[農化 第 39 卷, 第 2 号, p.77~81, 1965]

カイガラムシの脂質に関する研究 (第1報)*

イセリヤカイガラムシの高級アルコールについて

向井克憲, 橋本 皓, 辻本恵洋 (大阪府立大学農学部農芸化学教室)

昭和 39 年 9 月 29 日 受 理

緒 言

外地からわが国へ侵入してきて土着したカイガラムシは約 10 種といわれている⁽¹⁾。これらカイガラムシ類は、ミカン類など農作物の大害虫として有名である。それらのなかで、カタカイガラムシ科、ワタフキカイガラムシ科などに属するものには、その虫体に比し極めて多量のロウ質物を分泌するものがある。このロウ質物のために殺虫剤散布などの撲滅作業上種々難点があり、この虫の完全駆除対策は、今日における都市緑化の面にもゆゆしい問題をなげかけている。

日本産カイガラムシの化学的研究は 1932~8 年、河野⁽²⁾により行なわれたが、その後カイガラムシの脂質に関する報告は見当たらない。著者らは脂質成分の化学的研究をさらにすすめようと思う。特に多量分泌されるロウ質物の生合成機構およびその成分の生化学的役割に興味を抱き本研究に着手した。本報においては、まずその一成分である高級アルコールを、イセリヤカイガラムシについて検索したのでその結果をここに報告する。

実 験 方 法

1. イセリヤカイガラムシ

イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi* Maskell)⁽³⁾ はワタフキカイガラムシ科に属し、雄は体長約 2.7 mm, 雌の成虫は体長 5 mm, 幅 3 mm 内外、楕円形、暗橙黄色で背面はいちじるしく隆起した黄白色のロウ質物で厚く覆われている。著者らは 1963 年 5 月、本学部構内および堺市公園の樹木トベラに寄生しているものを採集し

実験に用いた。第 1 図はトベラに群棲しているイセリヤカイガラムシである。

2. 高級アルコールの分離方法

著者らの試みた供試虫からの高級アルコールの分離は、従来⁽¹¹⁾の蒸留および再結晶法に尿素付加法、薄層およびガスクロマトグラフ法などを併用した方法で

第 1 図 トベラに群棲しているイセリヤカイガラムシ

第 2 図 高級アルコールの分離過程

* Studies on the Lipids of Coccids. Part I. Higher Alcohols of *Icerya purchasi* Mask. By Katsunori MUKAI, Akira HASHIMOTO and Yoshihiro TSUJIMOTO (University of Osaka Prefecture College of Agriculture, Taisen-cho, Sakai city, Osaka)

第 1 表 供試脂質の性状

外 観 (常 温)	酸 価	ケン化価	ヨウ素価 (Wijs)	アセチ ル価	不ケン化物 含有率(%)
黄褐色の 固 体 状	56.9	172.3	60.0	115.4	20.1

ある。第 2 図はその分離過程を示したものである。なお溶媒留去や濃縮のような操作は、可及的に窒素気流中、減圧下で行なった。

(a) 脂質の抽出および不ケン化物の分離：採集 2 ～3 時間後の供試虫 120 g に 40 g の無水硫酸ナトリウムを加えて乳鉢中で摩砕した。そして大型ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムで 40 時間連続抽出を行なった。溶媒を留去して第 1 表に示す性状の脂質 26 g を得た。これを常法によりケン化処理してエーテル抽出を行ない、黄褐色固体状の不ケン化物 5.8 g を得た。

(b) 尿素付加処理：不ケン化物 5 g にベンゼン 50 ml とメタノール 100 ml, 尿素 30 g を加えて湯浴上 15 分加熱還流する。次に湯浴をとりはずして、マグネチックスターラーを用い 2 時間かきまぜた。次第に結晶が析出したが、フラスコは密栓して冷蔵庫内 (0～5°) に 1 夜静置した。こうして生じた析出物は吸引濾別し、ベンゼンで 3 回洗い、白色の尿素付加体を得た。濾液部は十分水洗し無水硫酸ナトリウムで脱水後ベンゼンを留去し、黄褐色粘稠物 0.38 g を得た。これを尿素非付加体とした。付加体、非付加体についての以後の操作は実験結果の項において述べる。

3. 薄層クロマトグラフィー (TLC)

既報^(4,5)に準じて行なった。装置は東洋科学産業製を用い、メルク社製のシリカゲル G を吸着剤として、プレート (20×20 cm) に 250 μ の厚さに展着させた。110° で 30 分活性化し、使用時まで乾燥剤を入れた容器中に保存した。展開溶媒は *n*-ヘキサン-エチルエーテル (7:3 v/v) を用い室温で約 15 分 10 cm 展開した。顯色は 50% 硫酸水溶液を噴霧した後、加熱炭化させる方法、あるいは 0.04% フルオレッセンナトリウム水溶液を噴霧してスポットの位置を確認した。なお高級アルコールを分取するときは、吸着剤の厚さは 1 mm のプレートを使用した。

4. ガスクロマトグラフィー (GLC)

装置は柳本製ガスクロマトグラフ GCG 2 型を使用した。運転条件はつぎのとおりである。充填剤は日本クロマト工業製の Diasolid S を担体とし、polydiethylene

glycol succinate を 10% 含浸したものである。カラムは内径 6 mm, 長さ 1 m で、試料室温度は 300°, カラム温度は 220°, キャリヤーガスはヘリウム, その出口の流速は 20 ml/min., bridge current は 170 mA, recorder sens 2 mV, チャート速度は 5 mm/分 であった。各成分ピークは標準飽和高级アルコールのアセテート (C₁₂～C₂₂ 偶数炭素) を対照としてその相対保持容量の対数と炭素数との直線関係⁽⁶⁾を用いて同定した。

5. 性状測定など

脂質の性状測定は常法⁽⁷⁾によったが、ヨウ素価はセミクロ法⁽⁸⁾で測定した。アルコールのアセチル化は Farquhar の方法⁽⁹⁾により行ないアセテートを調製した。また酢酸中で無水クロム酸により酸化を行い脂肪酸を調製した。結晶の融点の測定は、柳本微量融点測定装置 MP-S 2 型により行なった。赤外線吸収スペクトルは日立製回折格子型赤外分光光度計により KBr 錠剤法で測定、分子量の測定は Rast 法で行なった。

実験結果および考察

1. C₂₇ アルコールの分離

前述の尿素付加体に水 200 ml を加え、加熱分解を行ない、温ベンゼンで徹底的に抽出した。ベンゼン溶液は水洗、無水硫酸ナトリウムで脱水、濾過した。濾別された硫酸ナトリウムは乾燥ベンゼンで 2 回洗い、その洗液は先の濾液に合一した。ベンゼンを留去して白色固体 3.4 g を得た。これを再び温ベンゼン 50 ml に溶解し、そのまま室温下で放置すると白色の結晶が析出された。濾別してアセトンで再結晶を行ない m. p. 81.0～81.5° の結晶 I を 0.4 g 得た。その性状は第 2 表に示すとおりで、小山⁽¹⁰⁾, 河野⁽¹¹⁾ らが既載のイボタセリルアルコール

第 2 表 結晶 I (イボタセリルアルコール) の性状

	測定値など	文献値など ^(10,11)
1. 融 点 (°C)	80.0～80.5	80.5
2. アセチル化物の融点 (°C)	63.5～64.5	64.0～65.0
3. 酸化物 (イボタセロチン酸) の融点 (°C)	81.5～82.0	{ 82.0～82.5 81.5～82.0
4. 分 子 量	394	C ₂₇ H ₅₆ O としての計算値 396.6
5. 元素分析値 (%)	C 82.03 H 14.25	C ₂₇ H ₅₆ O としての計算値 C 81.73 H 14.24
6. IR スペクトル (-OH band)	3300, 1060 1070, 1110 cm ⁻¹	} に極大吸収を示した
7. パナジウムオキシ ン塩反応	陽 性

第3図 ベンゼン可溶分の薄層クロマトグラム

1: 標品 (ステアリルアルコール, エイコサノール, ドコサノール, 流動パラフィン)
2: 試料

0.85の物質は同時に展開した流動パラフィンの R_F 値に一致するので炭化水素であると思われる。0.26の物質は、明らかにバナジウムオキシ塩反応⁽¹³⁾が陽性であり、アルコールである。同時に展開したステアリルアルコールや、ドコサノールもこの R_F 値を示した。よってベンゼン可溶分について薄層の厚さ1mmのプレートを用いてTLCを行ない、 R_F 値0.26の物質を分取した。こうして得たアルコール分画は少量の温アセトンに溶解して室温で放冷すれば白色結晶を析出した。濾別してアセトンで再結晶をくりかえし、結晶Ⅱを0.3g得た。アセトン可溶分は冷蔵庫内に1夜放置すると白色結晶が析出したので濾別し、90%エタノールで再結晶をくりかえして結晶Ⅲを0.2g得た。結晶ⅡとⅢの性状は、それぞれ第3、

ルに一致した。

2. C_{26} と C_{24}

アルコールの分離

第2図の分離工程8 (ベンゼン可溶分) について、TLCを行なった結果は第3図に示すとおりである。

すなわち、 R_F 値が0.0, 0.26, 0.74, 0.85の4成分に分離することができた。原点にとどまる物質と、0.74の物質は不明である。

第4表 結晶Ⅲ(テトラコサノール)の性状

	測定値など	文献値など ⁽¹²⁾
1. 融点 (°C)	75.0~76.0	74~75, 76.1
2. アセチル化物の融点 (°C)	55.5~56.0	56~57, 57
3. 酸化物 (リグノセリン酸) の融点 (°C)	83.0~84.0	84.1
4. 分子量	357	$C_{24}H_{50}O$ としての計算値 354.66
5. 元素分析値 (%)	C 80.88 H 14.19	$C_{24}H_{50}O$ としての計算値 C 81.27 H 14.21
6. IR スペクトル (-OH band)	3300, 1060 1070, 1110 cm^{-1}	に極大吸収を示した
7. バナジウムオキシ塩反応	陽性	

4表に示すとおりである。これらの諸成績からヘキサコサノールおよびテトラコサノールとして同定した。

以上、河野がすでに結晶として分離した C_{27} , C_{26} , C_{24} の各アルコールを著者らも再確認することができた。河野はさらに上記各アルコールの再結晶母液について減圧分留を行ない、その結果、 C_{18} , C_{16} , C_{14} に相当するアルコールを認めているが精査するには至らなかった。そこでこの点を検討した結果 C_{14} は検出できなかったが、新たに C_{22} , C_{20} のアルコールの存在することを知った。

3. C_{22} , C_{20} , C_{18} , C_{16} アルコールの分離検出

先のテトラコサノールの分離を行なったさいの母液、すなわち冷アセトン可溶分について、溶媒を留去すれば白色結晶が得られ、その融点は72.6~75.9°を示した。アセチル化を行ない、TLCで検した結果は第4図のと

第4図 アセチル化物の薄層クロマトグラム

1: 標品 (ステアリルアルコール, ステアリルアルコールのアセチート)
2: 試料

第3表 結晶Ⅱ(ヘキサコサノール)の性状

	測定値など	文献値など ⁽¹²⁾
1. 融点 (°C)	79.0~79.7	79, 77~78.5
2. アセチル化物の融点 (°C)	60.6~61.8	60.0~60.1
3. 酸化物 (セロチン酸) の融点 (°C)	82.5~83.5	83~84 82~82.5
4. 分子量	380	$C_{26}H_{54}O$ としての計算値 382.71
5. 元素分析値 (%)	C 81.66 H 14.33	$C_{26}H_{54}O$ としての計算値 C 81.60 H 14.22
6. IR スペクトル (-OH band)	3300, 1060 1070, 1110 cm^{-1}	に極大吸収を示した
7. バナジウムオキシ塩反応	陽性

第5図 アセチル化物のガスクロマトグラム

りである。このスポットの R_F 値は標品のステアリルアルコール、エイコサノール、ドコサノールの各アセテートの混合物の R_F 値に一致した。第5図はアセチル化物のガスクロマトグラムである。C₂₂, C₂₀, C₁₈, C₁₆ の各アルコールを分離検出することができた。

以上のように、分離過程に TLC と GLC を併用して、比較的少量の脂質から第5図の4種と前記の C₂₇, C₂₆, C₂₄ の3種を分離検出することができた。このように既報で著者ら⁽⁵⁾が報告した TLC による不ケン化物からの高級アルコールの分画法は、カイガラムシのような虫体の小さいものを採集し、それを分析していく上において、はなはだ有用と思われる。一方、高級アルコールの GLC 分析に関し、C₂₄ 以上についての報告は目下のところ見当らない。他のカイガラムシに比べて多種の高級アルコール成分を含む⁽¹⁴⁾ イセリヤカイガラムシのアルコール組成は、今回の実験では求めることができなかった。これについては今後、C₂₇, C₂₆ 等の GLC による分離条件を十分検討の上、別の機会に報告したいと考えている。

4. 尿素非付加体について

第2図の分離過程5の尿素非付加体は黄褐色粘稠物で、ヨウ素価は 203.8 を示した。Liebermann-Storch 反応⁽¹⁵⁾は濃青紫色を呈し、顕著に陽性であった。しかし Liebermann-Burchard 反応は陰性であり、またジギトニンによる沈殿物は生成されなかった。したがってステリンの存在は認められず樹脂成分が存在するものといえる。TLC の結果は第6図に示すとおりであった。50% 硫酸を噴霧して加熱し、炭化顕色させるときの観察からおそらく R_F 値 0.0~0.2 に位置する物質が樹脂成分と思われる。一方 R_F 値 0.26 に位置するスポットは、同じく硫酸噴霧後加熱すれば、同時に展開した標品のステアリルアルコールよりもすみやかに炭化顕色した。よって上記のヨウ素価からしておそらく不飽和高级アルコー

第6図 黄褐色粘稠物の薄層クロマトグラム

1: 標品 (ステアリルアルコール, 流動パラフィン)
2: 試料

ルの存在も予想される。しかし TLC により分取したアルコール分画は、試料として僅少のため今回は精査するに至らなかった。

要 約

イセリヤカイガラムシ脂質の高級アルコールについて検索した。すなわち、その脂質のクロロホルム可溶画分をケン化後尿素付加体をつくり、これを熱水分解後、ベンゼン、アセトンおよび 90% エタノールなどによる溶剤分別結晶法および薄層クロマトグラフィーによって、C₂₇, C₂₆ および C₂₄ アルコールをそれぞれ結晶として得た。また薄層およびガスクロマトグラフィーの併用によって結晶母液中より低級な C₂₂, C₂₀, C₁₈, C₁₆ などのアルコールが存在することを見出した。

本研究を行うに当り、イセリヤカイガラムシの同定をしていただいた本学部農業昆虫学教室六浦 晃博士、またドコサノールをご提供くださった資源技術試験所鈴木 正臣博士に深く感謝いたします。なお本報告は昭和 39 年 4 月 25 日、日本農芸化学会関西支部例会において発表した。

- (1) 宮下和喜：自然, 18, 106 (1963).
- (2) 河野通男：本誌, 8, 1150 (1932); 本誌, 15, 177 (1938).
- (3) 石原 保：系統農業昆虫学, 養賢堂, p. 159 (1963).
- (4) H. K. Mangold: J. Am. Oil Chemists' Soc., 38, 708 (1961).
- (5) 橋本 皓, 向井克憲：油化学, 12, 613 (1963).
- (6) 森 幹男, 岩切泰子, 小沢昭夫, 柴田繁子:

- 日水産, **30**, 161 (1964).
- (7) 油脂分析試験法, 理化学院 (1956).
- (8) R. P. A. Sims, B. Stone : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 287 (1956).
- (9) J. W. Farquhar : *J. Lipid Research*, **3**, 21 (1962).
- (10) 小山亮清 : 日化, **54**, 348 (1934).
- (11) 河野通男 : 本誌, **11**, 647 (1935).
- (12) Arbin H. Warth : "The Chemistry and Technology of Waxes", p. 21 (1960).
- (13) F. Feigl : "Spot Test's in Organic Analysis", p. 184 (1960).
- (14) 河野通男 : 本誌, **14**, 626 (1938).
- (15) 上野誠一, 岡村善策 : 油脂実験法, p. 251 (1950).
-