モモシンクイガの合成性フェロモンおよび その関連化合物の生物活性

本間 健平^{*1}・川崎建次郎^{**}・玉木 佳男^{**}

^{*} 農林省果樹試験場盛岡支場

^{**} 農林省農業技術研究所

(1978 年 1 月 5 日受領)

Sex-Pheromone Activities of Synthetic 7-alken-11-ones for Male Peach Fruit Moths, *Carposina niponensis* WALSINGHAM (Lepidoptera: Carposinidae). Kenpei HONMA (Morioka Branch, Fruit Tree Research Station, Morioka, Iwate 020-01), Kenjiro KAWASAKI and Yoshio TAMAKI (National Institute of Agricultural Sciences, Nishigahara, Kita-ku, Tokyo 114) *Jap. J. appl. Ent. Zool.* **22**: 87~91 (1978)

Active components of the sex pheromone of the peach fruit moth, *Carposina niponensis* WALSINGHAM, have been isolated and identified as (Z)-7-eicosen-11-one and (Z) or (E)-7-nonadecen-11-one. Therefore, sex-pheromone activities of 7-alken-11-ones of carbon numbers 17~23 were evaluated with an electroantennogram (EAG), field trapping, and laboratory tests of sexual stimulation. On the EAG, the male antenna of peach fruit moth was more sensitive to each (Z)-isomer than to the corresponding (E)-isomer. Among the 12 homologues, (Z)-7-eicosen-11-one was confirmed to be most active, followed by (Z)-7-nonadecen-11-one. On field trapping, the activity as attractant for males was confirmed only for (Z)-isomers of 17~20 carbon homologues. Of these, (Z)-7-eicosen-11-one (A) and (Z)-7-nonadecen-11-one (B) were conspicuously attractive. Furthermore, the activity was synergistically enhanced by mixing the two compounds at the ratio of 20:1 for A to B. This synergistic action of the two compounds was also confirmed in sexual stimulation under the laboratory conditions. These results confirm that (Z)-7-eicosen-11-one and (Z)-7-nonadecen-11-one are the major and the minor components, respectively, of the female sex pheromone of the peach fruit moth.

緒 言

TAMAKI *et al.* (1977) はモモシンクイガ (*Carposina niponensis* WALSINGHAM) の雌性フェロモンの構成成分として (Z)-7-eicosen-11-one および (Z) あるいは (E)-7-nonadecen-11-one を単離・同定し、それらの合成法を発表したが、上記化合物の生物活性の確認、特に微量成分である 7-nonadecen-11-one の幾何異性の確定および処女雌抽出物より多量に検出された (Z)-7-tricosen-11-one の活性の有無の確認については触角電図法、野外誘引試験および室内のメーティングダンス・テストによるところが大きかった。その結果の一部はすでに前報 TAMAKI *et al.* (1977) にも述べたが、本報では上記 3 種の化合物を含む 12 種の同族体について行なわれたこ

れら一連の生物検定の結果について詳しく述べる。

本文に先立って本研究の推進にご尽力を賜った九州農業試験場 湯嶋 健部長ならびに果樹試験場盛岡支場 菅原寛夫、刑部 勝両研究室長に対し、深甚の謝意を呈したい。

材料および方法

合成物

この研究に用いた合成物は炭素数 17 から 23 に至る 7-alken-11-one の (Z) および (E) 異性体で、化学名および炭素数は下記のとおりである。

化 学 名	炭素数
(Z) および (E)-7-heptadecen-11-one	17
(Z) および (E)-7-octadecen-11-one	18

1 現在 農林省北海道農業試験場畑作部

(Z) および (E)-7-nonadecen-11-one	19
(Z) および (E)-7-eicosen-11-one	20
(Z) および (E)-7-heneicosen-11-one	21
(Z) および (E)-7-tricosen-11-one	23

上記の化合物はいずれも TAMAKI *et al.* (1977) の方法により 3-bromopropan-1-ol と 1-bromoalkan 類を出発物質として合成し、薄層クロマトグラフで精製後、ヘキサン濃厚溶液としてアンプルに封じて保存し、必要に応じてヘキサンまたはエーテルで希釈して使用した。なお、これらの化合物の純度はガスクロマトグラフ分析 (15% PEG-20M, 3mm×1.5m) の結果、いずれも 98% 以上であった。

供試虫

触角電図法およびメーティングダンス・テストに用いたモモンクイガ *Carposina niponensis* WALSINGHAM は、果樹試験場盛岡支場の果樹園で採集したリンゴの被害果より得た。被害果は 25°C, 16 時間照明の恒温室に保存し、それから脱出した老熟幼虫は湿った鋸削の中で営繭させ、20°C 全照明の恒温室に移して羽化させた。成虫は羽化後 24 時間以内に雌雄を分離し、一部にサラン網を張ったプラスチックの箱 (15×20×35 cm) に収容して試験に備えた。なお給水および湿度調節のため、箱の底には湿った脱脂綿を敷いた。

触角電図法 (EAG 法)

触角電図法は TAMAKI *et al.* (1977) にあるとおりである。

野外試験

野外試験は 1976 年 7 月から 9 月にかけて、果樹試験場盛岡支場果樹園内の無散布ほ場で行なった。このほ場は約 10 アールの面積で、20 年生のリンゴ樹約 40 本が栽植されていたが、これらのリンゴ樹の枝に武田薬品工業株式会社製の粘着フェロモントラップを無作為につくした。トラップの高さは地上より 1.2~1.5m とした。合成物は 1 トラップ当たり 50 μ g を原則とし、同量の流動パラフィンを加え、ヘキサン溶液として綿ロープの断片 (直径 7mm, 長さ 5cm) に浸ませて誘引源とした。なお合成物を浸ませたロープは毎日更新した。

メーティングダンス・テスト

メーティングダンス・テストは玉木ら (1969) がコカクモンハマキの性フェロモン検定のために考案した 200 ml 三角フラスコと濾紙片を用いる方法に若干の変更を加えて行なった。すなわち、雄成虫は羽化日を含めて 2 日間 20°C 全照明下に置き、3 日目から 200 ml 三角フラスコに 5 頭ずつ収容し、8 時間暗黒・16 時間照明の

光周期をあたえた。2 回目の消灯時より 4~5 時間の間に写真現像用 40 W 赤色安全電球により 2 lux 以下に照明された台上にフラスコを出し、試験を行なった。合成物はヘキサンの濃厚溶液からエチルエーテルによって希釈し、 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-8} \mu$ g を濾紙の小片につけて溶媒を揮発させた後フラスコに投入し、2 分間にメーティングダンス (翅を震動させ、弧を画いて歩行する) を行なった個体の数を記録した。なお 1 濃度段階に使用した雄成虫の個体数は 30~50 頭であった。

結 果

触角電図法による合成物の生物活性

Fig. 1 は触角電図法によって測定した炭素数 17~23 の 7-alken-11-one に対するモモンクイガ雄成虫の反応を電圧で示したものであるが、同じ炭素数の合成物では (Z) 異性体に強い活性を認め、(E) 異性体の活性は弱いことが判明した。また (Z) 異性体の中では炭素数 20 のケトンが最大の活性を示し、以下炭素数 19, 18, 17, 21, 23 の順に活性が弱くなっていた。

野外試験

炭素数 17~23 の 7-alken-11-one の (Z) および (E) 異性体を誘引源とした野外誘引試験の結果は Table 1 のとおりである。すなわち、炭素数 17, 18, 19 および 20 の (Z) 異性体にモモンクイガ雄成虫が誘引され、特に炭素数 20 の (Z)-7-eicosen-11-one および炭素数 19 の (Z)-7-nonadecen-11-one には、炭素数 17 および 18 化合物に比較して多くの雄が誘引された。しかし、(Z) 異性体の中でも炭素数 21, 23 のケトンおよび供試したすべての (E) 異性体にはモモンクイガは誘引されなかった。この結果は前述の触角電図法で得られた

Fig. 1. Electroantennogram response of male peach fruit moths on 7-alken-11-ones (0.1 μ g level). open column: (Z)-isomers, shadow column: (E)-isomers.

Table 1. Field trapping of male peach fruit moth with individual 7-alken-11-ones

7-alken-11-ones*		No. of males captured**
Geometry	Carbon No.	
<i>E</i>	17	0
	18	0
	19	0
	20	0
	21	0
	23	0
<i>Z</i>	17	2
	18	2
	19	13
	20	20
	21	0
	23	0

* 50 μ g with liquid paraffin (50 μ g) on cotton twine.

** Total numbers from 2 traps for 4 nights.

Table 2. Comparison of several combinations of (Z)-7-eicosen-11-one (Z 20) and (E) or (Z)-7-nonadecen-11-one (E 19 or Z 19) for male peach fruit moths

Composition of baits*			No. of males captured**
Z 20	<i>E</i> 19	Z 19	
50 μ g	2.5 μ g	—	20
50	—	2.5	32
45	5	—	18
45	—	5	25
33.3	16.7	—	15
33.3	—	16.7	11
50	—	—	11

* 50 μ g liquid paraffin was added.

** Total numbers from 4 traps for 3 nights.

各化合物の生物活性と平行していた。

上記供試化合物の中で特に誘引数の多かった (Z)-7-eicosen-11-one と (Z)-7-nonadecen-11-one は, TAMAKI *et al.* (1977) によってモモシクイガ処女雌抽出物から単離, 同定されているが, 後者は微量であるため, 化学的方法では幾何異性を決定できなかったものである。この点を確認するため, (Z)-7-eicosen-11-one に (Z) または (E)-7-nonadecen-11-one を 20:1, 7:1 および 2:1 の比に混合し, 誘引効果を比較した。その結果は Table 2 に示したように, 混合比 20:1 および 7:1 では (Z)-7-eicosen-11-one 単独に比較して, 2 種混合物の方に多くの雄が誘引され, 特に (Z)-7-nonadecen-11-one を混合した方が (E)-7-nonadecen-11-one を混合した場合に比較して多くの雄成虫を誘引した。しかし, 混合比が 2:1 では (Z), (E) いずれ

の炭素数 19 ケトンを混合しても, 誘引数は (Z)-7-eicosen-11-one 単独の場合に比較してほとんど変りはなかった。

次に, 上記炭素数 19 ケトンの幾何異性の確認と, 処女雌抽出物から多量に検出された炭素数 23 の (Z)-7-tricosen-11-one の影響を知るため, これら 3 種を分析値に近い比率で (Z)-7-eicosen-11-one に混合し, (Z)-7-eicosen-11-one 単独の誘引源と比較した。この結果は Table 3 に示した。すなわち, (Z)-7-eicosen-11-one 単独の誘引源に比較して, 1/20 量の (Z)-7-nonadecen-11-one を混合した場合は捕獲数が非常に増大した。しかし, (E)-7-nonadecen-11-one または (Z)-7-tricosen-11-one の混合は誘引数を増加することはなかった。また, (Z)-7-eicosen-11-one に (Z)-7-nonadecen-11-one および (Z)-7-tricosen-11-one を混合した場合には, (Z)-7-eicosen-11-one 単独の場合に比較して誘引数はやや増加したが, (Z)-7-nonadecen-11-one のみ加えた混合物の誘引数には及ばなかった。上記の結果, (Z)-7-nonadecen-11-one はモモシクイガの性フェロモンの微量成分であると推定され, また (Z)-7-tricosen-11-one は誘引効果に影響しないものと認められた。

次に, これらの合成物による誘引数を処女雌の誘引数と比較した結果を Table 4 に示した。この実験では (Z)-7-eicosen-11-one と (Z)-7-nonadecen-11-one の 20:1 混合物は, (Z)-7-eicosen-11-one 単独の誘引源に比較して誘引数が特に多くはなかったが, 50 μ g レベルで処女雌 10 頭とほぼ同数の雄成虫を誘引した。

メーティングダンス・テスト

雄のメーティングダンスを利用した生物検定は (Z)

Table 3. Comparison of several combinations of (Z)-7-eicosen-11-one (Z 20), (Z) or (E)-7-nonadecen-11-one (Z 19 or E 19), and (Z)-7-tricosen-11-one (Z 23) as attractant for male peach fruit moths

Composition of baits*				No. males captured**
Z 20	Z 19	<i>E</i> 19	Z 23	
20 μ g	1 μ g	— μ g	30 μ g	1
20	—	1	30	4
50	2.5	—	75	15
50	—	2.5	75	8
50	2.5	—	—	28
50	—	—	—	6

* Each bait of chemicals was added with equal weight of liquid paraffin.

** Total numbers from 4 traps for 3 nights.

Table 4. Comparison of synthetic chemicals and virgin females as attractant for male peach fruit moths

Baits*		No. males captured**
Z 20	50 μ g	32
Z 20+Z 19 (20 : 1)	52.5	23
Z 20+Z 19 (20 : 1)	105.5	31
Virgin female (10 individuals)		23

* Each bait of chemicals was added with equal weight of liquid paraffin.

** Total numbers from 4 traps for 3 nights.

Table 5. Sexual stimulation of male peach fruit moths with several 7-alken-11-ones (5×10^{-4} μ g level) in laboratory bioassay

Compounds	Males used	Percentage of males sexually stimulated
(E)-7-nonadecen-11-one	55	7.3
(Z)-7-nonadecen-11-one	34	32.4
(E)-7-eicosen-11-one	30	30.0
(Z)-7-eicosen-11-one	45	82.2
(Z)-7-tricosen-11-one	33	33.3

および (E)-7-nonadecen-11-one, (Z) および (E)-7-eicosen-11-one, および (Z)-7-tricosen-11-one の 5 種の合成物について, フラスコ当たり 5×10^{-4} μ g の投与量で行なった。この結果は Table 5 に示したが, モモシクイガ雄成虫は (Z)-7-eicosen-11-one のみに 80% 以上の高い反応率を示し, 他の化合物には 30% 程度の反応率を示すに止った。

また, (Z)-7-eicosen-11-one 単独および (Z)-7-nonadecen-11-one との混合物の $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-8}$ μ g の範囲に対するモモシクイガ雄成虫の反応率は Fig. 2 に

Fig. 2. Dose response relations of (Z)-7-eicosen-11-one alone (closed circles) and mixture with 1/20 amount of (Z)-7-nonadecen-11-one (open circles) for sexual stimulation of male peach fruit moths under laboratory conditions.

示すようになった。すなわち, 混合物に対する反応率は同じ投与量の単品に対する反応率に比較して常に高く, 単品を約 10 倍量投与した場合の反応率に相当する程度と認められた。

論 議

この研究に供試された炭素数 17 から 23 に至る 7-alken-11-one 12 種の中で, 炭素数 20 の (Z)-7-eicosen-11-one と炭素数 19 の (Z)-7-nonadecen-11-one の 2 種は, モモシクイガ雄成虫に対し, 野外試験において他の同族体よりも顕著な誘引活性を持つことが確認された。触角電図法においてもこの 2 種の化合物は, 野外試験の場合のように特異的ではなかったが, 他の同族体に比較して強い活性を示した。また, (Z)-7-eicosen-11-one は室内のメーティングダンス・テストにおいても強い活性を示し, 1/20 量の (Z)-7-nonadecen-11-one を添加することによりモモシクイガの反応率は更には高くなった。しかも, この配合は野外においても (Z)-7-eicosen-11-one 単品に比較して, 多くの場合, モモシクイガ雄成虫の飛来数を増加させた。

上記 2 種の化合物はすでに TAMAKI *et al.* (1977) によってモモシクイガ処女雌抽出物より単離されたものであるが, (Z)-7-nonadecen-11-one の幾何異性については, これら一連の生物検定によって確認された。従って, モモシクイガの性フェロモンは (Z)-7-eicosen-11-one を主成分とし, 微量成分として (Z)-7-nonadecen-11-one を含むことが生物検定の側から確認されたことになる。

しかしながら, モモシクイガ処女雌抽出物から性フェロモンの主成分よりも大量に単離された (Z)-7-tricosen-11-one の生物活性は, いずれの試験においても極めて低く, また上記 2 種の成分に混合しても雄の誘引数にはほとんど影響をあたえなかった。このような性フェロモン成分の同族体が処女雌抽出物中に大量に含まれていることは非常に興味深いが, その生理・生化学的な意味については今後の研究に待ちたい。

モモシクイガの成虫は燈火に飛来することがほとんどなく, 糖蜜などにも集らないので, 野外での発生消長の観察が非常に困難な害虫である。本種の合成性フェロモンの利用法としては, 成虫発生消長のモニターとしての利用が先ず考えられるが, そのためには上記 2 種化合物の最適配合比率ならびに効果を持続させる担体の検討がさらに必要であろう。

引用文献

玉木佳男・野口 浩・湯嶋 健 (1969) コカクモンハマキにおける交尾活性の人為的制御と性フェロモンの生物学的定量法. 防虫科学 34 : 107~110.

TAMAKI, Y., K. HONMA and K. KAWASAKI (1977) Sex pheromone of the peach fruit moth, *Carposina niponensis* WALSINGHAM (Lepidoptera : Carposinidae) : Isolation, identification and synthesis. Appl. Ent. Zool. 12 : 60~68.

新刊紹介

チリカブリダニによるハダニ類の生物的防除. 森 樊須・真梶徳純編(1977), 植物防疫協会, 東京, 89 ページ, 定価 2,000円

この本はチリカブリダニ研究会が1968年に発足して以来, 1976年に発展的に解消するまで, 1大学7研究機関で実施してきたチリカブリダニを利用したハダニの生物的防除に関する基礎ならびに応用研究の成果を集大成したものである。

この研究会はハダニの生物的防除の確立に情熱を燃やし, これに挑戦した研究者の自主的な集まりであった。したがって予算の裏付もなく, 会議に出席する旅費も会議費も自費でまかなわれ, いわば手弁当の会であった。それにもかかわらずその成果は日本応用動物昆虫学会大会で20編を越す発表となって現われた。この本は三つの章からなり, 第1章は総説と基礎的研究,

例えば, 本研究会の活動経過, チリカブリダニの研究史, 生活史, 捕食者としての特性, 増殖法, 貯蔵法などの基礎的研究, 第2章は農生態系における放飼事例として施設内のイチゴ, キュウリ, ナス, カーネーション, パラ, ブドウあるいは野外のダイズ, 小果類, チャなどにチリカブリダニを放飼した場合の生物的防除効果と問題点を取りあげ, 第3章は総括として, この天敵の利用研究を(1)永続天敵の利用, (2)生物農薬の利用, (3)総合防除的利用の観点から取まとめている。

農林省農蚕園芸局植物防疫課では, 病害虫の総合防除対策として天敵利用促進費の助成を行なっているが, 本種の本格的な利用にあたっては更に究明すべき点があり, それを解決する上で本書が土台となることは勿論であるが, 他の分野の研究者にも天敵利用の考え方や研究方法は大いに参考になるであろう。

(果樹試 於保信彦)