

林業試験場研究報告第266号 (1974年9月)

目次

伐倒アカマツ樹幹の揮発成分……………尾 田 勝 夫………… 1

広葉樹葉肉部のフェノール性芳香核の季節変動……………	田中治郎	13
	櫻宮 中井 崎	
	信	

スギ赤枯病の薬剤防除に関する研究—I 川崎俊郎・陳西野村好子・郎之子 19

キクイムシ科の研究 第12報
日本産 *Ipini* 族のキクイムシ (鞘翅目) ……………野 淵 輝…… 33

(研究資料)
林業試験場電算機プログラミング報告 (1)
重回帰分析……………川端幸蔵…… 61

BULLETIN OF THE GOVERNMENT FOREST
EXPERIMENT STATION

No. 266, September 1974

CONTENTS

(With English summary)

Katsuo ODA:	
Volatile Compounds from Felled Logs of	
<i>Pinus densiflora</i>	1
 Jiro TANAKA, Koichi SAKURAI and Makoto MIYAZAKI:	
Seasonal Variations of Phenolic Nuclei in Mesophyll	
of Broad-Leaved Tree.....	13
 Toshio KAWASAKI, Yoshiyuki ZINNO and Hatoko NISHIMURA:	
Chemical Control of the Needle Blight of Sugi (<i>Cryptomeria</i>	
<i>Japonica</i> D. DON) caused by <i>Cercospora sequoiae</i> ELL. et EV.—I.....	19
 Akira NOBUCHI:	
Studies on Scolytidae XII	
The bark beetles of the tribe Ipini in Japan (Coleoptera)	33
 Kozo KAWABATA:	
Report on Computer Programming (1)	
—Multiple regression analysis— (Research materials)	61

伐倒アカマツ樹幹の揮発成分

尾 田 勝 夫⁽¹⁾Katsuo Oda: Volatile Compounds from Felled Logs
of *Pinus densiflora*

要 旨: マツ類を加害する二次性穿孔性甲虫類(まつくいむし)の寄主選択行動に関連する餌木の成分を明らかにするため、アカマツ円板および鋸屑の揮発性成分を検索した。すなわち、アカマツ円板を通気装置に入れて N_2 ガスを送り、揮発性成分をドライアイス・アセトンで強冷したトラップに捕集し、薄層クロマトおよびガスクロマトで成分の検索をおこなった。水可溶性成分として methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, isoamyl alcohol, active amyl alcohol, formaldehyde, acetaldehyde, propenal, acetone, methyl formate, methyl acetate を確認あるいは推定した。また油分からは α -pinene, β -pinene, limonene を確認し、 β -phellandrene を推定した。一方、鋸屑を水蒸気蒸留し、その留出水の成分を同様に検索し、通気の場合と同じ成分をそれぞれ確認しまた推定した。これら水可溶性成分は、おそらく嫌気性下における発酵生産物であると考えられる。

木材はそれぞれ固有のにおいを持つことが知られている。このにおいの組成については、今まで主に水蒸気蒸留によって留出する精油や、抽出成分について研究されていて、そのあるものはたしかにそれぞれの木材のにおいを代表するものである。

一方、これら成分の中には、昆虫や動物の諸行動に強い反応を示すものがあり、この観点からの研究例も多くみられる。なかでも昆虫の寄主選択の要因の一つである誘引、忌避行動は離れた位置から作用があるから、誘引因子、忌避因子になる化学成分が寄主から発散するものと考えてよい。

いわゆるまつくいむしと総称する昆虫のなかには多数の種類があり、わが国ではマツノマダラカミキリ、ムナクボサビカミキリ、シラホシゾウ属、クロキボシゾウ、マツキボシゾウ、キイロコキクイ、マツノキクイ、マツノコキクイの8種が主要なものである。これらの多くは、何らかの原因で生理的に衰弱したマツの幹や、伐倒した丸太に集まり産卵することが知られている。この現象を化学成分の立場からみれば、虫が集合する少なくとも初期の段階では、衰弱木や丸太から発散する誘引刺激物質に誘導されるものと考えてよいであろう。安永⁽²⁾らはキイロコキクイムシ、マツノキクイムシに対するアカマツの誘引成分を検索し、樹皮中に含まれている安息香酸がその原因物質と考えている。住本⁽³⁾らは、水蒸気蒸留物の主要成分に対するキイロコキクイの行動を観察し、寄主選択を規定する一次誘引物質として α -pinene, β -pinene をあげている。また二次誘引物質として昆虫類の pinene 系フェロモンの化学構造に注目し、 α -pinene, β -pinene, limonene の各種酸化物を調製して誘引試験をおこない、誘引力の強さが pinene

系酸化物の場合は $\text{pinocarvone} > \text{myrtanal} > \text{myrtenol} > \beta\text{-pinene} > \text{verfenone} > \text{pinocarveol} > \alpha\text{-pinene} \approx \text{trans-verbenol}$ であり, limonone の場合は $\text{metha-1.8-dien-4 ol}$ と carvone が pinocarvone より強い誘引力があるとしている。一方, ニセコマツノシラホシゾウ, マツノシラホシゾウ, コマツノシラホシゾウについて¹²⁾¹³⁾, 韌皮部と木部の水蒸気蒸留物に誘引されるとし, その精油成分について試験し, 誘引力は $\alpha\text{-pinene} > \alpha\text{-terpineol} > \beta\text{-pinene} > \alpha\text{-phallandrene} > \text{limonene} > \text{cymene}$ の順で, なかでも $\alpha\text{-pinene}$, $\alpha\text{-terpineol}$ が主体をなすとした。

しかしこれらテルペン類は植物界に広く分布し, アカマツ, クロマツなどマツ類の特異的成分ではない。住本らはこの点について, マツの葉部水蒸気蒸留物中にも, 韌皮, 木部のそれぞれに見い出される活性成分と同じものが, しかもほぼ同じ割合いで含まれるのに誘引性がないことを知り, 葉部精油には忌避物質が含まれる可能性を指摘している。この考え方は寄主選択にかかわる一つの側面として重要である。

さて, マツ類の精油成分は, 従来から詳細に研究されているが, 必ずしもすべて明確にされたわけではなく, 今の段階では誘引活性物質を精油成分に限定せず, その他の揮発成分を含めて再検討する必要がある。とくに伐倒したマツの丸太が自然に発散する成分は虫の産卵行動との関係で興味深い十分な研究はなされておらず, なお詳しく検討する必要がある。

一般に揮発性成分を捕集する目的には, 上述のように水蒸気蒸留や溶剤抽出法を用いる。しかし前者は, 装置, 捕集操作によっては微量の低沸点成分が失われるほか, 自然状態で発散しやすい成分以外のものも同時にえられ, 一方後者は, 抽出液から溶剤を留去する段階で低沸点物質が失われる。そこで, 本研究では図1に示すような通気装置を試作して使用した。すなわち, アカマツ丸太を粗皮つきのまま円板にし, ステンレス製通気箱に3段にわけて置き, 下方から不安定成分の変化を防ぐ目的で N_2 気流を送り, 上の出口から各捕集トラップに導入した。第1トラップは気流の予冷と送入気流の水分結露を促すために水冷し, 第2トラップは水分凍結および低沸点物質凝集の目的でアセトン, ドライアイスで約 -60°C に強冷した。第2トラップで大部分の揮発成分は捕集できるが, これを通過したものは次の2連の第3トラップで捕集した。この部分は当初は底に

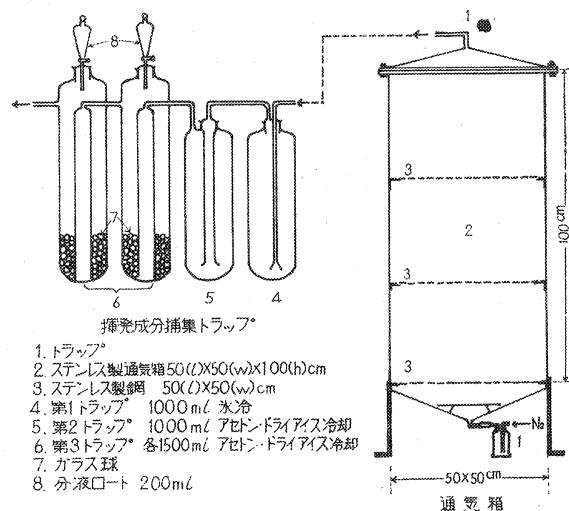


図1. 通気装置

ガラス球と溶剤を入れ, アセトン, ドライアイスで強冷し, 溶剤が失われたときは上のロートから補充する予定であったが, 本実験ではガラス球および溶剤を使用せず, 強冷するのみにとどめた。2週間の通気で第1トラップにテルペン臭の強い水, 第2トラップに水と油分, 第3トラップにわずかな水と油分が集まった。これらの捕集区分のうち, 今回は量的に大部分をしめる第1トラップと第2トラップを主として成分検索を行なった。またさらに, 比較の目的で皮付き丸太の鋸屑を水蒸気蒸留したものについて

も検討した。

第1, 第2トラップの水部分は TOLLENS 試薬, 2,4-dinitrophenyl hydrazine (2,4-DNP) に対し陽性で, 2,4-DNP 沈殿は第2トラップの方が多量。この沈殿について Carbowax 4,000 を含むシリカゲル薄層クロマトを用い検索すると, 両トラップとも formaldehyde, acetaldehyde, propenal, acetone の 2,4-DNP に相当するスポットをあたえるほか, 未確認の多数のスポットを認めた。また porapak Q を充てん剤とするガスクロマト分析で, 第1, 第2トラップとも図2に示すように, formaldehyde, methanol あるいは両者の重なりに対応するピークのほか acetaldehyde, ethanol, propenal, acetone および isopropanol に相当するピークを検出した。以上の結果, 第1および第2トラップに捕集した水部

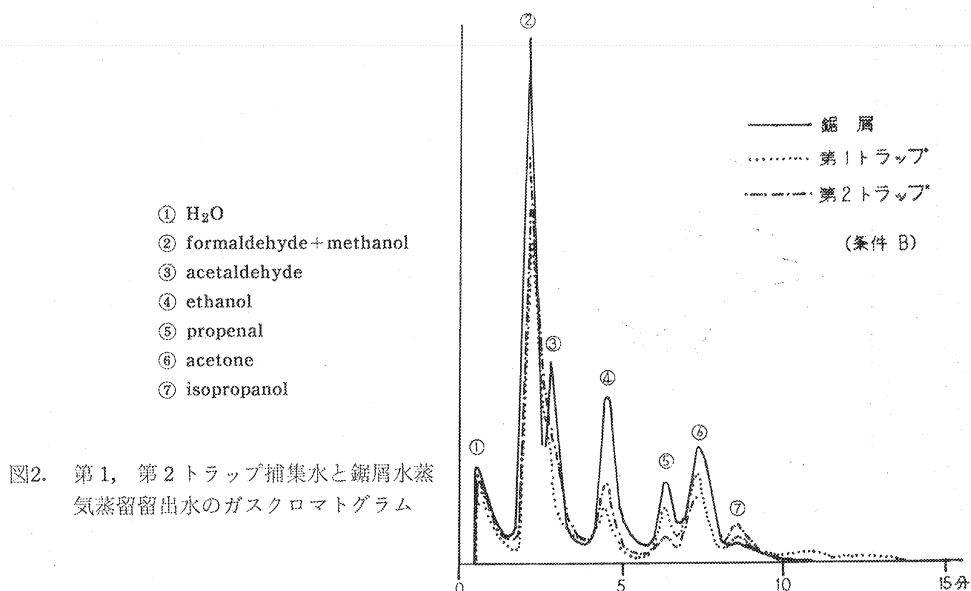


図2. 第1, 第2トラップ捕集水と鋸屑水蒸気蒸留出水のガスクロマトグラム

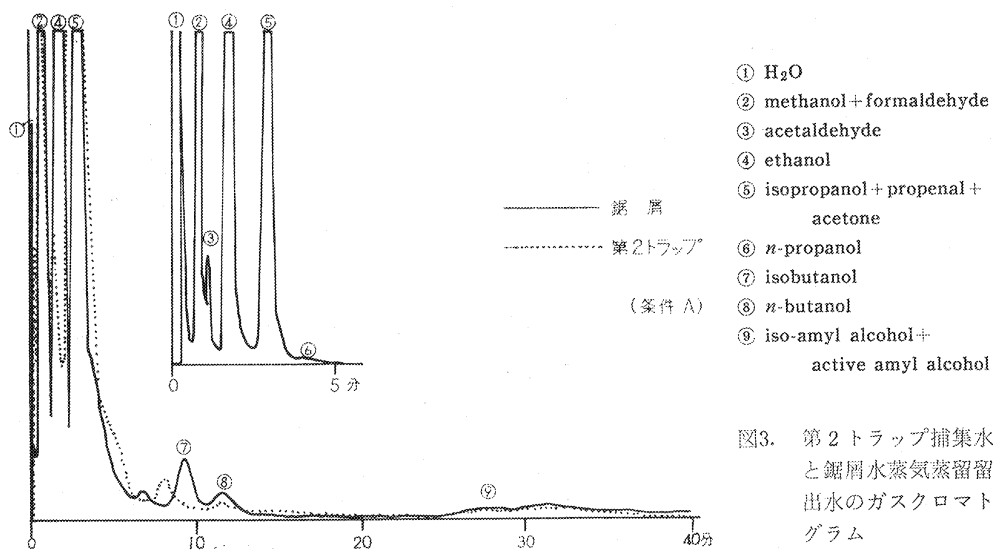
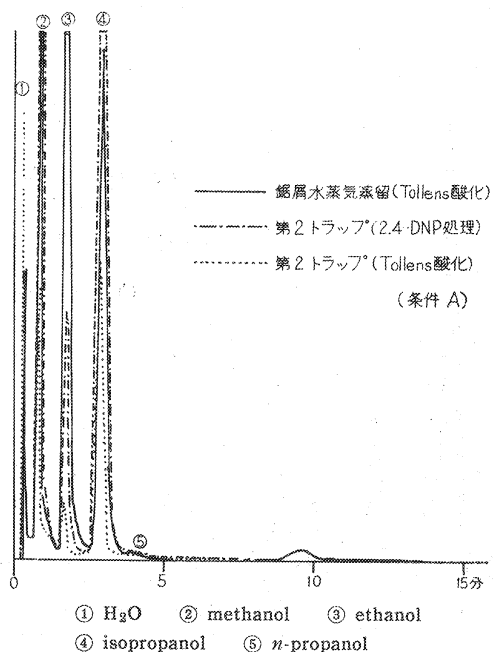


図3. 第2トラップ捕集水と鋸屑水蒸気蒸留出水のガスクロマトグラム

表1. ガスクロマト測定条件

充 填 剤	Porapak Q (60~80 mesh)		Hallcomid M-18 (60~80 mesh)		
条 件	A	B	C	D	E
カラム (ステンレス)	3mm(径)× 1.0m(長)	3mm(径)× 1.8m(長)	3mm(径)× 1.8m(長)	3mm(径)× 2.0m(長)	3mm(径)× 2.0m(長)
検 出 器	FID	FID	FID	FID	FID
キャリアーガス (N ₂ , ml/min)	30	35	45	30	30
カラム温度 (°C)	150	140	80	80	120
検出器温度 (°C)	200	240	250	150	200
注入口温度 (°C)	170	200	200	100	150

図4. TOLLENS 酸化, 2,4-DNP 処理済み
試料のガスクロマトグラム

分の諸成分は、それぞれ量的に差はあっても、質的には大差ないことが明らかになった。さて捕集した水および油分は、強冷した第2トラップの方に量が多く、これより揮発性成分の凝集もこの部分に多いと考え、その後の詳細な成分検索は第2トラップに重点をおいた。図2からわかるように、第2トラップ水部分のガスクロマトでは、isopropanol 以降の成分が明確でない。そこで表1に示すように、同じ充填剤を用い、カラム長を短くし、条件をかえて分析した。その結果は図3のとおりで、新たに *n*-propanol, *n*-butanol および isoamyl alcohol と active amyl alcohol の重なりにそれぞれ相当するピークを認めた。一方、上述のように、2,4-DNP の TLC 試験から、カルボニル化合物として formaldehyde, acetaldehyde, propenal, acetone の存在が推定されたが、これらをガスクロにおいても確認する

目的で、試料を 2,4-DNP で処理後水蒸気蒸留

し、得られる留出液について分析した。図4のように methanol, ethanol, isopropanol, *n*-propanol を認めるが、acetaldehyde, propenal, acetone と考えられたピークはいずれも消失しており、これら3種のカルボニル化合物が原水溶液中に存在していたことが明らかになった。なお formaldehyde は methanol と同じ位置にピークをあたえるが、2,4-DNP 処理後もなおピークが残存することから、methanol の存在が確かめられ、一方の formaldehyde については TLC の R_f 値および24時間後の変色から、確実に存在するとしてさしつかえない。これらのことから図2に示した methanol または formaldehyde と考えられたピークは両成分の重なりと考えてよい。

以上8種のアルコール類と4種のカルボニル類の再確認、およびこれら成分に重なって判定困難な成分を見出すため、Hallcomid M-18を用いたガスクロマトをおこなった。まず原水溶液についての結果は図5のとおりで、acetaldehyde, methanol と formaldehyde の重なり、propenal と acetone の重なり、ethanol, isopropanol などの成分に相当するピークが認められた。一方図6に示すように、TOLLENS

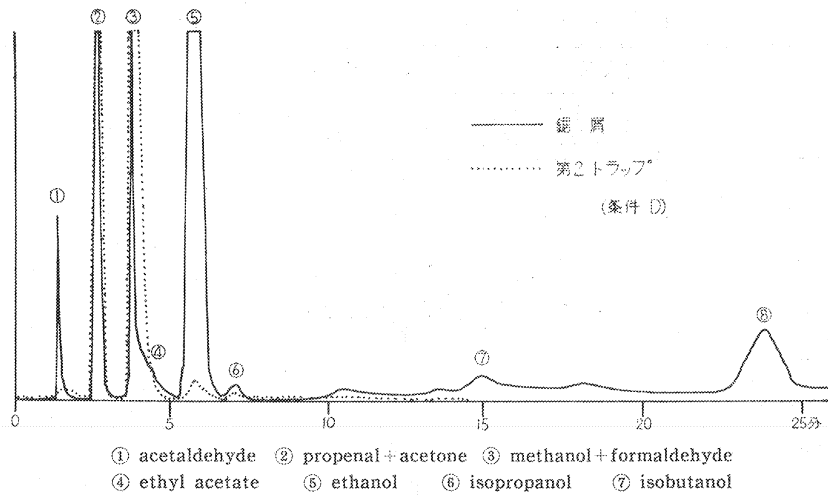


図5. 第2トラップ捕集水と鋸屑水蒸気蒸留出水のガスクロマトグラム

試薬で酸化すると、明らかに acetaldehyde は消失し、そのほかのアルデヒド類については formaldehyde の位置に methanol が残り, propenal の位置に acetone のピークが残った。さらに 2, 4-DNP 処理後の試料について高感度で測定すると図6のように acetaldehyde のピークと propenal と acetone の重なりピークのほとんどが失われ、それぞれの位置にかくれていた小さなピークが残った。また formaldehyde の位置に methanol のピークが残った。2, 4-DNP 処理後もなお残る上記の小さな2つのピークについては、精査の結果 methyl formate および methyl acetate であると推定された。以上の結果をまとめると、第2トラップに捕集した水部分に含まれる揮発性成分は表2に示したとおりである。各成分の量については、大まかにいって methanol, ethanol, propenal, formaldehyde, acetaldehyde, acetone が全揮発成分の99%を占め、さらに相互の割合を methyl ethyl ketone を内部規準に用いて算出すると表3に示したようになった。しかしこの値は、原料門板から発散する揮発成分の割合を直接示すものでなく、使用した装置、通気条件によってかなり変動するものと考えられる。

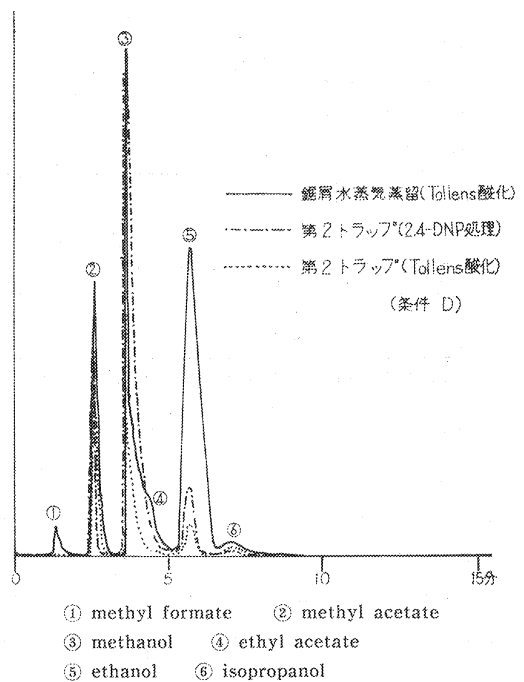


図6. TOLLENS 酸化, 2, 4-DNP 処理済み試料のガスクロマトグラム

つぎに第2トラップ, 第3トラップで捕集した油分について, Apizone N を用いたガスクロマトで検索した。第2トラップ中の油分はほとんど monoterpene で α -pinene, β -pinene, limonene と β -phellandrene と推定されるピークが得られた。また第3トラップの油分からは、これらのほかに α -terpineol,

表2. 試料ごとの検出成分と分布条件

試料区分 検出成分	円板通気第1トラップ			円板通気第2トラップ			鋸屑水蒸気蒸留		
	原水溶液	2,4-DNP 処理後	TOLLENS 酸化後	原水溶液	2,4-DNP 処理後	TOLLENS 酸化後	原水溶液	2,4-DNP 処理後	TOLLENS 酸化後
methanol	B			B	D	A, D	A, B	B	A
ethanol	B			B	D	A, D	A, B	B	A, D
<i>n</i> -propanol						A	A, B		A
isopropanol	B			B	D	A, D	A		A, D
<i>n</i> -butanol				E			A		
isobutanol				E		A	A		
active amyl alcohol				E			A		
isoamyl alcohol				E			A		
formaldehyde	TLC			TLC			TLC, A		
acetaldehyde	TLC, B			TLC, B			TLC, A, B		
propenal	TLC, B			TLC, B			TLC, A, B		
acetone	TLC, B			TLC, B		A, D	TLC, A, B		A, D
methyl formate					D		A		D
methyl acetate					D	D	A		D
ethyl acetate							A		D

(A, B, …… , E: 表1参照)

表3. 鋸屑水蒸気蒸留出液中の成分比

主要成分	methanol*	ethanol	propenal	acetaldehyde	acetone	その他
相互比	24	13	4	22	37	0, 2

* formaldehyde も methanol として算出した。(全成分濃度: 約0.32%)

bornyl acetate が見い出された。

最近、西本⁹⁾ はアカマツ葉、茎の水蒸気蒸留でえられる成分を、ガスクロマトで分析し、通常のテルペン類以外の含酸素化合物として、今回見出しえなかった *n*-hexanol, 3-hexenol-1, *n*-hexyl acetate, *n*-octanol, *n*-octyl acetate, bengaldehyde などを確認している。その際の試料は、本実験のそれと部位が異なるので、直接比較できないが、本実験の通気でえられた低沸点アルコール、カルボニル成分は認められていない。しかし BETHGE¹⁾ らは *Pinus sylvestris* を原料とするクラフトパルプ工場で発生するガス成分として、methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, 2-methyl-1-propanol, acetone, 2-butanone, 2-pentanone, 3-pentanone, 2-methyl-2-butanoneなどを認めていて、今回えられた揮発成分はこれと共通するものが多い。そのうち methanol は、ヘミセルロース中の 4-*o*-methyl glucuronic acid がアルカリで容易に分解生成することが CLAYTON⁴⁾ によって明らかにされた。さらに WILSON¹⁴⁾ らは、クラフトパルプ排ガス中に比較的低分子アルコール類が見い出される理由として、原料木が伐倒後水の導通を断たれて脱水状態になり、嫌氣的ふんい気を生じ、その結果解糖作用が進むほか、アミノ酸に対する trans-aminase 作用が加わるためと考えている。一方、最近 CADE³⁾ らは水に浸漬した Western hemlock チップからの揮発成分に ethanol を見い出し、さらにこれが穿材性キクイムシノの一種

Gnathotrichus sulcatus に対する一次誘引成分であることを認め、また Moeck¹⁰⁾ も伐倒後暫時放置した Douglas fir, Western hemlock, Amabilis fir から methanol, ethanol, acetaldehyde を検出し、その中の ethanol が穿材性キクイムシの一種 *Trypodendron lineatum* の誘引活性成分であるとしている。このような自然条件下でアルコール類やアルデヒドを生成する現象は、いわゆるアルコール発酵やバクテリアによる嫌気発酵に相当するものと考えられるから、各種の他のアルコール、アルデヒド、ケトン類をとまって発散する可能性がある。今回の通気装置を用いた実験条件では上述の嫌氣的ふんい気が一そう起こりやすく、したがって見出した低分子化合物の多くは、嫌気性発酵生産物と考えてよいであろう。なお propenal は、すでにトマト、ニンジン、ジャガイモの芳香成分の一つとして天然にも存在が認められ、また methanol, formaldehyde⁷⁾⁸⁾ も多くの野菜に見い出されるほか、発酵生成物として一般に見い出されるものである。

さてここで、野外に置かれた丸太や餌木、木粉あるいは衰弱過程にある立木からも、このような揮発成分を発生するかどうか興味ある問題であろう。そこで、円板調製時に得られる鋸屑を、暫時空气中に放置後、水蒸気蒸留し、留出液の成分検索をおこなってみた。この場合は鋸屑が十分外気にふれるので、上述の N_2 通気とはことなり、周囲の条件はいちじるしく好氣的である。

まず留出液から 2,4-DNP 沈殿を調製して、TLC で分析したところ、表 2 のように認められた成分は既述の N_2 通気のそれと大差ない。またガスクロマトの分析結果は図 3, 4, 5, 6 および図 7 に示すとおりで、表 2 からわかるように methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, isoamyl alcohol, active amyl alcohol, formaldehyde, acetaldehyde, propenal, acetone, methyl formate, methyl acetate および ethyl acetate が認められ、通気の場合とほとんど変わらない。このことは鋸屑のように細粉にした場合でも、組織内部は酸素欠乏の状態で、嫌気発酵が増進することを示すものである。餌木や丸太の場合は、鋸屑にくらべて内部の通気性のはるかに劣ると考えられ、また何らかの理由で衰弱した立木も含めて徐々にこのような揮発性発酵生産物を発散することが十分推定される。なおこの点については、丸太を空气中に置いて揮発成分の検索を進める必要があり、現在検討中である。

今回明らかになった揮発成分のうち、とくに発酵生産物と考えられるものについては、マツ以外の衰弱木、枯死木からも発散することが当然考えられるが、これらと先にあげたマツを寄主選択する穿孔虫類や加害虫の諸行動との関係は、今の段階で何も明らかになっていない。しかし、これらの虫がとくに衰弱木や餌木を攻撃する事実や、既述の Western hemlock 丸太に対する *Gnathotrichus sulcatus* の行動⁹⁾、嫌気状態においた Western hemlock や Douglas fir に対する *Trypodendron lineatum*⁸⁾ の行動、さらに Wilson¹⁴⁾、Moeck¹⁰⁾ らが伐倒後しばらくして ethanol を検出するなどあわせて、発酵生産物と虫の関係は興味ある問題である。とくに未確認のまま残された成分や、揮発性テルペン類との共存効果、また立場をかえて

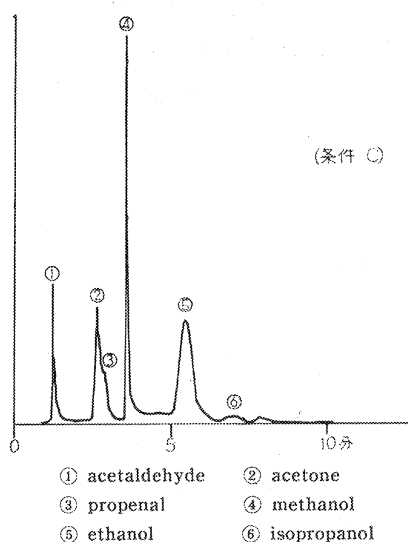


図7. 鋸屑水蒸気蒸留留出水のガスクロマトグラム

健全木に存在するかもしれない忌避成分などを含めて、今後虫の行動との関係を明らかにする必要があると考える。

実 験

1. 試 料

5月下旬茨城県谷田部村のアカマツ林から、胸高直径16cmの健全木を選び、伐倒、2日後粗皮つきのまま厚さ5~7cmの円板に調製、試料とした。

2. 通気装置による揮発成分の捕集

上記円板57.9kgを図1に示したステンレス製通気装置に3段にわけて入れ、下部から N_2 ガスを送入、通気量9.47l/hr、通気期間14日間、第1、第2トラップ内容各1l、第1トラップは気流の予冷と水の大部分を捕集する目的で水冷、第2トラップは第1トラップを通過した水分および揮発成分の凝集を目的とし、アセトン・ドライアイスで強冷した。両トラップで大部分の水と揮発成分は捕集できた。第3トラップは内容1.5lの同型のもの2つからなり、底にガラス球を入れ、上部の分液ロートおよびトラップ中のガラス球の上部までエーテルを入れ、効果的に揮発成分を捕集できるようにしたが、今回の実験ではガラス球およびエーテルを用いなかった。両トラップともアセトン・ドライアイスで強冷、一方通気装置下のトラップは円板から滴下する水を捕集する目的で設けた。ここでは気泡状の N_2 ガスが常時通過、水に含まれる揮発成分は再度上方へ逆送されるので成分検索をしなかった。事実通気終了後もこの水は無臭で油分を認めなかった。第1トラップの捕集水43g、ピネン臭強い。第2トラップ捕集水24g、油分5mlを認めた。

3. 鋸屑の水蒸気蒸留

上記1で得た鋸屑3.42kgを5時間空气中に放置後常法によって水蒸気蒸留した。留出水20l、油分4ml、留出水は食塩を加え再度水蒸気蒸留、この操作を2回くりかえし約半量に濃縮、分析試料とした。

4. 2,4-DNPの薄層クロマトグラフィ

2,4-dinitrophenylhydrazine 300mgを50%硫酸に加温してできるだけ溶解し、水300mlを加え放冷、口過、口液5.5mlを試料水溶液5mlに加え3時間放置後、析出する結晶を含んだまま10mlのジクロロエタンで3回抽出、抽出液を合わせ、水洗、減圧乾固、赤色の結晶性残留物を得、分析試料とした。一方、Bloem²⁾の方法にしたがってシリカゲル薄層を調製、ただし本実験ではTinopolを添加しなかった。展開液剤にヘキサン、酢酸エチル(13:7)混液を使用した。また別にformaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, propenylaldehyde, *n*-butylaldehyde, isobutylaldehyde, crotonaldehyde,

表4. TLCで検出したカルボニル化合物、2,4-DNPの R_f 値と色調

物質名	R_f 値	色 調	
		展開直後	24 hr 後
formaldehyde	0.44	橙 黄	桃 黄
acetaldehyde	0.51	黄	緑 黄
propenal	0.55	橙	褐
acetone	0.58	黄	黄

3-methyl butylaldehyde, pentylaldehyde, *n*-hexylaldehyde, *n*-heptaldehyde, *n*-octylaldehyde, furfural, 5-methyl-2-furfural, benzaldehyde, *p*-hydroxybenzaldehyde, anisaldehyde, vanillin, glyoxal, acetone, diacetyl, pyruvic acid, butanone, methyl-*n*-propyl ketone, methyl-isopropyl ketone, 3-pentanone, methyl-*n*-butyl ketone, methyl-isobutyl ketone, acetophenone, camphor, fenchone など31種のカルボ

ニル化合物から 2,4-DNP 標品を調製し比較試料とした。これらのなかから確認しえた物質の Rf 値および色は表 4 のとおりである。

5. 2,4-DNP 処理試料および TOLLENS 酸化試料の調製

5.1 2,4-DNP 処理試料

4 で述べた 2,4-dinitrophenyl hydrazine 硫酸塩溶液 5.5 ml/ を試料水溶液 5 ml/ に加え室温に一夜放置, 芒硝を加えて水蒸気蒸留し, 約半量の留出液を集めてガスクロマト用試料とした。

5.2 TOLLENS 酸化試料

常法⁶⁾にしたがって TOLLENS 試薬を調製, 試料水溶液 5 ml/ を酸化後硫酸で中和, さらに芒硝を加え水蒸気蒸留し, 留出液をガスクロマト用試料とした。

6. ガスクロマト分析

6.1 水溶液の分析

島津 GC-1C 型および日立 063 型を使用した。測定条件は表 1 に示すとおり A, B, C, D, E の 5 種類で, とくに濃度が低い成分については, 注入量を増したりまた感度を高くする方法をとった。各測定条件における検出成分の保持時間は表 5 のとおりである。これより明らかなように porapak Q の場合, 条件 A, B とも methanol と formaldehyde の保持時間は同じで, また A の場合 ethanol と acetaldehyde および isopropanol と propenal は, それぞれ非常に近い保持時間を示し分離が不完全であった。また Hallcomid M-18 の場合 C, D とも methanol と formaldehyde は同一保持時間をあたえ, また, acetone と methyl acetate も近似していて分離は事実上不可能であった。しかし, これら重なるピークは, いずれか 1 つがカルボニル化合物であるので, 試料を 2,4-DNP 処理または, TOLLENS 酸化をおこなうことで消去できると, さらに 2,4-DNP 沈殿物の TLC 結果をあわせ考えることなどで重複成分の解析が可能であった。このようにして各試料のガスクロマトで確認しえた成分と分析条件を表 1, 2 に示した。また, 鋸屑水蒸気蒸留出液の成分比は methyl ethyl ketone を内部標準として重量法で求めた。

6.2 精油の分析

日立 F6-D 型を使用し, 下記の条件で分析した。充てん剤: Apiezone N, カラム: ステンレス 3 mm/1.0 m, カラム温度: 昇温 60 ~ 150°C, 2.5°C/min, キャリヤーガス: N₂, 1.0 kg/cm², 検知器: FID。

本研究は林業試験場で実施した別枠研究“まつくいむしの誘引成分に関する研究”および一部は特別研究“マツ類材線虫の防除に関する研究”の中で実施されたものである。本研究に当たって終始ご指導をいただいた, 林産化学部第 2 科長 宮崎 信氏に感謝いたします。またこれら研究グループに関係さ

表 5. 検出化合物の保持時間

測定条件	A	B	C	D	E
methanol	0.8	2.1	3.6	3.6	
ethanol	1.7	4.5	5.6	5.6	
n-propanol	4.1			14.3	
isopropanol	2.8	8.7	7.3	7.1	
n-butanol	11.5				5.9
isobutanol	9.5			23.8	4.2
active amyl alcohol	27.4				10.6
isoamyl alcohol	27.4				10.6
formaldehyde	0.8	2.1	3.6	3.6	
acetaldehyde	1.1	2.7	1.2	1.2	
propenal	2.3	6.3	2.9	2.5	
acetone	2.0	7.4	2.7	2.5	
methyl formate				1.2	
methyl acetate				2.5	
ethyl acetate				4.8	

(単位: 分)

れ、多くの助言をいただいた前林産化学部長 故米沢保正氏、林産化学部前科長 本田 収氏、保護部主任 研究官 山根明臣氏、山形大学農学部教授 安江保民氏（元林産化学部技官）、元教育大学農学部学生 若林一明氏、さらに下村昌子氏の諸氏に深謝いたします。

文 献

- 1) BOTHGE, P. O. and EHRENBORG, L. : Identification of Volatile Compounds in Kraft Mill Emissions. Svensk papperstidn., **70**, 347~350, (1967)
- 2) BLOEM, E. : Thin layer chromatography of aldehyde. J. Chromatog., **35**, 108~110, (1968)
- 3) CADE, S. C., HRUTFIORD, B. F. and GARA, R. I. : Identification of a Primary Attractant for *Gnathotrichus sulcatus* Isolated from Western Hemlock Logs. J. Econ. Ent., **63**, 1004~1015, (1970)
- 4) CLAYTON, D. W. : The Alkaline Degradation of Some Hardwood 4-o-Methyl-D-Glucuronoxylans. Svensk papperstidn., **66**, 115~124, (1963)
- 5) 船久保英一 : 改著 有機化合物確認法, 1, 養賢堂, p. 193, (1967)
- 6) GRAHAM, K. : Anaerobic Induction of Primary Chemical Attractancy for Ambrosia Beetles. Can. J. Zool., **46**, 905~908, (1968)
- 7) JOHNSON, A. E., NURSTEN, H. E. and WILLAMS, A. A. : Vegetable Volatiles : A Survey of Components Identified : Part I. Chem. & Ind., 556~565, (1971)
- 8) JOHNSON, A. E., NURSTEN, H. E. and WILLAMS, A. A. : *ibid.* 11. *ibid.*, 1212~1224, (1971)
- 9) 西本静磨 : 赤松の芽、葉および茎におけるテルペン炭化水素の季節的变化, 広島大学教育学部紀要, 第3部, **18**, 9~13, (1969)
西本静磨 : 赤松の精油中の低沸点留分の含酸素成分, 同, 第3部, **19**, 5~7, (1970)
- 10) MOECK, H. A. : Ethanol as the Primary Attractant for the Ambrosia Beetle *Trypodendron Lineatum* (Coleoptera : Scolytidae). Can. Ent., **102**, 985~995, (1970)
- 11) 住本昌之 : マツクイムシの誘引物質, 21回木材学会要旨集, 234~235, (1971)
- 12) 住本昌之・近藤民雄・萩原幸弘・中島康博 : マツの揮発成分によるシラホシゾウ属の誘引, 同, 210, (1971)
- 13) 住本昌之 : マツクイムシの誘引物質, 8回植物化学シンポジウム要旨集, 34~39, (1972)
- 14) WILSON, D. F. and HRUTFIORD, B. F. : Formation Volatile Organic Compounds in the Kraft Pulping Process. Tappi, **54**, 1094~1098, (1971)
- 15) 安永邦輔・大島康義・鍛塚昭三 : 松喰虫の誘引物質に関する研究 (第1報) 赤松樹皮より誘引物質として安息香酸の分離, 農化誌, **36**, 802~804, (1962)

Volatile Compounds from Felled Logs of *Pinus densiflora*Katsuo ODA⁽¹⁾

Summary

In the course of study on nature of attractancy of felled logs to bark beetles, including bark weevils and cerambycids, volatile compounds from disks and sawdust prepared from freshly felled logs of *Pinus densiflora* were investigated.

The fresh disks were kept in an air-flow stainless steel chamber shown in Fig. 1, and nitrogen gas stream was passed continuously through the disks for two weeks. The outlet gas was led into glass traps of three types, the first was pre-cooled with ice and the second and the third were strongly cooled with a mixture of dry ice and acetone. The volatiles condensed in the second trap were mainly analyzed by means of TLC and gas chromatographic techniques. In the water fraction, methanol, ethanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, active amyl alcohol, isoamyl alcohol, formaldehyde, acetaldehyde, propenal, acetone, methyl formate and methyl acetate were detected respectively. The compounds are usually produced as by-products in an anaerobic fermentation, thus it must be probable that these volatiles were formed under developing anaerobic conditions in the wood tissues.

Similar results were also obtained in the case of steam distillates of the sawdust exposed to air for five hours. Besides these compounds, α -pinene, β -pinene, limonene and β -phellandrene were also found in the oil condensed in the second and the third traps.