

最近のフェロモン研究と害虫防除への応用

京都大学大学院農学研究科 応用生命科学専攻

桑原保正

1. はじめに

カイコガの性フェロモン・ボンビコールが1961年にE-10,Z-12-ヘキサデカジエン-1-オール(10E,12Z-16:OHと略記)と同定されて以来, 1997年までに昆虫600余種でその性フェロモンが解明されている。専門用語・フェロモン(Pheromone)は1959年に提唱されたが, 現在, 性フェロモンは哺乳動物から微生物にまで分布し, もはや普通名詞である。

1988~1997年の研究例をまとめると, 性フェロモンは最も多く170種で, 集合フェロモン43種, 警報フェロモン8種, 足跡標識フェロモン13種, さらに産卵集合フェロモン, 幼虫産下フェロモン, 配偶行動刺激フェロモン, 産卵制御フェロモン, 縄張り標識フェロモン, 宿主標識フェロモンの報告がある。

1984年には我が国で性フェロモン剤が農薬登録され, 害虫防除への実用化が始まった。しかし近年, 予期しない抵抗性の問題も起こっている。さらに生合成研究や, 生合成の制御機構も判明しつつあり, またフェロモンの感覚生理学や分子生物学も成果を上げつつある。初期のフェロモン研究としての私の研究を含めてこれらの進展の一部を紹介したい。

2. 性フェロモンの研究法

種毎に特殊化した組織から特定の時間帯に, フェロモンは求愛姿勢(コーリング・ポジション)を通して分泌発散される。含量はカイコガの一頭あたり1 µgを最高に, 1 ngレベルまで種により異なる。初期の性フェロモン研究は, 大量の昆虫を材料としたビッグ・サイエンスであった。カイコガでは処女雌50万頭から, 私達のスジマダラメイガでは120万頭を材料とした。

1970年代初めまでは, 性フェロモンはすべて単一成分と考えられていたが, ハスモンヨトウで2成分の混合物と判明(1973年)して以来, 混合物が常識になっている。また性フェロモンは揮発性の化合物であり, 香りとして働くことが常識であるが, チャバネゴキブリの性フェロモンは典型的な不揮発性化合物であった。

常識の変化とフェロモン知見の集積により, 研究法も現在ではルーチン化した。ヘキサン等の溶媒で極短時間浸漬するか, あるい分泌腺表面を洗うなど, 中性脂肪を含まないフェロモンの抽出法が一般化した。抽出物はまずGC/EAD分析(ガスクロマトグラフ法の分離成分を連続的に供試虫の触角に導き, フェロモンによる触角の神経興奮電位を連続的に検出し, フェロモン成分のピークを特定する方法)により, フェロモン・ピークだけを検出し, さらにGC/MS分析による化学構造の推定, 続いて推定化合物を有機合成し, 野外試験あるいは風洞実験でフェロモンとしての活性成分が決定される。

3. 化学構造

分類上の科あるいは亜科毎に類似の化合物が性フェロモンとなっている。また一方で, 種固有の機能を満足させるためか, 一般的な生合成機構では説明できない化合物が散見される。鱗翅目昆虫で性フェロモンの化学構造と科名を対比すると以下ようになる(表1参照)。

1) 直鎖不飽和炭化水素(C₁₇-C₂₁)あるいはそのモノ-エポキシ化物単独, あるいはそれらの混合物(例 3Z,6Z,9Z-17:H, 6Z,9Z-3R,4S-epo-17:H); シャクガ科(13種/20種), スズメガ科(2種/3種)ほか2科, 2) メチル基の枝分かれを持つ飽和及び不飽和炭化水素(例 7-Me-17, 5,9-diMe-17-18:H,

表1 1988年から1997年の間に同定された鱗翅目昆虫の性フェロモン (代表例)

科名, 学名, 和名または英語名	化合物名	混合比
シヤクガ科 Geometridae		
<i>Abraxas grossulariata</i> L.	3Z,6Z,9Z-17:H, 6Z,9Z-cis-3,4-epo-17:H	1:3
<i>Boarmia selenaria</i> Schiff, giant looper,	6Z,9Z-3S,4R-epo-19:H, 3Z,6Z,9Z-19:H	21:1
<i>Epirrita autumnata</i> (Borkhausen)	1,3Z,6Z,9Z-21:H	
<i>Paleacrita vernata</i> Peck, spring cankerworm	3Z,6Z,9Z-20:H, 3Z,6Z,9Z-19:H, 6Z,9Z-19:H	8:2:1
<i>Tephrosia arenacearia</i> Hbn	3Z,9Z-cis-6,7-epo-17:H, 6Z,9Z-cis-3,4-epo-17:H	
<i>Nepytia freemani</i> Munroe, western false hemlock looper	3,13-diMe-17:H	
<i>Lambdina fiscellaria lugubrosa</i> , western hemlock looper	5,11-diMe-17:H, 2,5-diMe-17:H, 7-Me-17:H	
<i>Idaea aversata</i>	9Z,11Z-14:OAc, 7Z,9Z-12:OAc	10:1
<i>Idaea straminata</i>	9Z,11Z-14:OAc, 7Z,9Z-12:OAc	1:1
ヤガ科 Noctuidae		
<i>Actebia fennica</i> (Tauscher), black army cutworm	7Z-12:OAc, 11Z-14:OAc	1:20
<i>Autographa nigrisigna</i> Walker タマナギンウワバ	5Z-12:OAc, 7Z-12:OAc, 7Z-12:OH, 7Z-14:OAc	100:2:62:4
<i>Caenurgina distincta</i>	3Z,6Z,9Z-20:H, 3Z,6Z-cis-9,10-epo-20:H	8:1
<i>Heliothis assulta</i> Guenee タバコガ	9Z-16:Ald, 11Z-16:Ald	100:9.5
<i>Leucania anteoclarata</i> SM	9Z-14:OAc, 11Z-16:OAc, 11Z-16:Ald	1:10:4
<i>Oraesia excavata</i> (Butler) アカエグリバ	6Z-cis-9,10-epo-21:H, 3Z,6Z-cis-9,10-epo-21:H	86:14
<i>Spodoptera exigua</i> Hübner シロイチモジヨトウ	9Z,12E-14:OAc, 9Z-14:OH	10:1
<i>Tetanolita mynesalis</i>	3Z,6Z,9Z-21:H, 3Z,9Z-6S,7R-epo-21:H	1:1
ハマキガ科 Tortricidae		
<i>Acleris variana</i> (Fern.), eastern blackheaded budworm,	11E,13-14:Ald	
<i>Archips argyrospilus</i> (Walker), fruit-tree leafroller	11Z-14:OAc, 11E-14:OAc, 9Z-14:OAc, 12:OAc	100:64:2:1
<i>Croesia curvalana</i> Kearfott, blueberry leaf-tier moth	11E-14:Ald, 11Z-14:Ald, 11E-14:OAc, 11Z-14:OAc	90:10:8.5:1.5
<i>Cydia pomonella</i> コドリンガ	8E,10E-12:OH	
<i>Notocelia uddmanniana</i> L.	10Z,12Z-14:OAc	
<i>Pammene fasciana</i> L.	8Z-12:Ac, 8Z-12:OH	3:1
<i>Zeiraphera canadensis</i> , spruce budmoth.	E9-14:OAc	
カレハガ科 (Lasiocampidae)		
<i>Malacosoma americanum</i> (F.), eastern tent caterpillar,	5E,7Z-12:Ald, 5E,7Z-12:OH	
ドクガ科 (Lymantriidae)		
<i>Euproctis chrysorrhoea</i> (L.), browntail moth,	7Z,13Z,16Z,19Z-22:OiBu (イソ酪酸)	
<i>Euproctis pseudoconspersa</i> (STRAND) チャドクガ	10,14-diMe-15:OiBu, 14-Me-15:OiBu, 10,14-diMe-15:OnBu	10:0.6:0.6
<i>Euproctis taiwana</i> (Shiraki) タイワンキドクガ	16-Me-Z9-17:OiBu, 16-Me-17:OiBu	3:1
<i>Orgyia pseudotsugata</i> , Douglas-firtussock moth,	6Z,8E-21:11-one, 6Z-21:11-one	
クサモグリガ科 (Elachistidae)		
<i>Stenomac cecropia</i> Meyrick	9Z,11E-14:Ald, 9Z,11E,13-14:Ald, 9Z,11E-14:OAc, 9Z,11E,13-14:OAc	11:67:5.5:16.5
スカシバガ科 (Sesiidae)		
<i>Paranthrene robiniae</i> , western poplar clearwing moth.	3E,13Z-18:OH, 3Z,13Z-18:OH	4:1
スイコバネガ科 (Eriocraniidae)		
<i>Eriocrania semipurpurella</i> (Stephens) オオスイコバネ	2S,6Z-9:2-OH, 2R,6Z-9:2-OH	2:1
<i>Eriocrania cicatricella</i> (Zett.)	4Z-7:2-one, 2R-7:2-OH, 2R,4Z-7:2-OH	
カイコガ科 (Bombycidae)		
<i>Andraca bipunctata</i> Walker, tea cluster caterpillar	11E,14E-18:Ald	
キバガ科 (Gelechiidae)		
<i>Symmetrischema tangolias</i> (Gyen)	3E,7Z-14:OAc, 3E-14:OAc	2:1
ホソガ科 (Gracillariidae)		
<i>Phyllonorycter mespilella</i> (Hubner), tentiform leafminer,	4E,10E-12:OAc	

モグリチビガ科(Neptulidae) <i>Stigmella malella</i> (Stainton), banded applepigmy	2S,6E,8-9:2-OH, 2S,6Z,8-9:2OH	10:3
メイガ科(Pyralidae) <i>Crocidolomia binotalis</i> , large cabbage-heart caterpillar, 60	9Z-14:OAc, 11Z-16:OAc	1:7-1:
<i>Euzophera punicaella</i> M	9Z,12E-14:OH, 9Z,12E-14:OAc	4:1
<i>Glyphodes pyloalis</i> Walker クワノメイガ	10E,12E,14Z-16:OAc	
<i>Homoeosoma nebulellum</i> , European sunflowermoth	9Z-14:Ald, 9Z,12E-14:Ald, 11Z-16:Ald, 13Z-18:Ald	8.6:4.8:49.5:37.1
<i>Maliarpha separatella</i> , African white rice stem borer	9Z,12E-14:OH, 10E,12E-14:OH	9:1-39:1
スズメガ科(Sphingidae) <i>Deilephila elpenor</i> , elephant hawk-moth <i>Manduca sexta</i> (L.), タバコスズメガ	11E-16:Ald, 10E,12E-16:Ald 10E,12Z-16:Ald, 10E,12E,14Z-16:Ald	
ミノガ科(Psychidae) <i>Oiketiscus kirbyi</i> , bagworm,	1-Me-4:O-octanoyl, 1-Me-4:O-nonanoyl, 1-Me-4:O-decanoyl, 1-Me-5:O-decanoyl, 1-Me-4:O-dodecanoyl	
ハモグリガ科(Lyonetiidae) <i>Bucculatrix thurberiella</i> Busck, cotton leaf perforator, <i>Leucoptera malifoliella</i> Zell.	9Z-14:Nitrate, 8Z-13:Nitrate 5,9-diMe-17:H, 5,9-diMe-18:H	94:6
ホソガ科(Gracillariidae) <i>Phyllonorycter ulmifoliella</i> , tentiform leafminer moth	10Z-14:OAc	
ヒトリガ科(Arctiidae) <i>Tyria jacobaeae</i> , the arctiid	3Z,6Z-9S,10R-epo-21:H, 3Z,6Z-9S,10R-epo-20:H, 3Z,6Z,9Z-21:H	
ヒロゾコガ科(Tineidae) <i>Nemapogon granellus</i> コクガ	3Z,13Z-18:OAc	
カザリバガ科(Cosmopterigidae) <i>Limnaecia phragmitella</i> ガマトガリホソバ	11E-14:OAc, 11Z-14:OAc	19:1
ハマキモドキガ科(Glyphipterygidae)(Plutellidae) <i>Homadaula anisocentra</i> Meyrick ネムノキスガ	11E-14:OAc, 14:OAc	99:1

H: 炭化水素, OAc: 酢酸エステル, OH: アルコール, Ald: アルデヒド, OiBu: イソ酪酸エステル

5,9-diMe-18:H) ; シヤクガ科 (4種/20種) , ハモグリガ科 (2種/3種) , 3) 直鎖不飽和アルコールの酢酸エステル (例 3Z,13Z-18:OAc) ; 10科に分布, 4) 不飽和アルコール (例 9Z,12E-14:OH) ; 5科に分布, 5) 不飽和アルデヒド (例 11E,14E-18:Ald) ; スズメガ科 (3種/3種) ほか6科, 6) 不飽和ケトン (例 6Z,8E-21:11-one) ; ドクガ科 (1種/5種) , スイコバネガ科 (1種/3種) , 7) 不飽和第2級アルコール (例 2S,6Z-9:2-OH) ; スイコバネガ科 (3種/3種) , モグリチビガ科 (1種/1種) , 8) 直鎖あるいはメチル側鎖を持つ飽和及び不飽和アルコール (炭素数15-22) と直鎖あるいはメチル側鎖を持つ飽和及び不飽和酸とのエステル (例 7Z,13Z,16Z,19Z-22:O-iBu) ; ドクガ科 (4種/5種) , ミノガ科 (1種/1種) , 9) 直鎖不飽和アルコールの硝酸エステル, (例 9Z-14:Nitrate, 8Z-13:Nitrate) ; ハモグリガ科 (1種/3種)

集合フェロモンや警報フェロモン及び鱗翅目昆虫以外の種の性フェロモンとして相当数の光学活性化合物が使われている。豊富な合成例とその生物活性の結果から、性フェロモンと立体化学の様々な興味ある関係が森謙治教授 (現東大名誉教授) によって調べられ、以下の10種類に整理されている。

1) 一方の鏡像体だけが活性を示し、その対掌体がフェロモンの活性発現を阻害しない場合、2) 同、阻害する場合、3) 同、そのジアステレオマーがフェロモン活性の発現を阻害する場合、4) 一

鏡像体が天然物であるが、天然に存在しないそのジアステレオマーも同様に活性を示す、5) すべての立体異性体が生物活性を示す。6) 同じ属の別種がそれぞれ異なる対掌体をフェロモンとする、7) 生物活性の発現に両鏡像異性体が必要、8) 一鏡像体だけで天然物の活性を示すが、活性の低い対掌体を加えると活性が増強される、9) 一鏡像体は雄に活性を示すが、その対掌体は雌に活性を示す、10) メソ体だけが活性を示す。

後述のように、フェロモンを誘引剤や交信攪乱剤として利用する際、2) や10) のフェロモンの場合には、光学純度の高い合成標品が必要である。

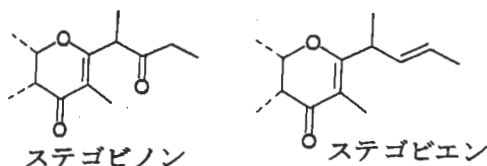
4. 性フェロモンに方言がある

外観から同種と思われる個体群であっても、性フェロモン組成の異なる例がある。ヨーロッパアワヨトウ *Ostrinia nubilalis* はその最も有名な例で、性フェロモンの主成分 (11Z-14:OAc と 11E-14:OAc) の比率がカナダ・オンタリオ産個体群は97:3であったが、ニューヨーク産個体群では4:96と全く逆であった。克明に調べるとさらに複雑に分化しており、ニューヨーク産個体群で年2化型と1化型があり、2化型ではZ主成分タイプとE主成分タイプ、後者の1化型はZ主成分型であった。最近ではタバコガ *Helicoverpa ssulta* でも指摘され、日本産タバコガでは4成分 (9Z-16:Ald, 11Z-16:Ald, 16:Ald, 9Z16:OAc) のうち、9Z-16:Aldと11Z-16:Aldの比率は100:3である。一方韓国産では20:1、タイ産では7.5:1、中国産では韓国とタイ産の中間の様々な比率 (7.5 - 20 : 1) となる。

最近、日本でチャノコカクモンハマキの交信攪乱剤が全く効かないという現象が起こっている (交信攪乱剤はチャハマキとの同時防除を狙った製剤で、成分としてチャノコカクモンハマキにフェロモン第二成分として約32%含まれる化合物だけが使われている)。しかし本来の性フェロモン組成を用いると、交信攪乱は期待通りに起こるといふ。製剤に欠陥はなく、虫に問題があると考えられるが、直接的な理由は判明していない。

5. 化学構造の改変修飾と実用化

ジンサンシバンムシという体長 2 - 3 mm の小甲虫がいる。鞘翅目シバンムシ科に属し、生葉や素麺など乾燥植物質を食害する。この虫の性フェロモンは1頭当たり100-200ngと大量に含まれ、融点 51.5-52.5°C の結晶として得られ、その平面構造を2,3-dihydro-2,3,5-trimethyl-6(1'-methyl-2'-oxobutyl)-4H-pyran-4-one と決定した。その後、ステゴピノンと命名され、また合成により絶対立体配置が2S,3R,1'R と同定され、生物活性も証明された。しかし、実用化にあたって、大問題があった。ステゴピノンの 1'R-methyl (= 7-methyl) 基が容易にケト-エノール平衡でエピ化し、そのエピ化物がフェロモンの活性発現を強力に阻害することが判明した。様々な類縁体の検討の結果、ステゴピノンの側鎖カルボニル基を除去し、代わりに炭素-炭素二重結合をつけたステゴピエンが開発された。ステゴピノンと同程度の活性を示し、フェロモン・トラップの誘引源として現在実用化されている。



6. 性フェロモンの利用法

性フェロモンの利用方法には3種類がある。1) 発生調査 2) 大量誘殺 3) 交信攪乱である。1) と2) は共に対象害虫をフェロモン・トラップに誘引して捕殺する。この時、捕殺の有無とその数を問題にするのが1) の利用であり、捕殺して次世代の発生を抑えることを目的とした利用が2) である。1) は害虫の発生そのものを問題とし、害虫の特定地域への侵入を検出するため、あるいは

害虫防除の規模と時期を決定するために行われる。従来は誘蛾灯への飛来数調査などで調べられていたが、電源のない場所でも手軽に設置でき、集計の際に虫の分類作業が不要な点では長所であるが、誘蛾灯に比べて発生初期に鋭敏で、大発生時に捕獲効率が低下する。2)の実施には効率よく捕獲できるように常にフェロモン・トラップを清潔に保つ必要があり、人手を必要とする。フェロモンとしては処女雌と同様の誘引効果を要求される。また高密度にフェロモン・トラップを設置すると、中心部で捕獲効率が下がる。雄が雌より早く成虫化し、雌の成熟を待つような生態の害虫で防除効果が上がる。3)は発生環境全体をフェロモンで覆い、雄が雌に到達できなくし、結果的に子孫を残せなくする方法である。

7. 交信攪乱剤の開発

1972年8月にマイマイガ性フェロモンのマイクロカプセル製剤による交信攪乱実験が試みられ、続いて1976年にワタアカミムシPink bollworm moth 性フェロモンの”実験的使用”が米国環境庁から許可され、フェロモンの農薬的な害虫防除剤としての使用がはじまった。

日本では1971年にはチャノコカクモンハマキの性フェロモン、1979年にチャハマキの性フェロモンが解明されたが、日本最初の交信攪乱剤は1984年にこれら2種害虫の同時防除を狙った”ハマキコン”の農薬登録に始まる。日本で1990年現在、4種の交信攪乱剤が農薬登録されている。外国を含めると10種以上の害虫で交信攪乱剤が開発されている。

信越化学・小川欽也博士の”昆虫フェロモン交信攪乱剤の害虫防除への利用”¹⁹⁾によると、交信攪乱剤の組成は4種類に分類できるという。

1)天然のフェロモン組成を利用(例 ワタアカミムシ*Pectinophora gossypiella*, 7Z,11E-16:OAcと7Z,11Z-16:OAcの混合物) 2)複数成分のうちの主成分を利用(例 モモシンクイガ*Carposina niponensis*, ケトン2成分(95対5)のうちの主成分) 3)複数成分うち、マイナー成分を利用(例 チャノコカクモンハマキの場合のハマキコン) 4)フェロモン組成に、処女雌に存在しない化合物を追加(例 ライト・ブラウン・アップル・モス, 性フェロモンは酢酸エステル混合物(95:5)であるが、さらに三番目に新しく酢酸エステルを加えて、66:5:29の交信攪乱剤が作られた)

交信攪乱剤を大量に長期間安定して野外で蒸散させるためには、様々なディスペンサーの工夫がある。日本では8の字状断面のポリエチレン・チューブ(一方にフェロモンを封入、他方には針金を通したもので、1本20cmにフェロモン30-300mgが封入されており、蒸散とともにその減少量を外から観察できる)、フェロモンを含ませた積層テープ、農薬の粉剤や粒剤と同様に、機械散布や空中散布できるようにマイクロファイバーやマイクロカプセルに製剤化されたものもある。さらに小型の瓶を使ったディスペンサーもある。最近では炭酸ガスを駆動剤に使ったコンピュータ制御のスプレーも工夫されている。一回の処理でほぼ害虫発生の全期間をカバーするよう工夫されたものが多い。

8. 実用化の実際

極度に薬剤耐性を発達させ、高知県の青葱栽培にとって難防除害虫であったシロイチモジヨトウ *Spodoptera exigua* (Huebner)の交信攪乱法による防除試験が、1987年にネギ24haを作付けした地域198haで、交信攪乱剤約5.3kg(約27g/ha)を使って実施された。前述のポリエチレン・チューブ製剤(9Z,12E-14:OAcと9Z-14:OH, 9:1の混合物80mgを封入、長さ約20cm, 2カ月有効)を使い、ネギ畑には990本/ha, その他の場所には300本/ha設置された。

処理期間中に発生ピークが2回あったが、処理区のモニター・トラップには全く成虫飛来がなく、交信攪乱法の有効性が確かめられた。念のためネギ畑での幼虫の発生と被害発生の程度が時間を追っ

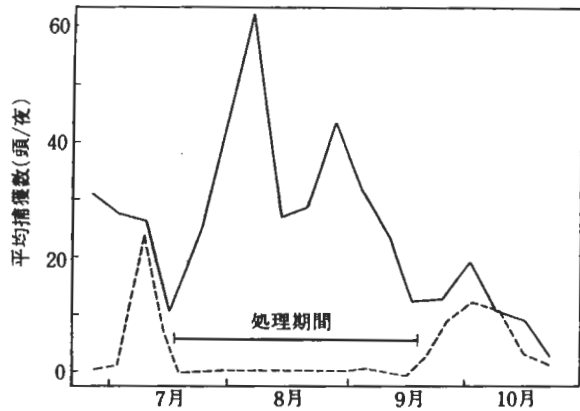


図 1a 性フェロモン剤処理区 (破線と鎖線) と無処理区 (実線) でのシロイチモジヨトウ 1, 2 齢幼虫密度の消長 (Wakakura et al, 1989 より)

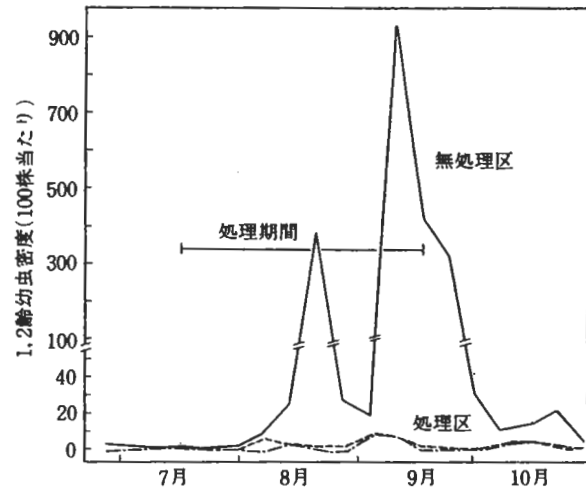


図 1b 性フェロモン剤処理区 (破線と鎖線) と無処理区 (実線) でのシロイチモジヨトウ 1, 2 齢幼虫密度の消長 (Wakakura et al, 1989 より)

て調べられたが、処理区での幼虫発生はなく、防除の有効性が立証された (図 1 参照)。現在、交信攪乱法は自然に優しい害虫防除の一つの方法として定着化しつつある。

9. 性フェロモンによる害虫防除の長所と短所

性フェロモンを交信攪乱剤として利用する場合の長所及び短所を列挙すれば、以下のようになる。

- 1) 交信攪乱剤は殺虫剤の 1 種と定義され、世界的に農薬登録が義務づけられている。しかし塩素や燐などの毒性元素は含まれておらず、人畜及び環境に無害である。
- 2) 標的以外の害虫には効果がなく、多種類の害虫が同時に発生する作物には、それぞれの害虫に見合ったフェロモン剤を用意する必要がある。しかし害虫の種類によっては、深刻な欠点とはならないことが判ってきた。アメリカのリンゴ畑で主要害虫コドリガを交信攪乱法で防除したところ、同時に発生するハダニとキジラミが見られず、防除する必要がなくなった、というものである。フェロモン処理では天敵が温存されるため、二次害虫の発生が抑えられたものと考えられている。
- 3) 性フェロモンは標的害虫の種族維持に直接かかわるため、抵抗性は発達しないと考えられてきた。しかし性フェロモンそのものに対する抵抗性の発達ではないが、ハマキコンに、前述のようにチャノコカクモンハマキで抵抗性個体群の出現が認められている。理由は判っていない (平成10年 4 月、応用動物昆虫学会大会、口頭発表)。
- 4) 製剤方法にもよるが、効果は一般的に数ヶ月間持続する。成虫の発生時期に合わせた年 1 回の施用でよい。フェロモンは当然のことであるが、成虫に効く。成虫時に後食するコガネムシ類や吸汁ヤガ類、ノミ、蚊、ハエといった衛生害虫以外は、幼虫時代が害虫世代であり、成虫による直接的な加害はない。目前の幼虫による加害を止められない点が、欠点である。
- 5) 害虫の飛翔行動範囲より十分広い、できるだけ広大な面積でのフェロモン投与が望ましい。殺虫剤散布は小面積でも可能であるが、狭い面積では隣からの飛び込みが起これり、効果が期待できない。
- 6) 殺虫剤散布は天候に左右されるが、フェロモンの設置は天候に関係ない。もっとも高温の時期や、風の強い場所では揮散速度が早く、効果が長続きしない。

10. 生合成機構と制御ペプチド

多く昆虫で生合成前駆体と推定されるラベル化合物を投与して、その生合成経路が検討された。最

も単純には、ラベル化したアセチルCoAを投与すると、ラベル化されたフェロモンが生成する。カイコガのボンピコール (10E,12Z-16:OH) では、パルミチン酸が前駆体であり、アシルCoA化後、 Δ 11不飽和化酵素 (δ 11-desaturase) による11Z-16酸-CoAの生成、続いて Δ 10,12-不飽和化反応による10E,12Z-16:酸-CoAの生成、さらに還元されボンピコール (10E,12Z-16:OH) が完成する。

分泌腺のミクロソーム分画に見つかる様々の不飽和化酵素により直鎖飽和脂肪酸の決まった位置と幾何構造の二重結合が導入される。さらに β 酸化による炭素鎖の短縮が組合わさり、アルコールへの還元、アルデヒドに酸化あるいは酢酸エステルに誘導される。多くの昆虫にみられる酢酸エステルへは acetyl-CoAが触媒するfatty alcohol acetyltransferaseの関与が知られている。フェロモンが炭化水素やエポキシ化合物の場合には、リノール酸及びリノレイン酸に対するacetyl CoAを介した炭素鎖の伸

表2 性フェロモンの生合成に関与する酵素反応

昆虫	フェロモン	関与する酵素	基質	文献
ハマキガの一種				
<i>Ctenopseustis herana</i>	5Z-14:OAc	Δ -5-不飽和化	14:Acid	Foster & Roelofs, 1996
codling moth	8E,10E-12-OH	β -酸化, Δ -E9-不飽和化	16:Acid	Lofstedt & Bengtsson, 1988
<i>Cydia pomonella</i>				
ハマキガの一種	8Z-14:OAc	Δ -10-不飽和化, β -酸化	16:Acid	Foster & Roelofs, 1988
<i>Planotortrix excessana</i>	10Z-14:OAc	Δ -10-不飽和化	14:Acid	
ワタアカミムシ	7Z,11Z-16:OAc	Δ -11-不飽和化, β -酸化	9Z-18:Acid	Foster & Roelofs, 1988
<i>Pectinophora gossypiella</i>	7Z,11E-16:OAc			
lightbrown apple moth	11E-14:OAc	Δ -11-不飽和化	14:Acid	
<i>Epiphyas postvittana</i>	9E,11E-14:OAc	Δ -11-不飽和化 x 2, β -酸化	16:Acid	Foster & Roelofs, 1990
カブラヤガ	5Z-10:OAc	Δ -11-不飽和化, β -酸化	16:Acid	Lofstedt et al, 1986
turnip moth	7Z-12:OAc 9Z-14:OAc			
redbanded leafroller	11E-11:OAc	Δ -11-不飽和化	14:Acid	Foster & Roelofs, 1987
<i>Argyrotaenia velutinana</i>				
<i>Cadra cautella</i>	9Z,12E-14:OAc	Δ -11-不飽和化, β -酸化, Δ -E12-不飽和化	16:Acid	Jurenka,1997
& <i>Spodoptera exigua</i>				
processionary moth	<i>Thaumetopoea pityocampa</i> 13Z,11-yne-16:OAc	Δ -13-不飽和化, Δ -11-不飽和化 x 2	16:Acid	Arsequell et al, 1990
<i>Spodoptera littoralis</i>	9Z,11E-14:OAc	β -酸化, Δ -11-不飽和化, Δ -9-不飽和化	16:Acid	Martinez et al 1990
ヒトリガ2種				
<i>Estigmene acrea</i>	3Z,6Z-cis-9,10-epo-22:H			
<i>Phragmatobia fuliginosa</i>		炭素鎖伸長(18 \rightarrow 22), 脱炭酸, エポキシ化 還元	9Z,12Z,15Z-18:Acid	Rules & Roelofs, 1981
<i>Estigmene acrea</i>	9Z,12Z-18:Ald 9Z,12Z,15Z-18:Ald		9Z,12Z-18:Acid 9Z,12Z,15Z-18:Acid	
イエバエ	Z9-23: H	炭素鎖伸長(18 \rightarrow 24), 脱炭酸	9Z-18:Acid	Vaz et al, 1989
<i>Musca domestica</i>				

長, 脱炭酸反応による炭化水素の生成, 続くエポキシ化反応で, その生合成機構が説明できる (表2参照)。しかしこれら不飽和化, 還元, 酸化, エステル化, 脱炭酸, エポキシ化などの至適PH, 阻害剤, 補酵素などの部分的な知見はあるが, 関与する酵素が完全に判っている訳ではない。

鱗翅目昆虫ではコーリング時間帯だけに性フェロモンが分泌腺に蓄積し, 発散される。含量は日周的な変動を示す。この生合成を制御するホルモンが性フェロモン生合成活性化神経ペプチド

(Pheromone biosynthesis activating neuropeptide の頭文字からPBAN (ピーバンと発音) と命名された) であり, タバコガ頭部の食道下神経節抽出物中に見つけられた。現在, 3種の昆虫から4種類判って

LSEDM PATPA DQEMY QPDPE EMESR TRYFS PRL(NH ₂)	カイコガ <i>Bombyx mori</i>
R-----	Bom-PBAN-1
-----	Bom-PBAN-2
--D--	タバコガの1種
----- RQ--- QID-- -K-----	<i>Helicoverpa zea</i>
-----	Hez-PBAN
-AD-- --M- ---V- R-E-- QID-- NK-----	マイマイガ
-----	<i>Lymantria dispar</i>
-----	Lyd-PBAN

図2 同定されている3種昆虫4種PBANのアミノ酸配列
枠内は活性発現に必須のアミノ酸配列

いる(図2)。アミノ酸残基33-34から構成され、活性発現にはc末6アミノ酸残基(Tyr-Phe-Ser-Pro-Arg-Leu-NH₂)部分が必要とされている。多くの昆虫でその作用点や作用機構が調べられている。

11. フェロモン結合タンパク質

性フェロモンは触角表面の、スペシャリストと呼ばれる長さ約0.1mmの毛状感覚子sensilla tricoideaで感じられる。メスの触角には分布しない。フェロモン分子はこの感覚子表面にある数千個の穴(直径10-15nm)を通して内部に入り、高濃度に存在するフェロモン結合蛋白質(PBP, 分子量20kDa以下の可溶性蛋白質)と結合する。この蛋白質は疎水性の性フェロモンを樹状突起膜表面の特定レセプター蛋白へ移送する機能を担っている。さらにシグナル伝達後には、フェロモンの分解除去に貢献しているらしい。

Apol-1	10	20	30	40	50	60	70
SPEIMKNLSN	NFGKAMDQCK	DELSLPDSVV	ADLYNFWKDD	YVMTDRLAGC	AINCLATKLD	VVDPDGNLHH	
Aper-1							
---I---O	--C-----	Q--NI---I	-----	-----	-----	-----	-----
---V---CM	-Y-----	Q--N---I	-----	-----	-----	-----	I-----
Aper-2				EG	EVSN-DT	--I--SK	Msex-1
		フェロモン結合蛋白質		DG	VMKD-QT	--LI-M-M	Ldis-2
				EG	EF-N-HT	--SI--SS	Hvir-1
				EG	EF-N-QF	--LI--SS	Aseg-1
香り結合蛋白質	グループ1			E-	FKFEH-EL	--LQ-MSRH	GOBP-1
				E-	FKFEH-EL	--Q-MSRH	Hvir-11
香り結合蛋白質	グループ2			E-	FDVVH-EL	--I-MSN-	Aper-10
				E-	FEVVH-EL	--I-MSN-	Hvir-10
				E-	FEVVH-EL	--I-MSNE	GOBP-2
Apol-1	80	90	100	110	120	130	140
GNAKDFAMKH	GADETMAQQL	VDIIHGCEKS	APPNDDKCMK	TIDVAMCFKK	EIHKLNWVFN	MDLVIGEVLVLA	EV
Aper-1							
---E---	---AS---	-----	-----	-----	-----	-----D	---V-L---
---E---	---DG--HE-	-----	S-----	I--M-I-----	-----	-----	---V-----
Aper-2							

図3 同定されている2種昆虫3種フェロモン結合蛋白質(Pheromone Binding Protein)の全アミノ酸配列と、その他4種PBP及び香り結合蛋白質5種(General Odour Binding Protein)の香り結合部位。
枠内は保存されているアミノ酸領域を示す。(Prestwich, 1996より改写)

Aper-1,2 & 10: ヤママユガの1種 *Antheraea pernyi* 由来, Apol-3: ヤママユガの1種 *Antheraea polyphemus* 由来, Ldis-2: マイマイガ *Lymantria dispar* 由来, Hvir-1, 11: ヤガ科の1種 *Heliothis virescens* 由来, Aseg-1: カブラヤガ *Agrotis segetum* 由来, Msex-1, GOBP-1&2: タバコスズメガ *Manduca sexta* 由来

1996年現在、PBP 7種の完全なアミノ酸配列が蛾6種 (*Antheraea polyphemus*, *Antheraea pernyi*, *Heliothis virescens*, *Agrotis segetum*, *Lymantria dispar*, *Manduca sexta*) で知られている。一方フェロモン以外の香りはジェネラリストといわれる鐘状感覚子 *sensilla basiconica* で受容され、関与する結合蛋白質 (GOBP) 5種が3種の昆虫で解明されており、分子内ジスルフィド結合に関与するシステイン残基6個を含む保存領域が両蛋白質に共通する (図3参照)。

フェロモンはPBPと結合して樹状突起膜表面に存在するレセプター蛋白に移送されると、特定の phospholipase Cを活性化し、細胞内ヘイノシトール-,1,4,5-triphosphate (IP3)が放出され、その結果IP3依存性イオン・チャンネルが開き、その膜電位変化が神経伝達される。レセプター蛋白には樹状突起膜を7回貫通する部分構造がある。BPBはフェロモン分子を認識できず、その認識にはフェロモン、PBP及びレセプターが必要で、フェロモンを保持したPBPがレセプターに結合する際に、立体的な変化を伴うことで、認識機構が成立していると考えられている。

終わりに

性フェロモン研究は縷々述べてきたように、生理活性天然物化学から応用昆虫学、生合成及びその制御機構の解明である生化学、さらにフェロモン受容から信号伝達の機構を探る分子生物学へと活発に研究が進められてきた。匂いの認識機構の研究は現在最も活発に進められている分野である。一方天然物化学としては、数百頭から数千頭の方法で効率的に研究が進められ、初期のようなビッグ・サイエンスではなくなった。しかし最近見つかったハマキコンに対する抵抗性発現の原因究明は急務であり、今後有機化学的な側面からのお手伝いができるものと考えている。