

## カシノナガキクイムシ集合フェロモンの誘引効果を高める ナラ類揮発性成分の探索 —GC-MS分析の結果—

所 雅彦, 市原 優, 衣浦 晴生 (森林総研), 齊藤正一 (山形県森林セ), 岡田 充弘 (長野県林総セ)

**要旨:** カシノナガキクイムシ集合フェロモンの誘因効果を高める寄主成分を探査するため、ナラ類樹木から幾つかの方法で揮発性成分を捕集した。ドリル穿孔したコナラ樹木由来の揮発性成分を吸着材で捕集したもの、伐倒直後のミズナラ材の木粉及び伐倒6週間後のミズナラ材の木粉の揮発性成分の水蒸気蒸留物をそれぞれGC-MSで分析した。その結果、芳香族化合物、テルペノイド化合物、アルデヒド化合物、アルコール化合物、炭化水素等が得られた。ピークより化合物を特定し、カシノナガキクイムシ集合フェロモンの誘引性を向上させるカイロモン候補化合物としてリストアップした。

**キーワード:** ナラ類, カシノナガキクイムシ, 挥発性成分

### I はじめに

日本海側を中心にナラ類の集団枯損被害(以下ナラ枯れ)が発生している。これは養菌性キクイムシであるカシノナガキクイムシ (*Platypus quercivorus* MURAYAMA, 以下カシナガ) が、植物病原菌: *Raffaelea quercivora*(以下ナラ菌)を媒介してナラ類に集中加害を行う事により引き起こされる(5)。

ナラ枯れは、1990年以降拡大増加傾向にあり現在日本海側の南は山口県から北は秋田県に達し(11), 太平洋側の岐阜県, 愛知県, 三重県, 鹿児島県でも被害が増大している。

ナラ枯れを防ぐにはカシナガを防除する必要がある(9, 10, 13, 14)。

近年、カシナガの誘殺に利用可能な集合フェロモンをガスクロマトグラフ触角電図(GC-EAD)法等の機器分析と異性体の有機合成を組み合わせて解析し、野外試験による確認を経て主成分を, (1S, 4R)-*p*-menth-2-en-1-olと決定し、ケルキボロール(*quercivorol*)と命名した(1, 8, 16)。ケルキボロールは合成が可能なため、誘引剤としてカシナガの単木的な防除を超える面的な防除への応用が期待されている。

カシナガが属するナガキクイムシ科のキクイムシは、寄主である樹木の匂い物質を一つの手がかりに樹木に定位することが知られている(7)。この匂い物質は、キクイムシにとって有利に働く信号物質として、カイロモンと言われる。カシナガは、ブナ科の特にミズナラ・コナラ等のコナラ属(*Quercus*属)樹木に好んで穿入加害するため、寄主選択においてナラ類の立木を何らかの形で認識していると考えられ、匂い物質であるカイロモンの

関与が示唆される。熊本営林局(6)や小林ら(2)の伐倒したナラ類丸太に多くのカシナガが誘引された報告例がその可能性を裏付けている。

齊藤ら(13)は、ケルキボロールのラセミ体純度とエタノールの効果を野外誘引試験で評価し、カシナガの誘引数はラセミ体純度が高いほどよく、エタノールによる協力効果が有る事を確認した。齊藤らはカイロモン候補化合物の誘引防除への適応可能性を評価するために、ミズナラ生立木の伐採直後の材(新鮮材), 伐採後約1m丸太に切断し約6週間林床に置いた材(6週材)の水蒸気蒸留物、および木粉と、ケルキボロールを組み合わせた人工トラップにより野外誘引試験を行い、誘引効果が6週材水蒸気蒸留物 ≥ 新鮮材水蒸気蒸留物 ≥ 木粉区 > エタノール > 無処理区の順であることを確認した(15)。

本研究では、齊藤ら(15)がカシナガに対する誘引効果を増大させることを確認した、ナラ類生立木から得られた抽出物およびその木粉の揮発性成分を、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)で分析し、カシナガのカイロモン候補化合物としてリストアップしたので報告する。

### II 材料と方法

#### 1) ミズナラ丸太揮発性成分の抽出

木材抽出物は、岩手県盛岡市の森林総合研究所東北支所構内に植栽された約20年生ミズナラ(樹高約10m, 胸高直径約10cm)の直径5~10cmの部位を用いて作成した。伐採したミズナラから、伐採直後の材(新鮮材), 伐採後約1m丸太に切断し約6週間林床に置いた材(6週材)を、

Masahiko TOKORO, Yu ICHIHARA, Haruo KINUURA (For. & Forest Prod. Res. Inst., Tsukuba, Ibaraki 305-8687), Shoichi SAITO (Yamagata Pref. Forest Res. Center), and Mitsuhiro OKADA (Nagano Pref. Forest Res. Center) Search of the *Quercus* volatile components which enhance the attracting effect of the oak borer: *Platypus quercivorus* aggregation pheromone

丸鋸で厚さ約5mmの円板とした。円板には樹皮、辺材、およびわずかに心材が含まれていた。21のセパラブルフラスコに精油定量受器を接続した水蒸気蒸留装置に、蒸留後の乾燥重量が400~500g DW程度になるように円板を入れ、水蒸気蒸留を行った。精油抽出器にはn-ペンタンを10ml入れ、30分間抽出する毎にペンタンを採取して新たに交換し、1回の試料につき3回のペンタンによる抽出を行った。ペンタン抽出物は等量のエタノールと混合し、6~7回の水蒸気蒸留抽出物を合わせ円板乾燥重量約3kgDWにつき約300mlになるようにし、木材抽出物の検液としてトラップ誘引試験に用いた。対照の溶媒には、ペンタンとエタノールの等量混合液を用いた。また、6週材を円板にした際のおがくずをビニール袋に入れて-20°Cで保存し、この新鮮重量25gFWを寒冷紗の袋(10cm×15cm)に入れたもの(6週材木粉)もトラップ誘引試験に用いた。

## 2) GC-MSによる分析

水蒸気蒸留で抽出したミズナラ揮発性成分はGC-MSで分析した。ガスクロマトグラフはアジレントHP 6890N、カラムはDB-5MS: 30m×0.25mm×0.25μmで昇温条件は35°C(3min)→10°C/min→150°C→30°C/min→280°C; 質量分析計はH C 5 9 7 3 M S D を用い、70eVイオン源温度230°C、四重極温度150°Cで分析した。

## III 結果と考察

伐倒直後のミズナラ揮発性成分のGC-MS分析結果主な成分を(表1)に示した。

伐倒直後のミズナラ新鮮材の揮発性成分はいずれも少量ではあったが、いわゆる青臭い成分のヘキサナーが最も多く検出され、その他にもフェニルアセトアルデヒドやノナナール等のアルデヒド類は比較的多く検出された。またアルコール類であるヘキサノールやケトン類のヘキサンノン等、低沸点の化合物が多く検出された。

芳香族化合物ではアルデヒドでもあるフェニルアセトアルデヒドと、トルエンが比較的多く検出され、アニソールやナフタレン、極微量ながらアセトフェノンも検出された。その他の炭化水素やモノテルペン類、アミルフラン等も検出された。テルペン類では針葉樹に代表されるピネン類が比較的多く検出され、ミルセン、リモネン、シメン等も検出されたがかなり微量であったため表には上げていない。

一方、6週間後の伐倒ミズナラ材の揮発性成分の分析結果を(表2)に示した。

伐倒6週間後の材では、主成分は芳香族化合物のアニソールになっており、フェニルアセトアルデヒドは新鮮材も同様に多く見られたが、ヴェラトロール、フルフラール、グワイアコール、メチルフェニルアセテート、ナフタレン等、芳香族化合物が多く見られた。伐倒直後ミズナラ材と伐倒6週間後ミズナラ材では揮発性物質の構成成分は大分異なっているが、これは伐倒後の丸太が野外の微生物相の影響により成分が変化した可能性が考えられる。齊藤ら(15)の報告ではカシナガ集合フェロモンに伐倒直後の揮発性成分抽出物を装着したトラップでも、伐倒後6週間後の揮発性成分を装着したトラップでもカシナガの集合フェロモンの誘引効果を高めるために有効に働いたと報告されている。

今回の両揮発性成分の分析結果から、共通の成分と

表1: GC-MS分析の結果1

ミズナラ伐倒直後水蒸気蒸留	
n-Hexanal	25.54%
Phenylacetaldehyde	13.16%
Toluene	7.92%
2-Hexanol	6.43%
3-Hexanol	5.60%
2-Hexanone	4.63%
n-Heptadecane	4.04%
n-Nonanal	2.94%
n-Octadecane	2.91%
n-Heptanal	2.80%
t-Muurolol	2.71%
2-Amylfuran	2.66%
E, E-2, 4-Decadienal	2.30%
β-Pinene	2.30%
α-Pinene	2.08%
2-Nonenal	1.88%
Anisole	1.66%
Methyl heptenone	1.30%
Octenal	1.27%
2, 5-Hexanedione	1.19%
Eugenol	1.00%
Benzaldehyde	1.00%
6-Methoxy-2-hexanone	0.91%
Naphthalene	0.66%
E-Linalool oxide	0.66%
Z-Linalool oxide	0.44%

してはフェニルアセトアルデヒドが有力候補としてあげられるが、単独の成分による誘引効果と考えるよりも、幾つかの成分が複合的に組み合わさり、誘引協力効果を作り出している可能性が示唆された。

これらの成分のカシナガに対する誘引効果の行動試験や電気生理学的分析による解明が期待される。

表-2 : GC-Ms 分析の結果 2

ミズナラ伐倒 6 週間後水蒸気蒸留	
Anisol	27.36%
Phenylacetaldehyde	22.99%
Veratrol	16.90%
Furfural	5.32%
Guaiacol	3.66%
n-Octanol	3.13%
n-Hexanal	2.42%
5-Methyl furfral	2.42%
Methyl phenylacetate	2.07%
Naphthalene	1.65%
n-Hexyl formate	1.60%
Benzaldehyde	1.12%
Z-Linalool oxide	1.12%
Isoamyl alcohol	0.95%
n-Decanal	0.95%
p-Cymene	0.95%
Amyl alcohol	0.89%
Thujopsene	0.83%
2-Amyl furan	0.77%
n-Nonanal	0.71%
2-Hexen-1-ol	0.65%
α-Terpinolene	0.53%
1-Terpineol	0.53%
n-Octanal	0.47%

## 引用文献

- (1) KASHIWAGI, T., NAKASHIMA, T., TEBAYASHI, S. and KIM, C-S. (2006) Determination of the absolute configuration of quercivorol, (*1S, 4R*)-*p*-menth-2-en-1-ol, an aggregation pheromone of the ambrosia beetle, *Platypus quercivorus* (Coleoptera: Platypodidae), *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 70, 2544-2546.
- (2) 小林正秀 (2000) カシノナガキクイムシの各種広葉樹丸太への穿孔, 森林応用研究 9 (2):99-103.
- (3) 小林正秀・萩田 実 (2003a) カシノナガキクイムシのビニールシート被覆による防除法. 森林防疫 52 : 137-147.
- (4) 小林正秀・野崎 愛 (2003b) ミズナラにおける地上高別のカシノナガキクイムシの穿入工数と成虫脱出数. 森林応用研究 12 (2) : 143-149.
- (5) KUBONO, T. and ITO, S. (2002) *Raffaelea quercivora* sp. nov. associated with mass mortality of Japanese Oak, and the ambrosia beetle (*Platypus quercivorus*). *Mycoscience* 43 : 255-260.
- (6) 熊本営林局 (1941) カシ類のシロスジカミキリ及カシノナガキクヒムシの予防駆除試験の概要. 51pp. 熊本営林局, 熊本.
- (7) MILLIGAN, R. H. and YTSMA, G (1988) Pheromone dissemination by male *Platypus apicalis* Wite and *P. gracilis* Broun (Col., Platypodidae). *J. Appl. Ent.* 106 : 113-118.
- (8) MORI, K., (2006) Synthesis of (*1S, 4R*)-4-isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol, the aggregation pheromone of the ambrosia beetle *Platypus quercivorus*, its racemate, (*1R, 4R*)- and (*1S, 4S*)- isomers, *Tetrahedron: Asymmetry*, 17, 2133-2142.
- (9) 斎藤正一・中村人史・三浦直美・小野瀬浩司 (1999) ナラ類集団枯損被害の薬剤防除法. 森林防疫 48 : 84-94.
- (10) 斎藤正一・中村人史・三浦直美・小野瀬浩司 (2000) ナラ類集団枯損被害立木へのNCS注入によるカシノナガキクイムシとナラ菌の防除法の改良. 林業と薬剤 152 : 1-11.
- (11) 斎藤正一・中村人史・三浦直美 (2003) 薬剤と接着剤によるナラ類集団枯損被害における枯死木の新たな防除の試み(1). 林業と薬剤 166 : 18-24.
- (12) 斎藤正一 (2006a) カシノナガキクイムシ被害木の天幕くん蒸試験. 平成17年度林業薬剤等試験成績報告集 : 375-392.
- (13) 斎藤正一 (2006b) ナラ類集団枯損被害の実態と防除法の展開. 平成17年度森林・林業技術交流発表集, 東北森林管理局, 秋田:177-179
- (14) 斎藤正一 (2008a) ナラ枯れ被害で分かってきた事, これからする事. 東北森林科学会 13 (1) : 1-4.

- (15) 斎藤正一・市原 優・衣浦晴生・猪野正明(2008b)  
集合フェロモン剤および共力剤の併用によるカ  
シノナガキクイムシの誘引. 東北森林科学会誌  
13 (2):1-4.
- (16) TOKORO , M., KOBAYASHI , M., SAITO , S.,  
KINUURA , H., NAKASHIMA , T., SHODA-KAGAYA ,  
E., KASHIWAGI , T., TEBAYASHI , S., KIM, C.  
and MORI, K. (2007) Novel aggregation  
pheromone, ( $1S, 4R$ )-p-menth-2-en-1-ol, of  
the ambrosia beetle, *Platypus quercivorus*  
(Coleoptera: Platypodidae). Bulletin of  
the Forestry and Forest Products Research  
Institute 6 (1) : 49-57.
- (17) 上田明良・小林正秀・野崎 愛 (2001) カシノ  
ナガキクイムシの寄主からの臭いに対する反応  
の予備調査. 森林応用研究 10 (2). 111-116.
- (18) 上田明良 (2003) カシノナガキクイムシの集中  
攻撃に関する生態. 森林応用研究 12 : 75-78.