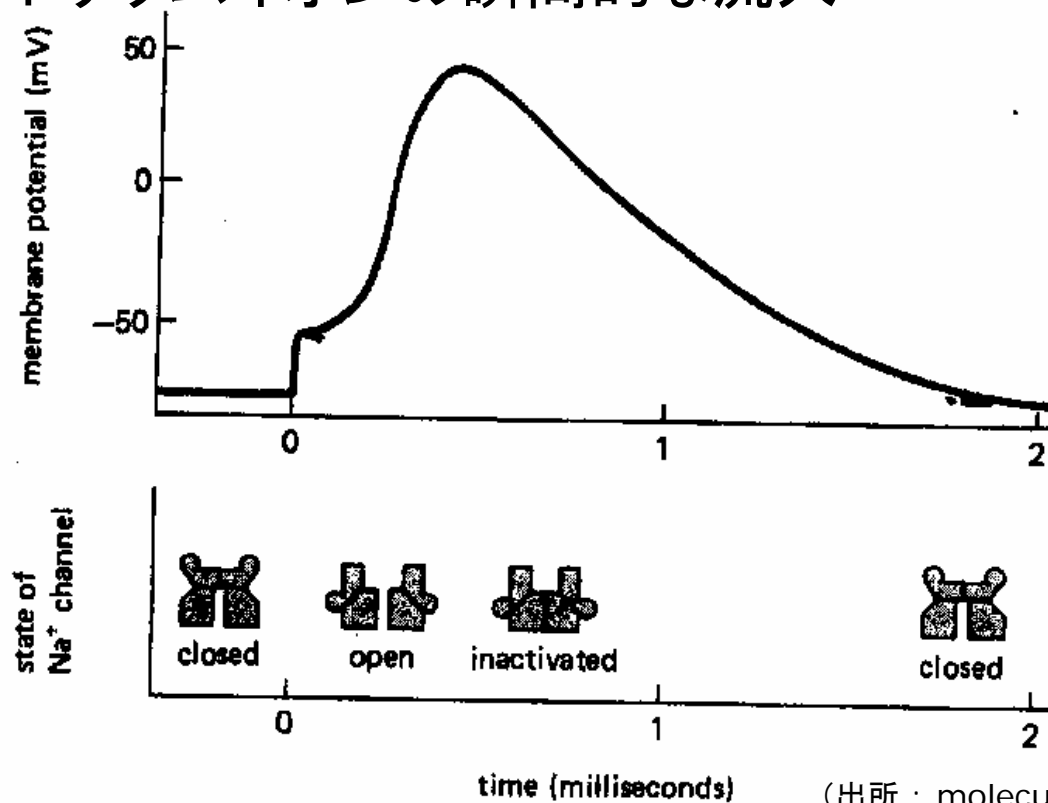
(出所 : 宮本 : 新しい農薬の科学 -神経の刺激伝導-
p70, 図3.1, 広川書店)

神経の興奮

- 活動電位の発生
 - ナトリウムチャンネルが開く
 - 膜の電位がある閾値以上に変化すると分子のコンフォメーションが変化し開放状態に
 - 瞬間的に膜のナトリウムイオン透過性が増加
 - 膜電位はナトリウムの内外の濃度差による平衡電位に近くなる。
 - 膜の内側は正に(+30-40ミリボルト)
- 静止電位の回復
 - すぐにナトリウムチャンネル閉
 - カリウムチャンネルが開

神経の興奮

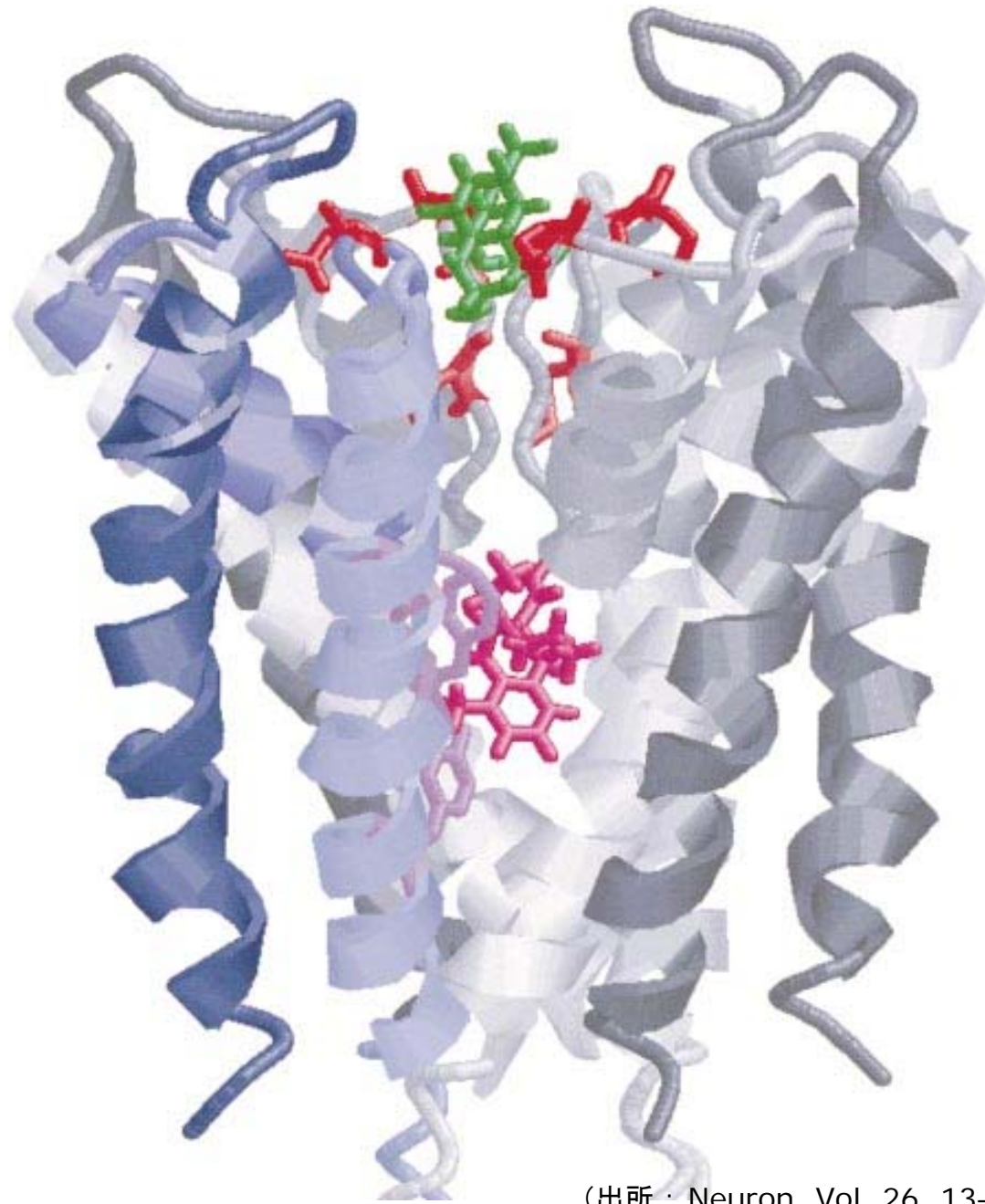
- 活動電位の発生
 - ナトリウムイオンの瞬間的な流入



(出所 : molecular biology of the cell 3rd ed)

イオンチャンネル

- 膜に存在し特定のイオンを透過させるタンパク質
- 電位依存型チャンネル
 - 膜の電位に依存して開閉
 - ナトリウムチャンネル, カリウムチャンネル



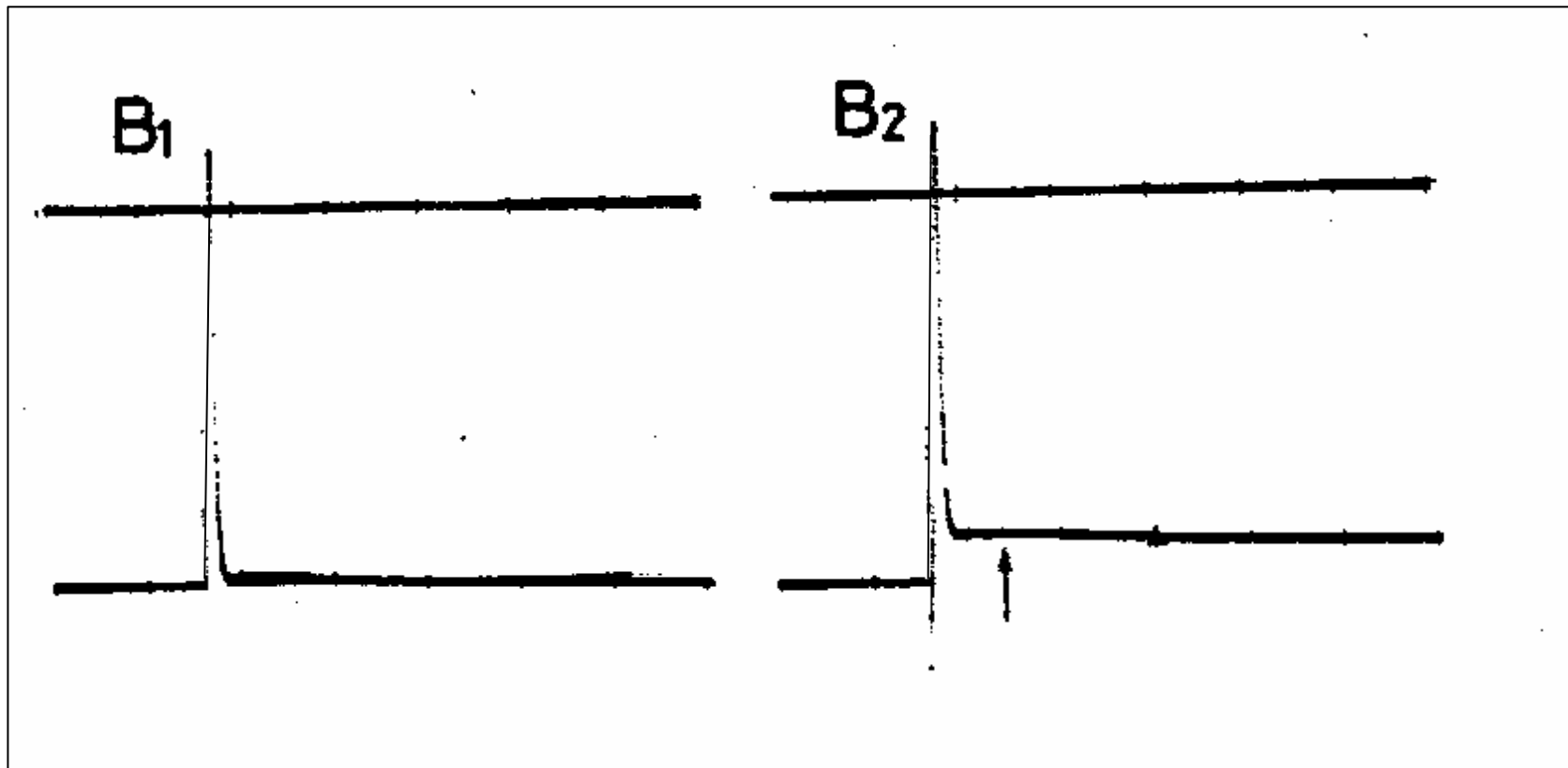
(出所 : Neuron, Vol. 26, 13-25, April, Fig2, 2000)

神経に対するピレスロイドの作用

- ナトリウムチャンネルに作用
 - チャンネルが閉じるのを阻害
 - 静止電位にもどらない
 - 活動電位を発生しつづける＝反復興奮
 - やがて伝導がブロックされる
 - 刺激に反応しない
- 神経刺激の軸索伝導がかく乱される。

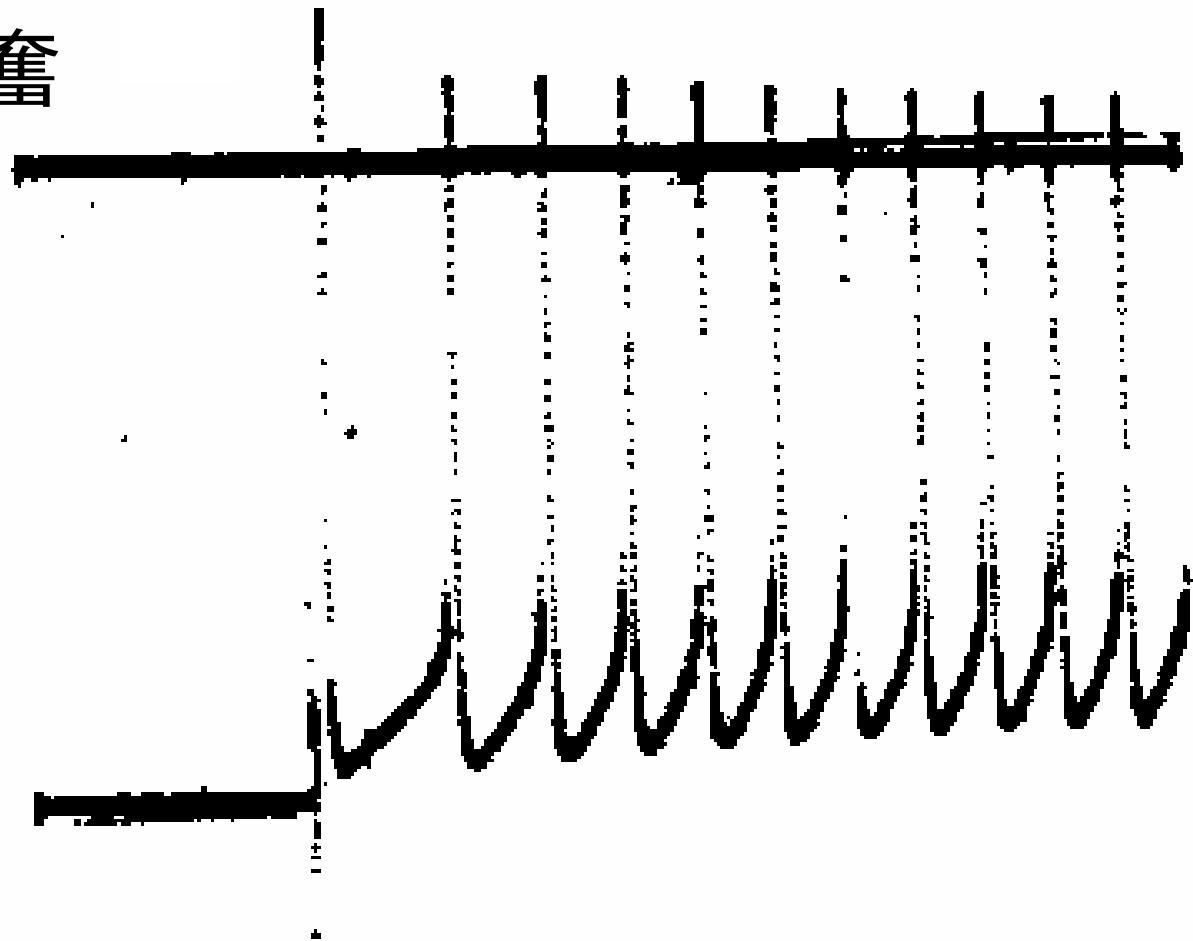
ピレスロイドの神経に対する作用

- 活動電位発生の後，静止電位へもどらない。



神経に対するピレスロイドの作用

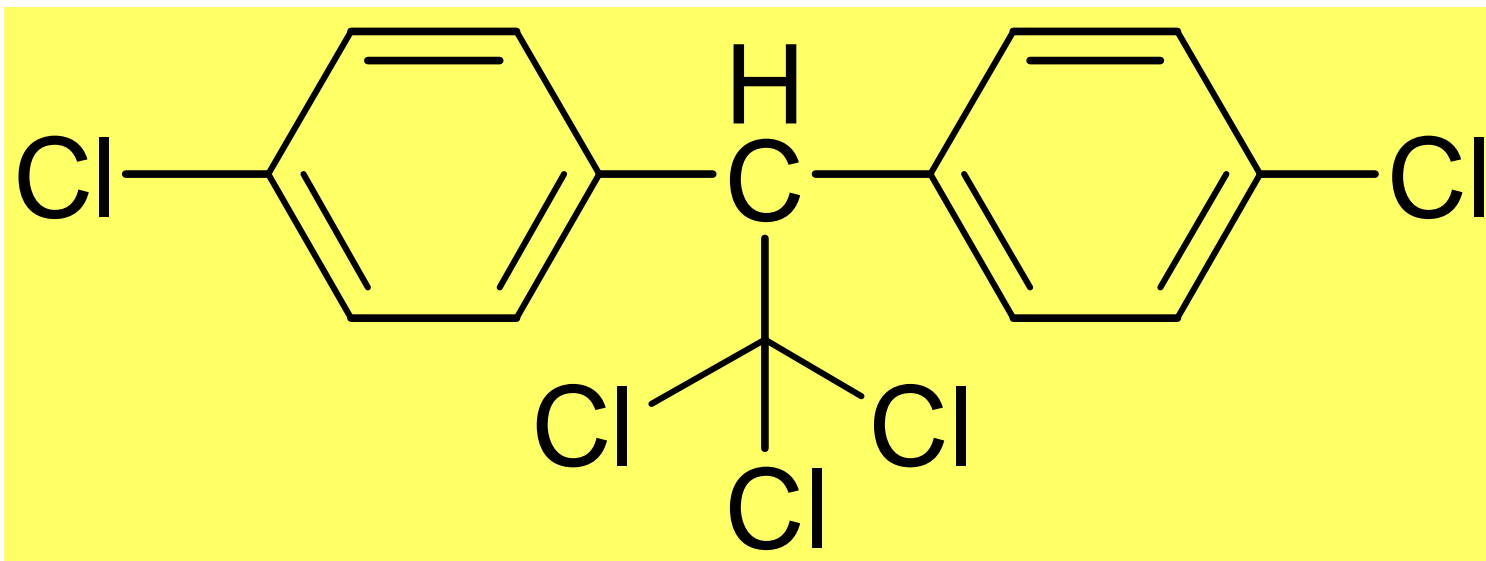
- 反復興奮



ナトリウム流入の測定

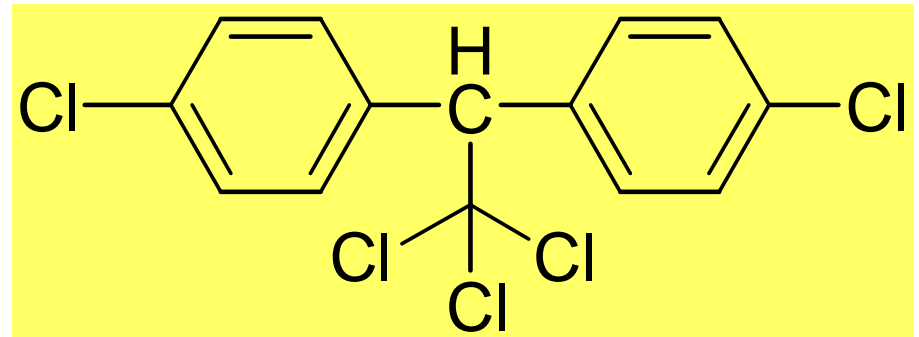
- 神経組織を放射性Naを含む液に浸す
- 神経に電気刺激を与え流入量を測定
 - プレスロイド処理により流入量が増加

DDT

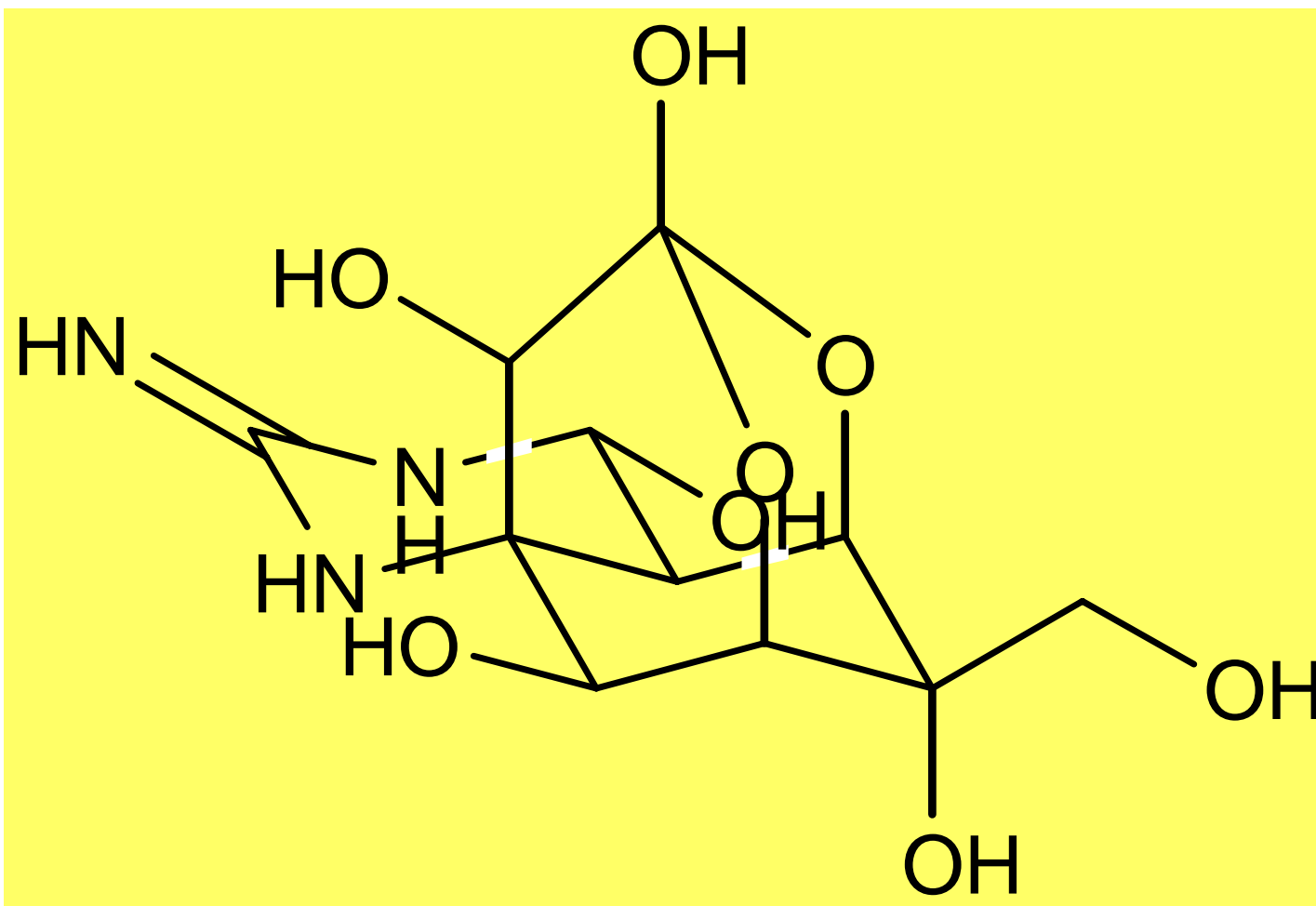


DDT

- 1940年ごろ殺虫活性発見(スイス)
- 農業用殺虫剤
- 衛生害虫の駆除
 - マラリアと発疹チフス
- 神経に反復興奮
 - ピレスロイドと同じくナトリウムチャンネルに作用
- 人畜には比較的低毒性
- しかし環境中での残留性が問題になり使用中止
 - 土壌中での半減期:2.8年

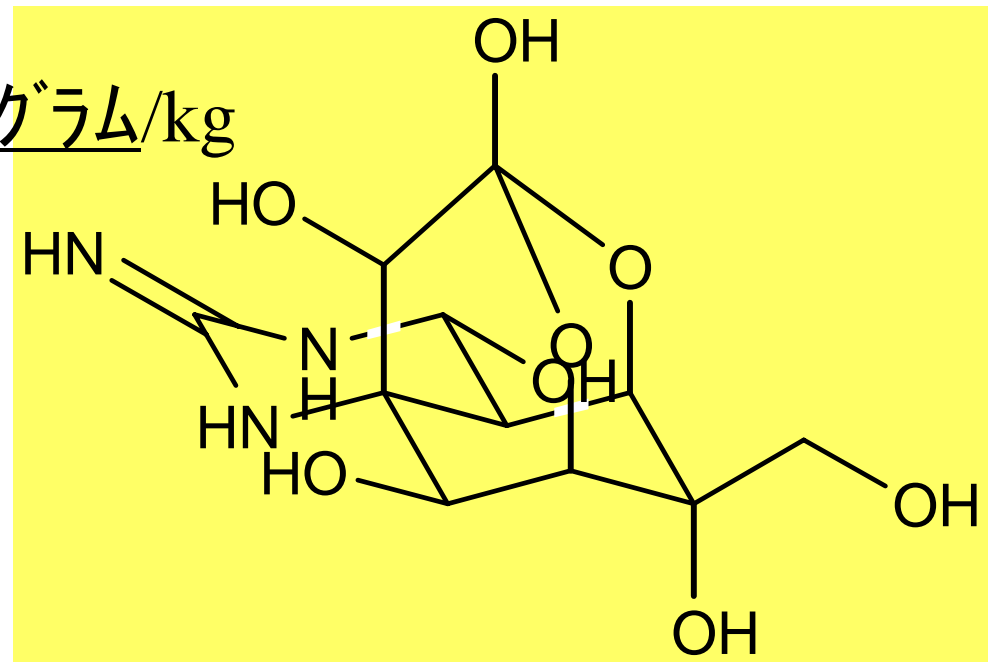


フグ毒テトロドトキシシン



フグ毒テトロドトキシン

- ナトリウムチャンネルに作用
 - チャンネルを開かせない
- 猛毒！
 - マウスの致死量：9マイクログラム/kg



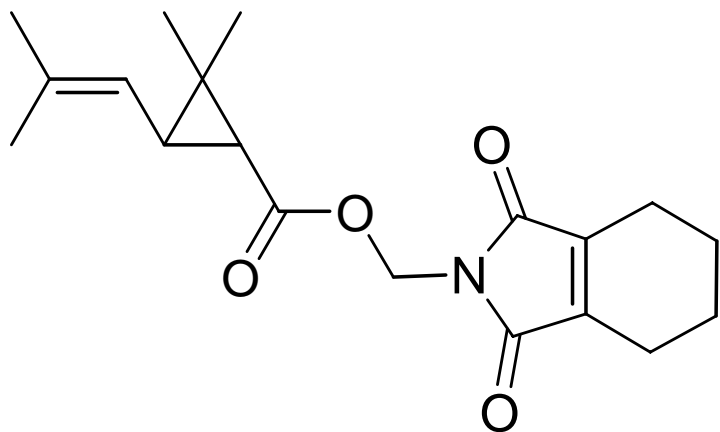
ピレスロイドの特徴

- 速効性(ノックダウン)
 - 飛び出し効果
- 無臭
- 忌避効果
 - » 人畜に対し低毒性
 - 魚毒性が高いものがある
 - » 化学的に不安定（光, 酸素）
 - 特に天然ピレスロイド→合成ピレスロイドへ

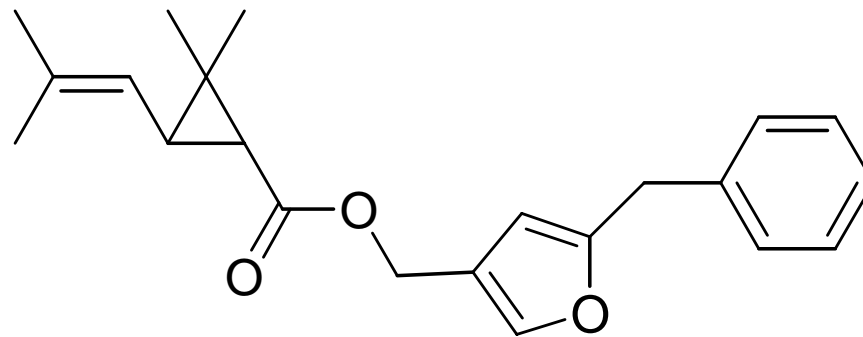
合成ピレスロイド

- より殺虫力が高く, 化学的に安定で, 安価なものを求めて。
- 第一菊酸のエステル
 - アルコール部分の改変
 - アレスリン
 - はじめての合成ピレスロイド家庭園芸用
 - フェノトリン, シフェノトリン
 - (α シアノ)フェノキシベンジルの発明

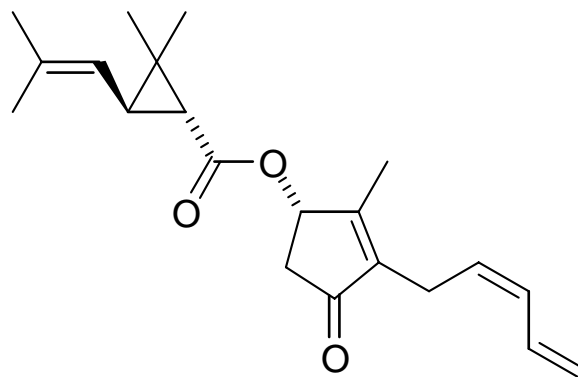
キンチョールの有効成分

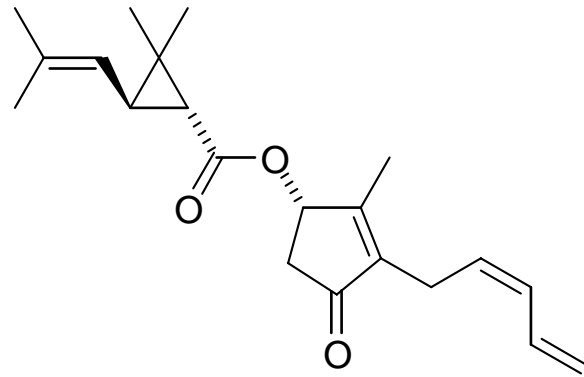


フタルスリン

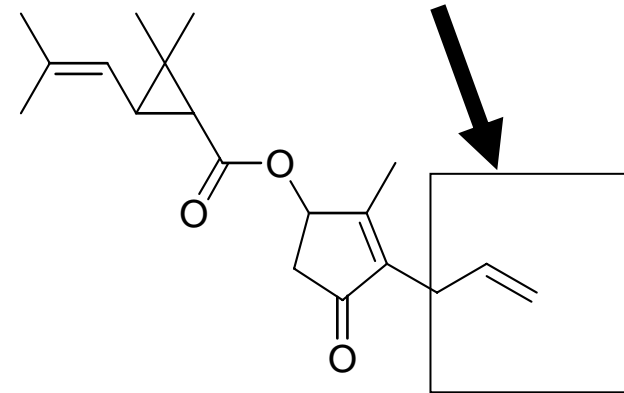
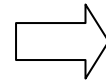


レスメスリン

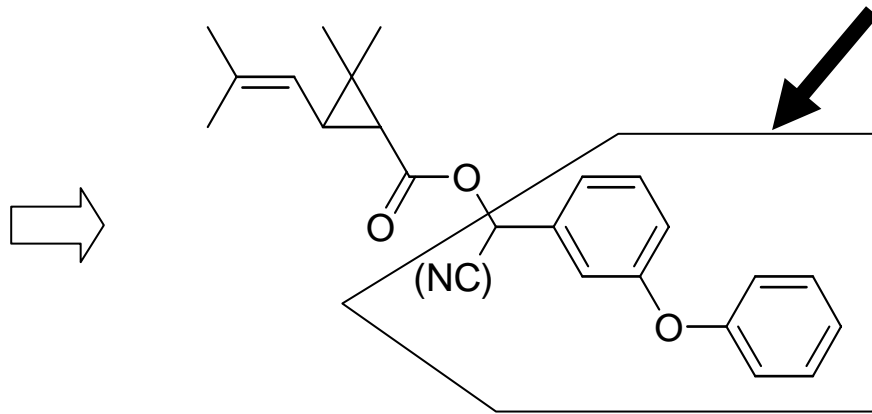




ピレトリンI



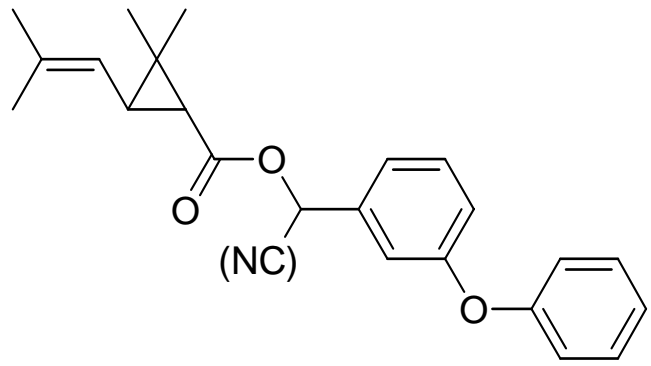
アレスリン



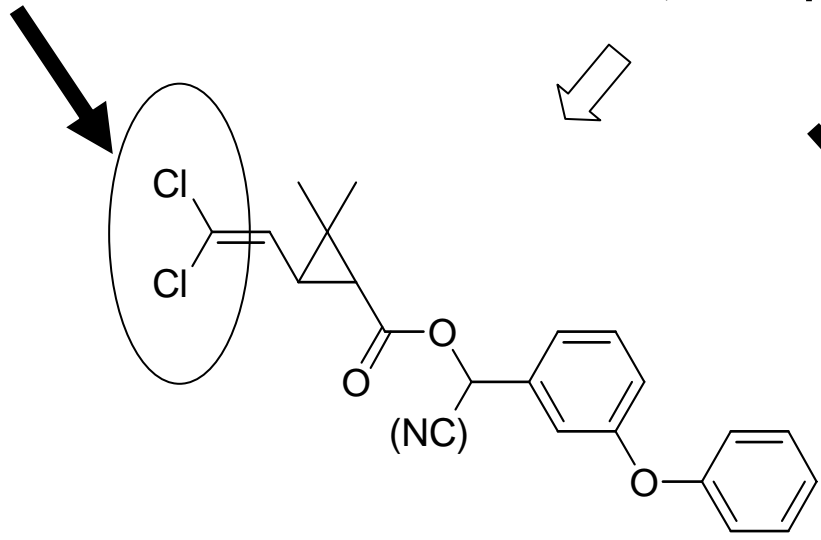
フェノトリン, (シフェノトリン)

合成ピレスロイド(2)

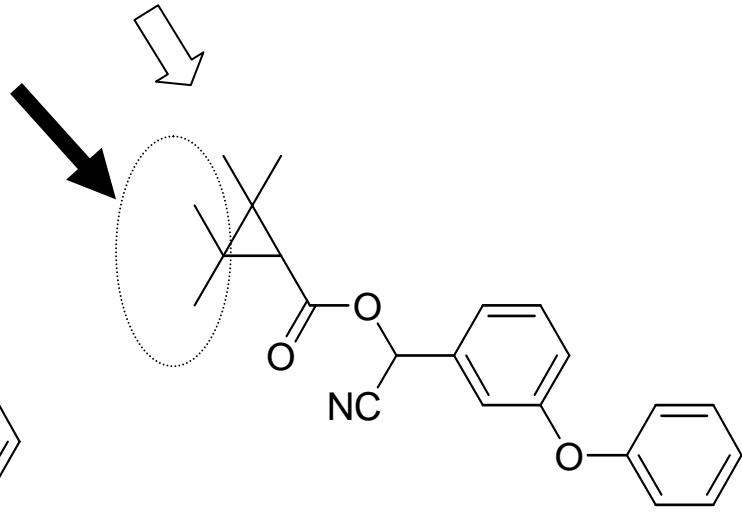
- 菊酸部分の改変
- ペルメトリン, シペルメトリン
- フェンプロパトリン
 - ジハロビニル菊酸あるいはテトラメチル菊酸とフェノキシベンジルアルコールとのエステル
 - 光安定性が大幅に改善



フェノトリン



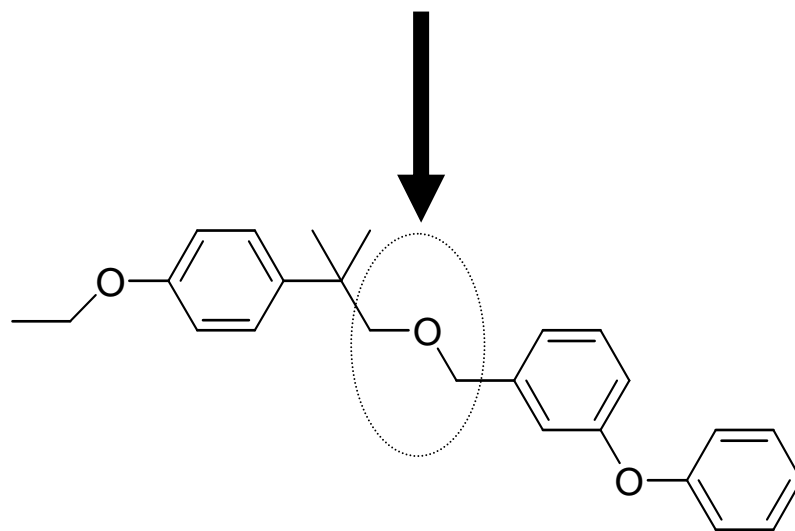
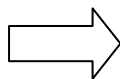
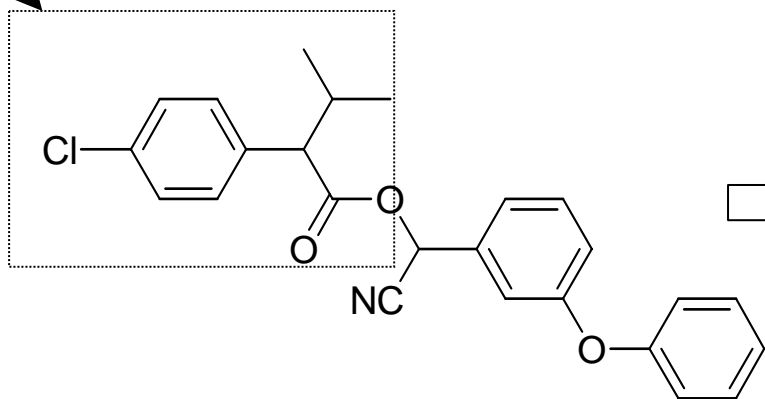
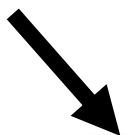
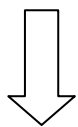
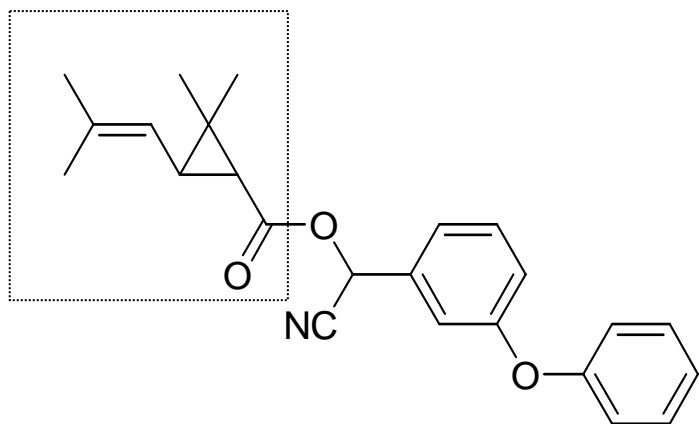
ペルメトリン
(シペルメトリン)



フェンプロパトリン

合成ピレスロイド(3)

- 大幅な構造改変
- フェンバレレート：
 - シクロプロパンがなくてもよい
- エトフェンプロックス：
 - エステル化合物でなくエーテル
 - 低魚毒性で水田に使用可



フェンバレレート

エトフェンプロックス

選択毒性

- 代謝分解能力のちがい
- 負の温度依存効果
 - 低温で効果が高い
 - 温血動物では作用が弱い？
- 神経細胞膜, チャンネルの性質がちがう？