4 種のカイガラムシから単離したオクタデセン酸とオクタデカジエン酸の化学構造¹

橋本 皓・吉田弘美・向井克憲

大阪府立大学農学部農芸化学科

(1968年12月20日受領)

カイガラムシの脂肪酸構成は、ガスクロマトグラフィーの適用などにより、次第に明らかにされつつあるが、不飽和脂肪酸の化学構造は未詳のことが多い。筆者らは先にツノロウムシのオクタデセン酸とオクタデカジエン酸の構造を決定した(橋本ら, 1967)。今回は下記 4 種カイガラムシに存在するオクタデセン酸とオクタデカジエン酸の構造を検討したのでその結果を報告する。

この研究を行なうに当り、有益なご助言をいただいた京都府立大学野田万次郎教授、カイガラムシの同定をして下さった北海道大学農学部高木貞夫博士に厚くお礼申し上げます。

材料および方法

供試カイガラムシはつぎの 4 種である。ルビーロウムシ *Ceroplastes rubens* MASKELL, カメノコロウムシ *Ceroplastes japonicus* GREEN, イボタロウムシ *Ericerus pela* CHAVANES, イセリヤカイガラムシ *Icerya purchasi* MASKELL。これらはいずれも雌成虫を 1967 年、堺市において採集した。ただしイボタロウムシは、雄幼虫、雄成虫も採集した。そしてこれらから調製した脂質は、雌成虫の脂質と合一し、雌雄を区別することなく分析に供した。

供試虫からの脂質の分離、不飽和脂肪酸の分析方法の詳細は、既報(橋本ら, 1967; 橋本・向井, 1967) のようであるが、概要はつぎのとおりである。供試虫から抽出調製した脂質は、メタノール性水酸化カリウムでケン化後、脂肪酸メチルエステルを調製した。メチルエステルはついで尿素付加分別を行ない、その非付加部に不飽和脂肪酸を比較的多く含む画分を得た。これよりオクタデセン酸とオクタデカジエン酸の単離は、硝酸銀含浸シリカゲル薄層クロマトグラフィーのくりかえしにより行なった。単離された酸の構造はガスクロマトグラフ分析、吸収スペクトルの測定、KMnO₄-HIO₄ 酸分解法による分解生成物の同定などにより検討した。

結果および考察

それぞれのカイガラムシからメチルエステルとして単離したオクタデセン酸とオクタデカジエン酸は、第 1 表に示すように、96%以上の純度であった。各収量は 30~50mg であった。まず二重結合の位置を知るために、オクタデセン酸の KMnO₄-HIO₄ 酸化分解を行ない、分解産物として第 2 表に示す結果を得た。すなわち各供試種からはいずれも主成分として、ベラルゴン酸とアゼライン酸が得られた。ベラルゴン酸は全モノエン酸の 91~95%を占めた。アゼライン酸も全二塩基酸の 91~95%を占めた。以上のことから、4 種のカイガラムシに存在するオクタデセン酸はすべて 9 位に二重結合をもつことが明白である。

第 1 表 分離したモノエン酸とジエン酸分画の脂肪酸組成

脂 肪 酸	ルビーロウムシ	カメノコロウムシ	イセリヤカイガラムシ	イボタロウムシ
モノエン酸	%	%	%	%
10:0	1.0	0.5		
12:0	0.8	0.3		
14:0		0.4		
14:1			0.3	0.2
16:1	0.2	1.2	1.4	1.5
18:0	0.9		0.7	0.5
18:1	96.8	96.6	96.1	97.6
18:2	0.3	1.0	1.5	0.2
ジエン酸				
14:0		0.4		
14:1	0.2	0.6	0.8	0.5
16:1	1.0	0.3	0.6	0.6
18:1	1.2	0.5	0.5	0.4
18:2	97.6	98.2	98.1	98.5

第 2 表 オクタデセン酸の KMnO₄-HIO₄ 酸化分解生成物の組成

成 分	ルビーロウムシ	カメノコロウムシ	イセリヤカイガラムシ	イボタロウムシ
一塩基酸	%	%	%	%
C ₅	tracc	trace	trace	trace
C ₆	trace	trace	0.6	0.9
C ₇	2.8	2.8	4.0	0.6
C ₈	6.1	6.1	2.8	3.8
C ₉	91.1	91.1	92.6	94.7
二塩基酸				
C ₇	1.4	trace	0.8	0.3
C ₈	3.6	8.7	5.5	5.2
C ₉	95.2	91.2	93.7	94.5
C ₁₀	0.8	0.1	trace	trace

1 Isolation and structure of the octadecenoic acid and octadecadienoic acid from four species of scale insects. By Akira HASHIMOTO, Hiromi YOSHIDA and Katsunori MUKAI (Department of Agricultural Chemistry, College of Agriculture, University of Osaka Prefecture, Sakai-shi, Osaka)
日本応用動物昆虫学会誌(応動昆)第13巻第1号: 40~41 (1969)

第3表 オクタデカジエン酸の $\text{KMnO}_4\text{-HIO}_4$ 酸化分解生成物の組成

成 分	ルビーロウ ムシ	カメノコロ ウムシ	イセリヤカ イガラムシ	イボタロウ ムシ
一塩基酸	%	%	%	%
C ₅	1.2	3.4	2.6	5.2
C ₆	92.3	93.6	90.2	91.0
C ₇	trace	1.2	3.8	2.0
C ₈	0.5	1.6	1.2	0.6
C ₉	5.2	0.2	2.2	1.2
二塩基酸				
C ₇	0.5	2.1	1.2	1.8
C ₈	3.4	5.7	4.1	3.6
C ₉	96.1	92.2	94.7	94.4
C ₁₀	trace	trace	trace	0.2

次にオクタデカジエン酸の酸化分解を行ない、分解産物として第3表に示す結果を得た。モノエン酸においては、いずれの供試種でもカブロン酸が主で90~94%を占めた。また二塩基酸では、アゼライン酸が主で92~96%を占めた。以上のことから、このジエン酸は、二重結合が9位と12位にあたる構造:

と、もう1つは3位と12位に二重結合のある構造:

が考えられる。この2つのいずれであるかを決定するために、単離した各供試種のオクタデセン酸をアルカリ異性化し、その紫

外部吸収スペクトルを測定した。その結果はすべて230m μ に極大吸収が得られた。もし3位に二重結合を有するならば、カルボニル基との共役により、260m μ に極大吸収を示すはずであるが、それは認められなかった。よってこのジエン酸は2つの二重結合にはさまれたメチレン基の存在する構造式を与えなければならない。すなわち9位と12位に二重結合が存在することになる。次にシス、トランス配置を決定するために、各供試種のオクタデセン酸、オクタデカジエン酸の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果トランスにもとづく吸収(960cm⁻¹, 1300cm⁻¹)は全く認められなかった。よってすべてシス構造といえる。

以上の成績を総括して、4種カイガラムシから単離したオクタデセン酸とオクタデカジエン酸の構造は、すべてcis-9-Octadecenoic acid および cis-9, cis-12-octadecadienoic acid と決定された。この構造の不飽和脂肪酸は一般名をそれぞれオレイン酸およびリノール酸といい、天然動植物油脂に広く分布しており、おそらく他の多くのカイガラムシにも共通に存在する主要な不飽和脂肪酸と考えられる。

引用文献

- 橋本 皓・増井武次・向井克憲(1967) カイガラムシの脂質に関する研究(第7報). 農化 41: 290~293.
橋本 皓・向井克憲(1967) カイガラムシの脂質に関する研究(第10報). 農化 41: 506~511.