

カメムシ類の悪臭成分に関する研究

山下俊和・兼久勝夫

カメムシ類の多くのものは敵に襲われた際、後胸部腹側に開口している1対の臭腺から悪臭を放出することが知られており、古くからその成分の分析がなされている。Calam and Youdeowei (1968) は諸研究者の報告をまとめ10科30種の悪臭成分の検討を行なった結果、炭素数が6個から10個の脂肪族の飽和、不飽和アルデヒド、エステル及びアルコール等の中性成分が主成分であることを述べている。Prestwich (1976) はヘリカメムシ科 Coreidae とカメムシ科 Pentatomidae の13種のカメムシの悪臭を分析し、科ごとの主成分の違いを報告している。

我国では Tsuyuki *et al.* (1965), Ishiwatari (1974) らにより、カメムシ科とヘリカメムシ科の12種のカメムシの悪臭成分が分析され、ヘキサナール、トランス-2-ヘキセナール(ヘキセナール)、トランス-2-ディセナール(ディセナール)等のアルデヒドが検出されている。また Ishiwatari (1974) はカメムシ科のナガメ *Eurydema rugosum*, ヒメナガメ *E. pulchrum* の幼虫期に分泌されるヘキセナールは、防御効果としてより警報フェロモンとしての役割が大きいことを述べている。

本実験ではさらに6科19種のカメムシの臭成分を分析するとともに、科ごとにおける臭成分の違い、特にヘリカメムシ科とカメムシ科のものの検討を行なった。

材 料 と 方 法

1. 抽出方法

供試虫のほとんどは、1978年の4月から10月の期間中に岡山県下で採集したものを用いた。野外で採集したカメムシは生きたまま実験室内に持ち帰り、全虫体をエーテル中に投入して臭物質の放出を行なわせた。抽出方法は Kanehisa and Murase (1977) に従った。虫体を取り除いた後のエーテル抽出溶液は1%苛性ソーダ水溶液と混合してよく振盪する。この操作により酸性物質(カルボン酸、フェノール類)は希アルカリ層に移る。残ったエーテル層に1%塩酸水溶液を加えてよく振盪する。この操作により塩基性物質(有機塩基類)は希酸層に移る。最後に残ったエーテル層には中性物質(アルデヒド、エステル、アルコール、炭化水素類)だけが含まれている。抽出したエーテル層は濃縮した後、薄層クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーによって分離、検出をした(第1図)。

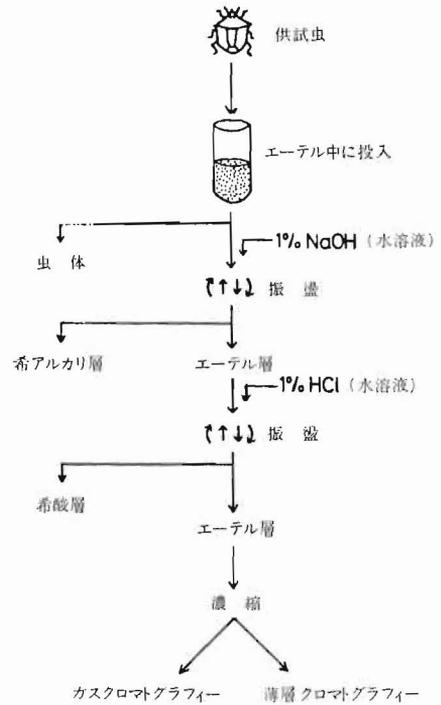
本研究は昭和52-53年度 文部省科学研究費「昆虫の嗅味覚物質の開発利用に関する基礎的研究」(課題番号 236005)の一部として行なわれた。

2. 薄層クロマトグラフィー

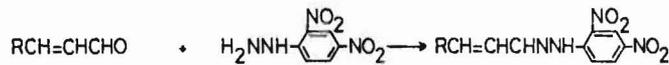
方法は石川等 (1968) に従った。吸着剤としてシリカゲル G (Merck), 展開溶媒としてクロロフォルムを用いた。濃縮した抽出物は薄層板上で直接展開し, その後 2, 4-ジニトロフェニールヒドラジン (2, 4-DNP) の 0.5% メタノール溶液 (25% 塩酸を 1% の割合に加えたもの) を噴霧した。抽出物中にアルデヒドが存在しているなら薄層板上に黄橙色の発色が起こる。これは 2, 4-DNP によってアルデヒドが 2, 4-ジニトロフェニールヒドラジン (2, 4-DNPs) となるためである (第 2 図)。2, 4-DNPs となったものはアルデヒド特有の臭気が消失してしまう。

3. ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーは日立 063 形を用いて直径 3 mm, 長さ 1 m のステンレスカラムにカーボワックス 4000 モノステアレートを充て



第 1 図 カモムシ臭物質の抽出方法



第 2 図 アルデヒドと 2, 4-DNP の反応機構

ん剤としてヘリウムガスを 30ml/分 で流した。カラム温度を 110°C として保持時間を測定した。

結 果

第 1 表は純品の保持時間及び Rf 値, 発色の違いを示したものである。ヘキサナールの場合, 保持時間が短く検出が困難である。この場合は Pasto and Johnson (1977) の方

第 1 表 試薬純品の成状

試 薬	保持時間(分)	Rf 値 (クロロフォルム)	色
ヘキサナール	0.8	0.74	黄
ヘキセナール	1.7	0.60	橙
ディセナール	10.6	0.65	橙
ヘキシルアセテート	2.1	—	—
トリデカン	2.7	—	—
カプロン酸	24.6	—	—

法により過マンガン酸カリウム (KMnO₄) 飽和水溶液でアルデヒドの酸化を行ない対応するカブロン酸の有無によって確認を行なった (第3図)。

第2表はカメムシの悪臭成分を分析した結果をまとめたものである。

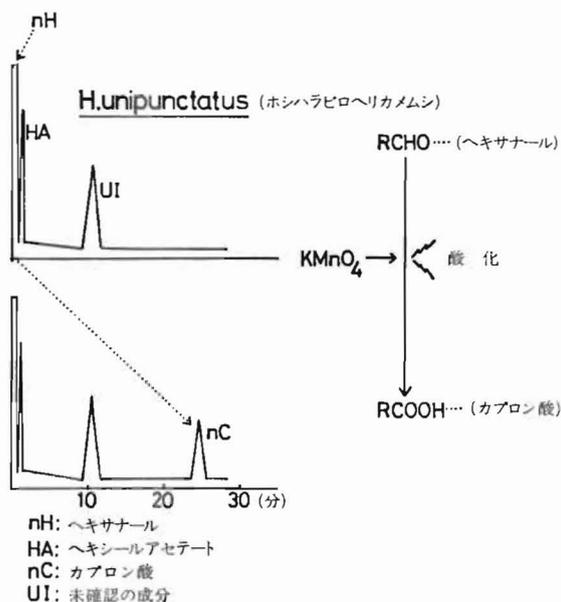
ヘリカメムシ科 Coreidae

各種類についての大まかな成分比は、ホシハラビロヘリカメムシ *Homoeocerus unipunctatus* では、ヘキサナールが15%、ヘキシールアセテートが35%、U₄が50%、ホソハリカメムシ *Cletus trigonus* では、ヘキサナールが30%、ヘキシールアセテートが60%、U₄が10%、ホオズキカメムシ *Acanthocoris sordidus* では、ヘキサナールが25%、ヘキシールアセテートが75%であった。オオクモヘリカメムシ *Anacanthocoris stricornis* では、ヘキシールアセテートが40%、U₄が60%であった。オオクモヘリカメムシでは十分な量の試料が得られなかったため、KMnO₄によるヘキサナールの確認は出来なかったが、臭気中にはヘキサナール臭が認められた。

これらのことからヘリカメムシ科の臭気成分は、アルデヒドではヘキサナール、エステルではヘキシールアセテートが主成分であることが分った。また保持時間が10.3分の位置にある未確認成分 U₄ もほとんどのヘリカメムシ科のものに含まれていた。

カメムシ科 Pentatomidae

シラホシカメムシ *Eysarcoris ventralis*, アオクサカメムシ *Nezara antennata*, チャバネアオカメムシ *Plautia crossata*, クサギカメムシ *Halyomorpha brevis*, ヨツボシカメムシ *Homalogonia obtusa*, ウズラカメムシ *Aelia fieberi* では同様な成分比を示しており、平均して8%のヘキサナール、75%のトリデカン、2%のU₁、15%のディセナールが含まれていた。プチヒゲカメムシ *Dolycoris baccarum*, イチモンジカメムシ *Piezodorus hybneri* では、ヘキサナールが40%、トリデカンが60%が含まれていたが、ディセナールは検出されなかった。これら2種のカメムシの臭はヘキサナール臭が強く、他のカメムシ科の臭であるヘキサナールとディセナールの混合臭が認められないことから、ディセナールは含まれてないか、非常に少ないものと思われる。ナガメ *Eurydema rugosum* は他のカメムシ科で確認された成分は検出されなかった。これらのことからカメムシ科の臭気成分は、アルデヒドではヘキサナール、ディセナール、炭化水素ではトリデカンが主成分であることが分った。またカメムシ科の1部の種類にはディセナールを含まないもの



第3図 KMnO₄によるヘキサナールのカブロン酸への酸化

第 2 表 カメムシ臭物質の主成分と成分比 (%)

種	主成分 (保持時間順に左から)						トリデ ン	U ₁ * (4.4分)	U ₂ (6.8分)	U ₃ (8.6分)	U ₄ (10.3分)	デイセ ナール
	ヘキサ ナール	ヘキサ ナール	ヘキサ ナール	ヘキ ル ア セ テ ー ト	ヘキ ル ア セ テ ー ト	ヘキ ル ア セ テ ー ト						
Coreidae	ヘリカメムシ科											
<i>Homocerus unpunctatus</i> Thunberg		ホシハラビロヘリカメムシ	15	35							50	
<i>Cletus trigonus</i> Thunberg		ホソハリカメムシ	30	60							10	
<i>Acanthocoris sordidus</i> Thunberg		ホオズキカメムシ	25	75								
<i>Ananthocoris stricornis</i> Scott		オオクモヘリカメムシ	?	40							60	
Pentatomidae	カメムシ科											
<i>Eysarcoris ventralis</i> Westwood		シラホシカメムシ		5			79.5	0.5				15
<i>Nezara antennata</i> Scott		アオクサカメムシ		5			79.5	0.5				15
<i>Plautia crossata</i> Dallas		チャバネアオカメムシ		10			79.5	0.5				10
<i>Halyomorpha brevis</i> Walker		クサギカメムシ		10			74	1				15
<i>Homalogonia obtusa</i> Walker		ヨシボシカメムシ		5			79.5	0.5				15
<i>Aelia fieberi</i> Scott		ウズラカメムシ		10			65	5				20
<i>Dolycoris baccarum</i> Linné		ブチヒゲカメムシ		40			59	1				
<i>Piezodorus hybneri</i> Gmelin		イチモンジカメムシ		40			60					
<i>Eurydema rugosum</i> Motschulsky		ナガメ										
Lygaeidae	ナガカメムシ科											
<i>Geocoris varius</i> Uhler		オオメナガカメムシ		10			60					30
<i>Nysius plebejus</i> Distant		ヒメナガカメムシ		5			54.5	0.5	30	10		
Cydnidae	ツチカメムシ科											
<i>Macroscytus japonensis</i> Scott		ツチカメムシ		40			49	1	10			
<i>Geotomus pygmaeus</i> Dallas		ヒメツチカメムシ						5	45			50
Plataspidae	マルカメムシ科											
<i>Coptosoma punctissimum</i> Montandon		マルカメムシ		30			64		1			5
Phyllocephalidae	エビイロカメムシ科											
<i>Gonopsis affinis</i> Uhler		エビイロカメムシ					75		20	5		

* U₁~U₄ は今回の実験で決定出来なかった成分。() 内は保持時間を示す

があることが分った。保持時間が4.4分の位置にある未確認成分 U_1 はカメムシ科のほとんどの種類に含まれている微量成分である。

その他の科

ナガカメムシ科のオオメナガカメムシ *Geocoris varius*, マルカメムシ科のマルカメムシ *Coptosoma punctissimum* では、ヘキセナール, トリデカン, ディセナールが含まれており, カメムシ科のものと同様の成分であることが分った。ヒメナガカメムシ *Nysius plebejus* の成分中30%, ツチカメムシ *Macroscytus japonensis* では10%, ヒメツチカメムシ *Geotomus pygmaeus* では45%, マルカメムシでは1%, エビイロカメムシ *Gonopsis affinis* では20%含まれている保持時間が6.8分の位置にある未確認成分 U_2 及びヒメナガカメムシの成分中10%, エビイロカメムシでは5%含まれている保持時間が8.6分の位置にある未確認成分 U_3 は, カメムシ科, ヘリカメムシ科のものからは検出されなかった成分であり, 特有の臭気を持っている。この臭はDNP化によっても, $KMnO_4$ による酸化によっても消失しないことからアルデヒドではない物質であることが分った。

考 察

Tsuyuki *et al.* (1965), Ishiwatari (1974) らは, カメムシ科とヘリカメムシ科の12種の臭成分の分析を行なった結果, ヘリカメムシ科ではヘキサナール, ヘキセナール, カメムシ科ではヘキセナール, ディセナール, トリデカンが主成分であることを報告している。今回の実験では, さらに全中性域物質(アルコール, アルデヒド, エステル, 炭化水素)の分析を行ない, ヘリカメムシ科のものから, ヘキサナール, ヘキシールアセテートを, カメムシ科のものから, ヘキセナール, トリデカン, ディセナールが主成分であるという結果を得た。Tsuyuki *et al.* (1965) の報告では, ヘリカメムシ科のホオズキカメムシ *Acanthocoris sordidus* からヘキセナールが検出されているが, 今回の実験ではヘキセナールの存在は認められなかった。Calam and Youdeowei (1968), Waterhouse and Gilby (1964) らのカメムシ類の臭物質の分析によると, カメムシ科ではヘキセナール, トランス-2-オクテナール(オクテナール), ディセナール, トリデカンが, ヘリカメムシ科ではヘキサナール, ヘキシルアセテートが主成分であることを述べている。このことは今回の実験結果から得られたカメムシ科, ヘリカメムシ科の主成分と一致しており, ほとんど差がないことが分った。国外のカメムシ科の多くの種類に含まれているオクテナールについては確認出来なかった。

ヒメナガカメムシ, ツチカメムシ, ヒメツチカメムシ, マルカメムシ, エビイロカメムシに含まれている U_2 成分, ヒメナガカメムシ, エビイロカメムシに含まれている U_3 成分はカメムシ科, ヘリカメムシ科のものには見られない臭物質であることが分った。

摘 要

6科19種のカメムシの臭成分を分析したところ, カメムシ科ではヘキセナール, ディセナール, トリデカンが, ヘリカメムシ科ではヘキサナール, ヘキシールアセテートが主成分であることが分った。ヒメナガカメムシ, ツチカメムシ, ヒメツチカメムシ, マルカ

メムシ, エピロカメムシにはカメムシ科やヘリカメムシ科には見られない, アルデヒドとは違った2つの成分が含まれていることが分った。

文 献

- Calam, D. H. and Youdeowei, A. 1968. Identification and functions of secretion from the posterior scent gland of fifth instar larva of the bug *Dysdercus intermedius*. *J. Insect Physiol.* 14: 1147-1158.
- 石川正幸 等(編). 1968. 薄層クロマトグラフィー〜基礎と応用〜, 南山堂, 東京.
- Ishiwatari, T. 1974. Studies on the scent of stink bugs (Hemiptera: Pentatomidae) I. Alarm pheromone activity. *Appl. Ent. Zool.* 9: 153-158.
- Kanehisa, K. and Murase, M. 1977. Comparative study of the pygidial defensive systems of Carabid beetles. *Appl. Ent. Zool.* 12: 225-235.
- Pasto, D. J. and Johnson, C. R. 1977. 有機化合物の構造決定法 (平田義正 等訳). 東京化学同人, 東京.
- Prestwich, G. D. 1976. Composition of the scents of eight east African Hemipterans. Nymph-adult chemical polymorphism in Coreids. *Ann. Ent. Soc. Amer.* 69: 812-814.
- Tsuyuki, T., Ogata, Y., Yamamoto, I. and Shimi, K. 1965. Stink bug aldehydes. *Agr. Biol. Chem.* 29: 419-427.
- Waterhouse, D. F., Forss, D. A. and Hackman, R. H. 1961. Characteristic odour components of the scent of stink bugs. *J. Insect Physiol.* 6: 113-121.