

新規殺ダニ剤シエノピラフェン（スターマイト®） フロアブルの作用性

日産化学工業株式会社 はる やま ひろ し
春 山 裕 史

はじめに

シエノピラフェンは、日産化学工業(株)で創製されたプロペンニトリル骨格を有する新規殺ダニ剤である。シエノピラフェンを30% (W/W) 含む本剤は、ハダニ類、およびホコリダニ類に活性を有し、2003年度より日本植物防疫協会の新農業実用化試験に供試され、新規殺ダニ剤「スターマイト®フロアブル」として08年11月27日に農薬登録された。以下に、本剤の安全性と作用性を紹介し、今後のハダニ類の防除体系の一剤としてお役立ていただきたい。

I 有効成分と性状

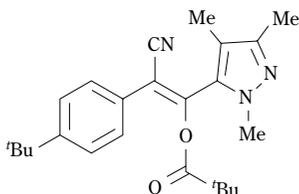
1 有効成分と性状

一般名：シエノピラフェン (cyenopyrafen)

試験番号：NC-512

化学名：(E)-(4-*tert*-ブチルフェニル)-2-シアノ-
1-(1,3,4-トリメチルピラゾール-5-イル)ピ
ニル = 2,2-ジメチルプロピオナート

構造式：



2 物理化学的性質

分子式：C₂₄H₃₁N₃O₂

分子量：393.52

CAS No.：560121-52-0

融点：250.2℃ (2.33 kPa)

蒸気圧：5.2 × 10⁻⁷ Pa (25℃)

水溶解度：0.30 mg/l (20℃)

Log Pow：5.6 (カラム温度 40℃)

Characteristics of Cyenopyrafen, a Novel Acaricide. By
Hiroshi HARUYAMA

(キーワード：シエノピラフェン，スターマイトフロアブル，殺
ダニ剤，作用機作)

II 安全性

本剤の人畜に対する安全性は以下に示すとおりで、普通物相当に分類される。

また、魚類に対しての安全性は高いが、下記に示すようにオオミジンコに対するLC₅₀値が低く甲殻類に対する影響が懸念されるため、河川などに流さないなどの注意が必要である。

一方、有用昆虫に対する影響の詳細は以下に示したとおりで、ほとんど影響がなく、天敵類に対する安全性も高いことが確認されている。

(1) 人畜毒性 (フロアブル)

急性経口毒性 (ラット♀)：LD₅₀ > 2,000 mg/kg

急性経皮毒性 (ラット♂♀)：LD₅₀ > 2,000 mg/kg

急性吸入毒性 (ラット♂♀)：LD₅₀ > 5.47 mg/l

皮膚刺激性 (ウサギ)：刺激性なし

眼刺激性 (ウサギ)：刺激性なし

皮膚感作性 (モルモット)：感作性なし

(2) 有用動植物および環境に対する影響 (フロアブル)

コイ：LC₅₀ (96時間) 179 mg/l

オオミジンコ：EC₅₀ (48時間) 0.063 mg/l

藻類：EbC₅₀ (72時間) = 129 mg/l

(3) 有用昆虫，天敵に対する影響 (フロアブル)

1) セイヨウミツバチに対する影響

①直接暴露試験：希釈液 (250 ~ 8,000 倍) の虫体への直接散布で、いずれの濃度においても死亡や異常行動はなかった。

②群態への影響試験：施設栽培のいちごに2,000倍液 (実用濃度) を散布し、散布1, 2, 3, 5日後にミツバチを導入し、散布30日後まで巣箱内の群態に対する影響を調査した結果、女王および働き蜂に異常行動は認められなかった。また、巣箱内の死亡個体数、幼虫の不爾化率、羽化率、翅型異常の働き蜂の出現率は無処理と差がなかった。

③訪花活動への影響試験：上述のいちご施設栽培で散布15日後までの毎日、訪花した働き蜂の延個体を調査した結果、正常な訪花行動を行い、訪花忌避などの異常は認められなかった。

以上の結果から、ミツバチの巣箱の導入は翌日から可

能としている。

2) セイヨウオオマルハナバチに対する影響

①直接暴露試験：希釈液（250～8,000倍）の虫体への直接散布で、いずれの濃度においても、死亡や異常行動はなかった。

②群態への影響試験：施設栽培のトマトに2,000倍液（実用濃度）を散布し、散布1,3日後にマルハナバチを導入し、散布20日後まで巣箱内の群態に対する影響を調査した結果、女王や働き蜂の巣内における活動に異常は認められなかった。また、帰巢しなかったものや死亡した個体数は無処理と差がなかった。幼虫の繭化率および羽化率も無処理と差がなかった。

③訪花活動への影響試験：上述のトマト施設栽培で導入後20日まで、訪花し「振動採粉」を行っている働き蜂の延個体を調査した結果、訪花忌避などの影響は認められなかった。

以上の結果から、マルハナバチの巣箱の導入は、翌日から可能としている。

3) マメコバチに対する影響

直接暴露試験：希釈液（2,000倍）の虫体への直接散布で、無処理と差が認められなかった。

4) 蚕に対する影響

安全日数試験：野外のポット植えの桑に2,000倍液（実用濃度）を採葉当日、1,2,6日前に散布し、一斉に葉を採取し室内で4齢期間中給与し、5齢までの経過日数、発育の斉一度、日別死亡数、4～5齢減蚕歩合、中毒症状、3眠蚕数、結繭蚕数、健蛹歩合、雌雄別繭重・繭層重・繭層歩合を調査した結果、無処理との差は見られず安全日数は0日と考えられた。

5) 天敵に対する影響

本剤は、ミヤコカブリダニの雌成虫および卵、チリカブリダニの雌成虫および卵、ケナガカブリダニの雌成虫、ハダニアザミウマの成虫、タイリクヒメハナカメムシの成虫、ヤマトクサカゲロウの成虫、シヨクガタマバエの成虫および幼虫、コレマンアブラバチの成虫、オンシツツヤコバチの成虫、ナミテントウの成虫および幼虫、キクヅキコモリグモの成体に対し、150 ppm（実用濃度）の処理で影響が少ないと評価された（表-1）。

III 本剤の作用特性

1 ハダニ類の種およびステージに対する活性

本剤は、ハダニ類に対し高い選択性を有し、ナミハダニ、カンザワハダニ、ミカンハダニ、リングハダニの各

表-1 スターマイトフロアブルの天敵類に対する影響

天敵名	ステージ	処理方法	結果 ^{a)}	
ミヤコカブリダニ	雌成虫	葉片散布法	◎	
	卵		◎	
チリカブリダニ	雌成虫		◎	
	卵		◎	
ケナガカブリダニ	雌成虫		◎	
ハダニアザミウマ	成虫		◎	
タイリクヒメハナカメムシ	成虫		◎	
ヤマトクサカゲロウ	成虫		◎	
シヨクガタマバエ	成虫		ドライフィルム法	◎
	幼虫		葉片散布法	◎
コレマンアブラバチ	成虫	ドライフィルム法	◎	
オンシツツヤコバチ	成虫		◎	
ナミテントウ	成虫	散布法	◎	
	幼虫		◎	
	幼虫～成虫への発育	虫体浸漬法	◎	
キクヅキコモリグモ	成体	散布法	◎	

^{a)} 死虫率は、0～30%：◎、31～80%：○、81～99%：△、100%：×

表-2 スターマイトの各種ハダニ類感受性系統に対するステージ別殺ダニ活性 (LC₅₀ (ppm))

ハダニのステージ	ナミハダニ	カンザワハダニ	ミカンハダニ	リンゴハダニ
雌成虫	2.0	1.2	0.9	0.8
幼虫+若虫	1.7	0.5	0.5	0.5
卵 (ふ化阻害)	4.6	3.3	6.0	5.0
卵+ふ化幼虫	2.8	1.8	2.0	2.0

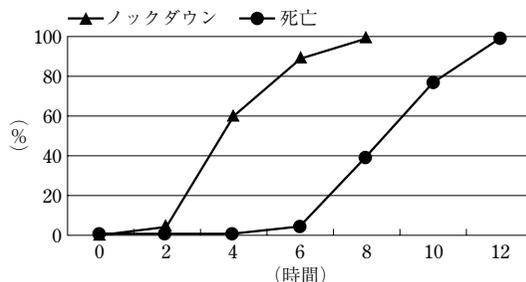


図-1 スターマイトのナミハダニ雌成虫に対する効果発現速度 (25℃)

表-3 スターマイトの薬剤処理葉に産下されたナミハダニの卵に対するふ化阻害活性

希釈倍数	× 2,000	× 4,000	× 8,000	× 16,000	× 32,000	× 64,000	× 128,000
ふ化阻害率 (%)	100	100	100	92	56	31	2

種ハダニ類の卵から成虫までの全ステージに活性を示し、種による活性差がほとんどない。卵に対しては、殺ふ化幼虫効果だけでなくふ化阻害効果がある (表-2)。

特に卵に対するふ化阻害活性は、直接薬剤が卵にかかる場合だけでなく、本剤の散布後に産卵された卵に対しても活性を示す (表-3)。

以上のことから、散布時に存在するハダニ類の卵から成虫までの各ステージに対する効果により、薬剤に暴露されたハダニ密度を速効的に低下させることができることが示唆された。

2 作用速度

ナミハダニの雌成虫にスターマイト 2,000 倍を散布し、経時的にノックダウンと死亡を観察したところ、ノックダウン症状から死亡するまでの時間差が少なく、効果が速やかに発現することが確認された (図-1)。

3 温度による影響

ナミハダニ成虫を用い、10℃、15℃、25℃の恒温条件下で、スターマイトの実用濃度 2,000 倍、その 1/3 量、および 1/9 量を散布したところ、死虫率に差が認められず、低温条件でも安定した効果が期待される (表-4)。

4 スターマイトの圃場効果

スターマイトの圃場における効果の一例として、日本植物防疫協会で行われた新農薬実用化試験成績を図-2 に示す。かんきつのミカンハダニに対する成績で、スターマイトの 2,000 倍および 3,000 倍の散布で最終調査の

表-4 スターマイトの温度条件による効果への影響

	48 時間後死虫率 (%)		
	10℃	15℃	25℃
実用濃度 (2,000 倍)	100	100	100
× 1/3	95	100	100
× 1/9	100	100	100

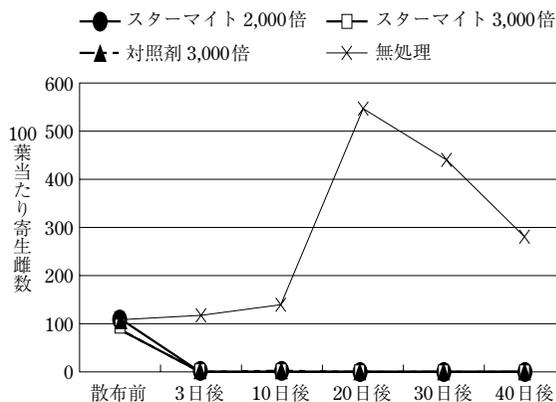


図-2 スターマイトのミカンハダニに対する圃場における効果
和歌山県農林水産総合技術センター果樹試験場, 2003.

40日後まで、ハダニ密度を低く抑えた。その他果樹、茶、野菜の各種ハダニ類に対しても実用性が確認されている。

5 既存剤低感受性ハダニ類に対する活性

本剤は、既存剤に対し低い感受性を示す野外系統のハダニ類に対し、前述の感受性系統と同等の活性を示した(表-5)。

本剤の有効成分シエノピラフェンは、図-3に示すようにチアプロニルをリード化合物として誘導体展開し、チアプロニルの2-クロロフェニル基を3-トリフルオロメチル-4-ピラゾリル誘導体に変換した化合物1がチアプロニルが活性を示さないハダニ類に活性を示したことにより展開された化合物群から見いだされ、化合物1のOH部分に保護基をつけることで安定化、残効性付与に成功した。これら化合物群には感受性系統に対しては活性が高いが野外系統に対して活性が劣るというハダニの系統により活性に差が見られたため、野外系統のハダニに対する活性を重視した最適化検討を行うことにより、シエノピラフェンが選択された。

なお、保護基のないシエノピラフェン OH 体は、シエノピラフェンに比べ殺ダニ活性が劣り、残効性がほとんどないため開発には至らなかった。

野外系統のハダニは、感受性系統に比べ代謝能力が高いと考えられ、野外系統に対する活性が劣る化合物は作用点に到達するまでに不活性化されると考えられた。こうしたことから、シエノピラフェンは代謝能力の高い系統のハダニに対しても作用点まで届き、感受性系統と同

等の活性を示すものと考えられる。

6 多剤低感受性系統のミカンハダニに対する代謝酵素阻害剤の添加効果

野外系統のミカンハダニを用い、代謝酵素の阻害剤であるPBO(ピペロニルブトキサイド)を添加することによって、野外系統に対し活性の劣る化合物の殺ダニ活性が上昇するかどうか、PBOの添加効果の検討を行った。その結果、化合物EはPBOの添加によりLC₅₀値が低下するのに対し、シエノピラフェンでは変化がほとんど認められなかった(図-4)。

これはシエノピラフェンが作用点に到達するまでに代謝による活性低下を受けず、化合物Eは作用点に到達する前に代謝により活性が低下されると考えられた。前述したようにシエノピラフェンが野外系統の代謝能の高いハダニによるスクリーニングから選択された化合物であり、多剤に対する低い感受性のハダニ類に対しても、高い防除効果が期待される。

7 本剤の作用機作

本剤の作用機作を解明するに当たり種々検討を行ったなかで、ナミハダニのミトコンドリアを用いた電子伝達系阻害活性を検討した結果、シエノピラフェンOH体は複合体IIを阻害し、その阻害活性はシエノピラフェンよりもシエノピラフェンOH体のほうが約140倍強く、活性本体がシエノピラフェンOH体であることが明らかとなった(表-6)。

表-5 スターマイトの野外系統のハダニ類の雌成虫に対する殺ダニ活性 (LC₅₀ (ppm))

	ナミハダニ		ミカンハダニ
	野外系統 I	野外系統 II	野外系統
スターマイト	2.3	2.3	1.3
A 剤	50	> 150	> 150
B 剤	> 50	> 50	> 50
C 剤	> 50	—	—
D 剤	> 50	> 50	> 50

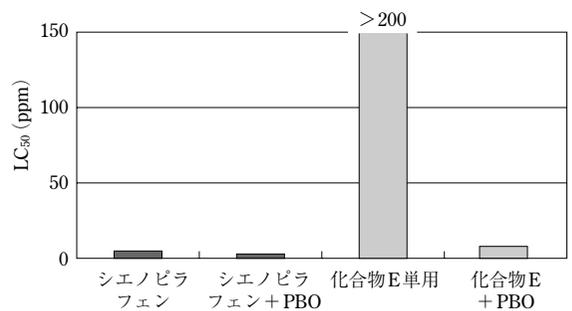


図-4 多剤低感受性ミカンハダニに対する代謝酵素阻害剤(PBO)添加効果

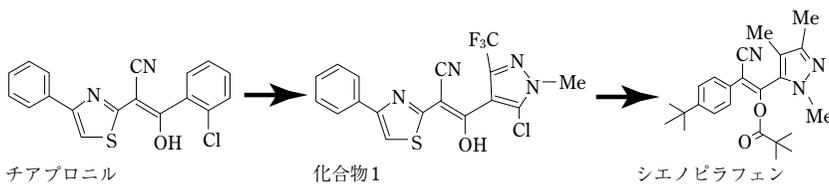


図-3 シエノピラフェンの探索経緯

シエノピラフェンの作用機作は、生体内で代謝により生成するシエノピラフェンOH体が、ミトコンドリア電子伝系複合体IIのFe-Sタンパク部分に結合し、コハク酸からコエンザイムQへの電子の流れを非拮抗的に阻害すると考えられる。その結果ハダニは、細胞内のエネルギー生産が強かく乱され死に至るものと考えられた（図-5）。

8 ミツバチとナミハダニに対する活性差

前章までに述べたようにシエノピラフェンがミツバチに対してほとんど影響がないことから、標的外生物への影響に関する作用点レベルの検討として、シエノピラフェン周辺化合物のミツバチのミトコンドリア電子伝達系に対する阻害活性を調べたところ、シエノピラフェンOH体では、ナミハダニの阻害活性の約1/50の活性差が認められた（図-6）。シエノピラフェンの高い選択性はこの活性差に起因すると考えられ、有用昆虫、天敵および他の害虫に対する高い選択性は、作用点レベルの活性差によるものと考えられた。

表-6 ナミハダニのミトコンドリア電子伝達系複合体IIに対するシエノピラフェンとシエノピラフェンOH体の阻害活性比較

	シエノピラフェン	シエノピラフェンOH体	IC ₅₀ 値 nM	活性比
ナミハダニ	411.0	2.9		142倍

IV 登録内容

本剤は、かんきつのみかんハダニ、りんご、なし、もも、おうとう、いちご、すいか、なすのハダニ類、茶のカンザワハダニに登録がある（表-7）。現在、かんきつ、なす、茶のチャノホコリダニ、ぶどう、小粒核果類、メロン、きく、りんどうのハダニ類に適用拡大申請中である。また、かんきつ分野では、本剤がサビダニ類に対し活性が低いため、シエノピラフェンとサビダニ類に卓効を示すサンマイト水和剤の有効成分のピリダベンとの混合剤バリユースターフロアブルも本剤と同時に登録され、みかんハダニとかんきつの重要害虫であるサビダニ類との同時防除が可能である。バリユースターフロアブルの登録内容を表-8に示す。

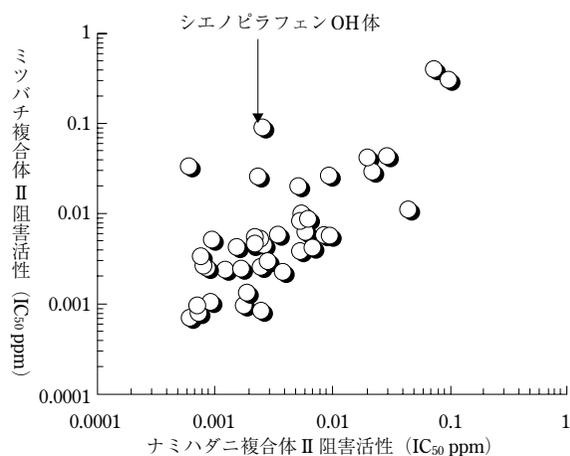


図-6 ミツバチとナミハダニのミトコンドリア電子伝達系複合体IIに対する阻害活性

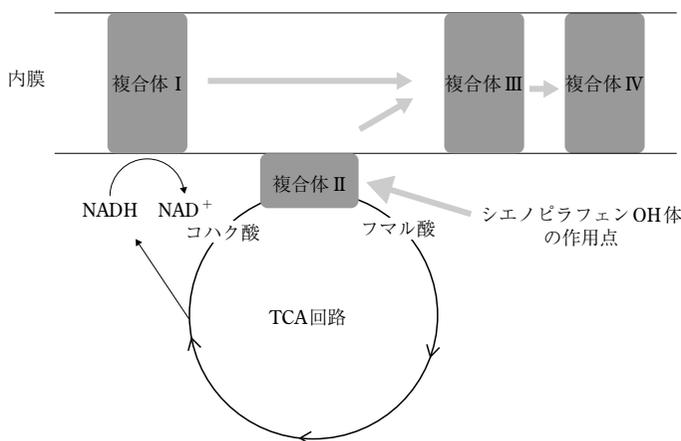


図-5 シエノピラフェンOH体の作用点

表-7 スターマイトフロアブルの適用病害虫の範囲および使用方法

作物名	適用病害虫名	希釈倍数	使用液量	使用時期	本剤の使用回数	使用方法	シエノピラフェンを 含む農薬の 総使用回数
かんきつ	ミカンハダニ	2,000 ~ 3,000 倍	200 ~ 700 l/10 a	収穫7日 前まで	1回	散布	1回
りんご なし もも おうとう	ハダニ類	2,000 倍		収穫前日 まで			
いちご すいか なす				100 ~ 300 l/10 a			
茶	カンザワハダニ		200 ~ 400 l/10 a	摘採7日 前まで			

表-8 バリュースターフロアブルの適用病害虫の範囲および使用方法

作物名	適用病害虫名	希釈倍数	使用液量	使用時期	本剤の使用回数	使用方法	シエノピラフェンを 含む農薬の 総使用回数	ピリダベンを 含む農薬の 総使用回数
かんきつ	ミカンハダニ サビダニ類	2,000 倍	200 ~ 700 l/10 a	収穫7日 前まで	1回	散布	1回	2回以内

使用上の注意事項

- (1) 使用に際しては容器をよく振ること。
- (2) ボルドー液との混用は効果が劣るので避けること。
- (3) 散布量は対象作物の生育段階、栽培形態および散布方法に合わせ、調節すること。
- (4) 本剤は植物体への浸透移行性がないので、かけ残しのないように葉の裏表に十分に散布すること。
- (5) 有袋栽培の洋なしに使用する場合、果実の葉斑が目立つおそれがあるので、袋かけ前の散布はしないこと。
- (6) ハダニ類は繁殖が早く、密度が高くなると防除が困難になるので、発生初期に散布むらのないようにていねいに散布すること。
- (7) 本剤の使用に当たっては使用量、使用時期、使用方法を誤らないように注意し、特に初めて使用する場合は、病害虫防除所など関係機関の指導を受けることが望ましい。
- (8) 適用作物群に属する作物またはその新品種に本剤を初めて使用する場合は、使用者の責任において事前に

葉害の有無を十分確認してから使用すること。なお、病害虫防除所など関係機関の指導を受けることが望ましい。

おわりに

近年、新規殺ダニ剤が続けて登録され現場の防除体系薬剤の選定が比較的容易な時期であると思われる。しかしながら、これまでの殺ダニ剤の変遷からするとハダニ類の感受性低下は殺ダニ剤の宿命と言え、殺ダニ剤の開発には大きなリスクがあり悩みは尽きない。

シエノピラフェンは、自社創製有効成分の殺ダニ剤としては、ピリダベン以来 17 年ぶりである。

シエノピラフェンは、ハダニ類の卵から成虫のすべてのステージに優れた効果を示し、有用昆虫や天敵類に対する影響が少なく選択性の高い環境負荷の少ない殺ダニ剤として、今後の主要ダニ類の防除体系に寄与するものとする。

今後とも、指導機関、流通関係の皆様のご指導とご鞭撻をたまわり、長く貢献したいと考える。