

## 奨励賞

山岡亮平氏〔京都工芸繊維大学助教授，農学博士〕

〔業績〕 **キャピラリーGC/MSによる昆虫微量生理活性物質の多面的構造研究**



山岡亮平氏は京都府立大学卒業後，京都大学農学部農薬研究施設において深海浩教授の指導の下に修士・博士課程を終えて，“りん翅目昆虫の性フェロモンの単離と構造決定”によって学位を受けた。以後昭和52年から54年の京都大学在職中と54年以降は京都工芸繊維大学繊維学部応用生物学科において，一貫して昆虫生理生化学の研究に従事するとともに，早くからガスクロマトグラムの保持指標と有機化合物の構造との相関関係ならびにマススペクトロメトリーによる有機化合物の構造解析に着目し，それらを昆虫の生産する微量高生理活性物質の構造研究に適用してきた。

山岡氏の開発したキャピラリーGC/MS法によるりん翅目昆虫の性フェロモンの微量構造決定法は国の内外を問わず高く評価されている。特に本来マススペクトロメトリーでは情報が不足する立体異性の問題の解決に，ガスクロマトグラムの保持指標値を導入してマススペクトルから得られる情報と相補的に利用した一連の研究は，GC/MSの応用範囲を著しく拡張した。このような同氏の研究は単に生理活性物質の微量構造解析の一手法を提供したにとどまらず，現在は生合成その他の天然有機化合物の動的挙動の解析へと発展している。以下に同氏の研究の概要を紹介する。

昆虫界では，ふ化・脱皮・蛹化・羽化・休眠などの生活史や産卵・生殖・摂食・防御・道しるべなどの行動がホルモンやフェロモンなどの化学因子によって高度に制御されていることが近年明らかになって来た。けれども，これらの化学因子の生理活性は極めて高いにもかかわらず，自然界での存在量が著るしく少ないためにその構造研究は多くの困難に直面している。従って，これらの化合物の構造解析には，現在では高感度分析機能を有するマススペクトロメトリーの導入が不可欠である。一方，有機化合物のマススペクトルでは一般に異性体の識別が困難であることは，従来から指摘されて来た問題である。上記の昆虫生理活性物質は，このような問題点を解決するのに格好の材料であり，同氏は以下のような手法を用いてそれらを克服した。

### 昆虫性フェロモンの微量構造決定

りん翅目昆虫の性フェロモンの構造は一般には，不飽和脂肪族アルコール，エステルおよびアルデヒドととされている。構造決定における問題点は官能基，二重結合の位置と幾何配置にある。これを解決するために i) マススペクトルの特性フラグメントイオンのほかにガスクロマトグラムの保持指標による構造情報を導入した。最近ではその値の精度を向上させるためにキャピラリーカラムによる保持指標を適用している。ii) 二重結合の位置決定のために数種の化学的誘導体化法を開発した。中でもマイクロ部分的ジイミド還元法はミクログラムレベルで利用できる精度の高い化学反応で，多数の二重結合を有する不飽和化合物に適用できる。本法による反応液を直接GC/MS法で分析することにより，二重結合の位置だけでなくそれらの幾何配置も含めて一義的に決定できる。同氏はこの方法によってジャガイモガ，イガやコイガの性フェロモンを決定したが，現在不飽和脂肪酸をはじめ多くの不飽和天然有機化合物の構造解析に適用例が認められる。ここではGC/MSは一体となった装置として新しい機能を発揮している。

### 昆虫性フェロモンの生合成の研究

最近では、同氏は上記の確立された手法を用いて昆虫生化学の中心課題の一つである性フェロモンの生合成機構をGC/MSを用いて研究中である。生合成機構の研究では、生物検定では放出できない活性前駆体の高精度分析が必要である。マススペクトロメトリーの最も有効な特性の一つとして同位体の検出が考えられる。

- i) 同氏は安定同位体で標識した前駆体想定物質を合成し、それらの動的挙動をGC/MSで考察している。
- ii) その結果として、これまで開発してきた方法が同位体標識化合物の分析にも適用できることを認めるとともに、昆虫類に特有の生理反応もキャピラリーGC/MS法が重要な手段であることを示した。

そのほか、同氏はシロアリの道しるべフェロモンの構造決定にも本法を適用している。

以上に述べたことから、山岡亮平氏の研究は、昆虫生理活性物質を研究課題として、キャピラリーGC/MSの適用法を示すにとどまらず、その機構の拡張にも貢献し、天然有機化合物の構造決定法として全く新しい手法を提供している。現在生理活性天然物化学の研究は新しい局面を迎えているが、本研究は質量分析法の適用分野の拡大とその機能の向上に貢献し、昆虫生理生化学の新しい発展に大きく寄与すると考えられるので、日本質量分析学会奨励賞に値するものと認められた。

#### 主要文献リスト

- 1) R. Yamaoka, H. Fukami and S. Ishii. Agric. Biol. Chem., 40, 1971 (1976)  
Isolation and identification of the female sex pheromone of the potato tuberworm moth, *Phthorimaea operculella*. (Zeller)
- 2) 山岡亮平 質量分析 27, 206  
キャピラリーGC/MSのPheromone構造決定への応用
- 3) 山岡亮平 林屋慶三 応動昆 26, 125 (1982)  
カイコ雌性フェロモン分泌腺中の特異的脂肪酸(Z)-11-Hexadecenoic acidの経日変化
- 4) 山岡亮平 林屋慶三 本沢彰一 渡辺忠一 応動昆 27, 77 (1983)  
カイコ雌性フェロモン分泌腺化合物のキャピラリーGC-MSによる再検索
- 5) R. Yamaoka, Y. Taniguchi and K. Hayashiya. Experientia, 40, 80 (1984)  
Bombykol biosynthesis from deuterium labeled (Z)-11-hexadecenoic acid.
- 6) R. Yamaoka, Y. Nakayama and K. Hayashiya. Insect Biochem., 15, 73 (1985)  
The identification of bombykol linolenate in the haemolymph of the female silkworm pupa.
- 7) R. Yamaoka, Y. Shiraishi, T. Ueno Y. Kuwahala and H. Fukami. 質量分析 33, 189 (1985)  
Structure elucidation of Koiganal I and II, the sex pheromones of the webbing clothes moth, using capillary GC/MS.
- 8) R. Yamaoka, M. Tokoro and K. Hayashiya. J. Chromatogr. 399,259 (1987)  
Determination of Geometric configuration in minute amount of highly unsaturated termite trail pheromone using capillary GC-MS and GC-FT-IR