

氏名	ところ	まさ	ひこ
	所	雅	彦
学位(専攻分野)	博 士	(農 学)	
学位記番号	農 博 第 720 号		
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 23 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
研究科・専攻	農学研究科林産工学専攻		
学位論文題目	Studies on Trail Pheromones Isolated from the Japanese Rhi- notermitid Termites (日本産ミゾガシラシロアリ科シロアリから単離した道しるべフェ ロモンに関する研究)		
論文調査委員	(主 査) 教授 高橋 旨象	教授 高橋 正三	教授 島田 幹夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

わが国では、シロアリ被害防除のため、多量の薬剤が建造物の木質部分と侵入経路となる土壌の処理に用いられている。しかし、木質資源の長期有効利用が強く要請される一方で、多量の薬剤使用による人体や環境への悪影響も懸念されており、生理活性物質の利用等による新しい防除法の開発が望まれている。本論文は、シロアリの生理活性物質の一つである道しるべフェロモンを、日本に広く分布するミゾガシラシロアリ科のヤマトシロアリとイエシロアリから単離・同定し、さらにその含有量の少なさから想定された、前駆体による道しるべフェロモンの補充及び貯蔵システムの存在確認に至る研究経過を全 8 章にとりまとめたものである。

第 1 章では、道しるべ活性を有するシロアリ虫体抽出液、フェロモン分泌腺抽出液、類似活性合成物質を用いてシロアリの反応性を解析し、道しるべ活性検定法として適用し得る既存の方法の選抜並びにより迅速で信頼度の高い検定法への改良を行った。

第 2 章では、道しるべフェロモンの種特異性確認に用いられている既存の生物検定法を改良し、新しい選択試験法を確立した。

第 3 章では、約 10 万頭のヤマトシロアリ職蟻から、種々のクロマトグラフィーと生物検定法を併用して道しるべフェロモンを順次精製単離し、キャピラリガスクロマトグラフ質量分析(キャピラリ GC-MS)により、その一次構造をドデカトリエン-1-オール(DTE-OH)と決定した。次にアセチル化、ヒドラジン部分還元、オゾン分解等のマイクロ化学反応法と、キャピラリ GC、キャピラリ GC-MS、キャピラリガスクロマトグラフフーリエ変換赤外分光分析(キャピラリ GC-FTIR)等の機器分析法を組合せて、その化学構造を(Z, Z, E)-3, 6, 8-DTE-OHと決定した。また、この道しるべフェロモンが腹板腺から分泌されることを確認した。

第 4 章では、約 20 万頭のイエシロアリ職蟻から、同様の方法で道しるべフェロモンを精製単離し、ヤマ

トシロアリと全く同一の化学構造を持つことを確認した。さらにこの虫体抽出物中には、少量の DTE-OH の幾何異性体が含まれていることを明らかにした。

第 5 章では、この幾何異性体が (Z, E, E) - 3, 6, 8-DTE-OH であり、ヤマトシロアリには存在しないことをキャピラリガスクロマトグラフ質量分析の高分解能選択イオンモニタリング (キャピラリ GC-MS-HR-SIM) 法により確認した。選択試験法による生物検定では、この成分の種特異的効果は見出だせず、さらに両種シロアリのそれぞれの腹板腺抽出物においても種特異的な反応は確認できなかったが、両種シロアリは蟻道における道しるべフェロモンの濃度差を高感度に認識していることが明らかになった。

第 6 章では、ヤマトシロアリ虫体から得た道しるべフェロモン量が  $\mu\text{g}$  オーダーの微量であることから、フェロモンの補充及び貯蔵システムの存在を想定し、その前駆体の存在を検討した。フェロモン単離操作過程のシリカゲルカラムクロマトグラム各画分を、2% KOH/メタノールで加水分解した結果、脂肪酸エステル類の溶出画分の分解生成物から約 20 倍量の道しるべ活性物質が得られ、同じく (Z, Z, E) - 3, 6, 8-DTE-OH であることを確認した。これは、シロアリの道しるべフェロモンがエステル結合した前駆体で存在することの最初の発見である。

第 7 章では、イエシロアリにもエステル結合した道しるべフェロモンの前駆体が存在し、加水分解により (Z, Z, E) - 3, 6, 8-DTE-OH を生ずることを同様の方法により確認した。また、この前駆体が腹板腺に存在することを解剖実験により明らかにした。

最後に第 8 章では、このイエシロアリ道しるべフェロモン前駆体の一部を順次精製単離し、キャピラリ GC-MS 分析により、ドデカトリエンルステアレート、ドデカトリエンルオレエート、ドデカトリエンルリノレートが含まれていることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

社会性昆虫においては、種々の生理活性物質がコロニー活動に重要な役割を果たしている。シロアリのような木材害虫では、これらの解明と利用が、環境汚染や人畜に対する毒性の少ない新しい防除法の開発につながるものとして期待されている。本論文は、シロアリの生理活性物質の一つである道しるべフェロモンを、わが国に広く分布するミゾガシラシロアリ科のヤマトシロアリとイエシロアリから単離・同定し、さらにその含有量の少なさから想定された、前駆体による道しるべフェロモンの補充及び貯蔵システムの存在確認に至る研究経過をとりまとめたもので、評価できる主な点は次の通りである。

1. フェロモンの精製単離過程においては、正確で再現性のある生物検定結果に基づいて虫体抽出物の精製を進める必要がある。本論文の著者は、シロアリの道しるべ活性ならびにその種特異性を確認するための生物検定に用いられてきた既存の方法を評価・選別し、改良を加えて確実かつ迅速な検定法を確立した。

2. キャピラリガスクロマトグラフフーリエ変換赤外分光分析 (キャピラリ GC-FTIR) 法を導入して、高度不飽和脂肪族化合物である道しるべフェロモンの二重結合の立体構造を数  $\mu\text{g}$  で決定できる方法を開発し、両種ともに (Z, Z, E) - 3, 6, 8-ドデカトリエン-1-オールであることを確認した。

3. キャピラリガスクロマトグラフ質量分析の高分解能イオン選択モニタリング（キャピラリ GC-MS-HR-SIM）法を導入して、道しるべフェロモンの異性体の存在を数十 pg で検出できる方法を開発し、イエシロアリには（Z, E, E）-3, 6, 8-ドデカトリエン-1-オールが少量存在することを初めて明らかにした。

4. シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるフェロモン単離過程で、活性を示さなかった脂肪酸エステル溶出画分をアルカリ加水分解すると、約20倍量の道しるべフェロモンが生成することを明らかにし、両種シロアリ体内には道しるべフェロモンがエステル結合した前駆体の形で存在することを発見した。

5. さらにイエシロアリについて、前駆体の一部を精製単離し、ドデカトリエニルステアレート、ドデカトリエニルオレエート、ドデカトリエニルリノリエートが含まれていることを明らかにした。

以上のように本論文は、わが国の重要な木材害虫であるヤマトシロアリとイエシロアリの採餌行動に密接な関連を持つ道しるべフェロモンについて、最新の機器分析法を利用してその化学構造を決定するとともに、前駆体による補充及び貯蔵システムが両種に存在することを初めて明らかにしたもので、社会性昆虫の生化学を含めた生理活性天然物化学及び新しいシロアリ防除法の開発に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成4年2月20日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。