Dalbergia latifolia 心材の生物活性抽出成分^{*1}関根伸浩^{*2}, 芦谷竜矢^{*3}, 村山哲也^{*3}, 荻山紘一^{*3}, 高橋孝悦^{*3}The Bioactive Extracts of Heartwood of *Dalbergia latifolia*^{*1}Nobuhiro SEKINE^{*2}, Tatsuya ASHITANI^{*3}, Tetsuya MURAYAMA^{*3},
Koichi OGIYAMA^{*3} and Koetsu TAKAHASHI^{*3}

The heartwood of *Dalbergia latifolia* was extracted successively with *n*-hexane, EtOAc and MeOH solvent. The extracts were then examined for the bioactivity against termites and various fungi, including non-wood decay fungi. The quantity and quality of bioactive components of the extracts were also analyzed. The *n*-hexane extract was proved to be the most active fraction against termites (mortality and antifeedant) and wood decay fungi. As the main compounds of the extract, latifolin, dalbergiphenol and 4-methoxydalbergione were isolated and identified as the bioactive components, and they all belonged to the neoflavanoids. Of the three isolated compounds, the relative content level of latifolin was the highest, followed by 4-methoxydalbergione, and dalbergiphenol, respectively. With regard to bioactivity, latifolin showed relatively high termiticidal, termite-antifeedant and antifungal activity against Kawaratake (*Trametes versicolor*). Dalbergiphenol exhibited moderate termite-antifeedant activity and relatively high antifungal activity against Oouzuratake (*Fomitopsis palustris*), *Rhizopus oryzae* and *Cladosporium cladosporioides*. 4-Methoxydalbergione showed moderately termite-antifeedant activity and antifungal activity against Kawaratake. By comparing the structure of these compounds, the specific performance in bioactivity corresponded to the existence of hydroxyl in the ortho position in B ring and to the quinonoid structure in A ring. Thus, it was suggested that the major defensive actions against various organisms in *D. latifolia* was partly due to variation of the heartwood extracts and the changing partial structure of neoflavanoids.

Keywords : *Dalbergia latifolia*, heartwood, neoflavanoid, antitermite activity, antifungal activity.

D. latifolia 心材抽出物のヤマトシロアリ, 木材腐朽菌, カビに対する生物活性を検討し, 活性成分の質と量を関連させて考察した。心材ヘキササン抽出物は顕著な殺蟻・摂食阻害活性と木材腐朽菌に対する抗菌活性が認められ, 主要成分であるネオフラボノイドの latifolin, dalbergiphenol, 4-methoxydalbergione を活性成分として単離・同定した。その3成分の中では, 含有量は latifolin が最も高く, 続いて 4-methoxydalbergione, dalbergiphenol の順となった。生物活性においては, Latifolin は高い殺蟻・摂食阻害活性とカワラタケ (*Trametes versicolor*) に対する高い抗菌活性が認められた。Dalbergiphenol はシロアリへの摂食阻害活性, オオウズラタケ (*Fomitopsis palustris*), *Rhizopus oryzae*, *Cladosporium cladosporioides* に対する高い抗菌活性が認められた。4-Methoxydalbergione は摂食阻害活性とカワラタケに対する抗菌活性が認められた。成分の構造を比較すると B 環オルト位の水酸基の有無および A 環のキノン構造の存在が生物活性発現の特異性に影響を及ぼしていた。このように, *D. latifolia* は心材抽出成分の多様化およびネオフラボノイドの部分構造の変化によって生物に対する多様な防御作用を生み出していると推測された。

^{*1} Received November 30, 2007 ; accepted May 14, 2008. 本研究の一部は International symposium on Wood Science and Technology (IAWPS 2005) (2005年11月, 横浜) において報告した。

^{*2} 岩手大学大学院連合農学研究科 The United Graduate School Agricultural Science, Iwate University, Morioka 020-8550, Japan

^{*3} 山形大学農学部 Faculty of Agriculture, Yamagata University, Tsuruoka 997-8555, Japan

1. 緒 言

Dalbergia 属はマメ科に属し, *D. melanoxylon* や *D. nigra* など約10種類が木材として利用されている¹⁾。*D. latifolia* は, 日本では紫檀と呼ばれる有用な銘木の一つで, インドやジャワが原産である。心材は濃紫色ないしは暗紫色に黒紫色の縦縞がある¹⁾。化粧単板などに加工され, 高級家具, 指物細工, 楽器などに用いられている¹⁾。

D. latifolia 材の成分の研究としては, これまでネオフラボン類である latifolin²⁻⁶⁾, 4-methoxydalbergione⁷⁻¹⁰⁾, dalbergin^{2, 3)}, obtusaquinol¹¹⁾ などが報告されている。このうち, 大橋らによって 4-methoxydalbergione と材の退色との関連性が報告されている⁴⁾。さらに, Findley らは木粉が接触性皮膚炎をおこすことを報告し¹²⁾, その原因物質は, Schulz らによって 3, 4-dimethoxydalbergione, 4-methoxydalbergione などであることが報告されている¹³⁾。

また, *D. latifolia* 材は非常に耐朽性がよくシロアリなどに対する抵抗性もよいとされ, Syafii によって *D. latifolia* のシロアリに対する摂食阻害活性について報告されている⁵⁾。抗菌活性については Goncalves らによって dalbergione 類のいくつかのネオフラボノイドが報告されている¹⁴⁾。

D. latifolia 以外の *Dalbergia* 属では, Rosado-Vallado らによって *D. glabra* について, 根と葉のメタノール抽出物の黄色ブドウ球菌の *Staphylococcus aureus*, 枯草菌の *Bacillus subtilis* などに対する抗菌活性も報告されている¹⁵⁾。

一方, 植物の防御作用は, 化学生態学において「質的防御」, 「量的防御」と表現される。質的防御作用を示す物質は高い活性でもその含有量は少なく, 量的防御作用を示す物質は低い活性でもその量の多さゆえに十分な効果を発揮するとされている。

樹木の防御作用も防御物質の質と量に大きく依存していると考えられる。例えば, 狩野らはスギ心材を高温乾燥させると心材成分の質と量, 構成が変化してシロアリに対する摂食阻害活性が低くなることを報告している¹⁶⁾。また, 小藤田らは, スギ樹皮に含まれている ferruginol の抗菌活性はそれほど高くないとしながら樹皮中の含有量が豊富であるため, ferruginol が抗菌作用に重要な役割を果たしているとして報告している¹⁷⁾。

前述したように, *D. latifolia* の生物活性についての報告は多数あるが, 質と量の面から考察, 検討した論文は見当たらない。

そこで, *D. latifolia* の自己防御作用を解明するた

めに心材抽出成分の質と量を明らかにするとともに, 抗蟻・抗菌活性などの生物活性を調べることとした。

2. 実験方法

2.1 供試材

インドネシア産, 樹齢55年生, *D. latifolia* 木材円盤の心材部を使用した。

2.2 *D. latifolia* 心材抽出物画分および単離物質の抗蟻試験

2.2.1 供試シロアリ

供試したヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*, Kolbe) は, 2006年6月に山形県鶴岡市内で採集した。採取後, シロア리를一定の環境条件下, 恒温室(27℃, 暗条件)で飼育し, 実験に供した。

2.2.2 殺蟻試験・摂食阻害試験

両試験は曾我部らの方法を参考にして行なった¹⁸⁾。φ40 mm シャーレで検定試料(成分, 画分)を含浸させたろ紙をシロアリに強制的に捕食させる環境下で試験した。

検定試料をろ紙(ADVANTEC, φ8 mm)重量あたり3%(w/w)になるように含浸させた。その後, ろ紙をデシケーター中, 真空下で一晩乾燥させ溶媒を除いた。シャーレ底に少量の砂を引き, 蒸留水で均一に水分を含ませたそれぞれのシャーレにシロア리를10匹ずつ入れ, シャーレ中央の砂の上に試料含浸ろ紙を置き, 2週間, 恒温室で飼育した。24時間毎に生存数, 致死数をカウントし, 生存状況, 活動状況, 飼育環境の確認を行った。2週間後, 試験に使った試料含浸ろ紙をデシケーターで一晩乾燥後にはかり, シロアリ捕食によるろ紙重量の減少率を測定した。

また, この時, 試料無添加のコントロールをブラックとして設置し, 比較対照とした。

2.3 *D. latifolia* 心材抽出物画分および単離物質の抗菌試験

2.3.1 供試菌

製品評価技術基盤機構生物遺伝資源部門(NBRC)で分離された *Trametes versicolor* (カワラタケ)(NBRC:30340), *Fomitopsis palustris* (オオウズラタケ)(NBRC:30339), *Rhizopus oryzae* (NBRC:31005), *Cladosporium cladosporioides* (NBRC:6348)を用いた。

2.3.2 試験方法

試験は小藤田らの方法を参考にして行なった¹⁷⁾。アセトンに溶解させた検定試料を滅菌済のPGA培地表面上に1cm²あたり5.0μgになるように塗布し,

風乾させた。種菌コロニーの最外部を内径5 mmの
コルクボーラーで打ち抜き、培地の中央に接種した。
コントロールとしてアセトンのみ300 μ l を塗布した
ものを用いた。

それぞれ暗所、25.5℃で培養し、培養期間は各菌
種の生育状況から *T. versicolor* では6日間、*F. palus-*
tris では14日間、*R. oryzae* では36時間、*C. cladospoli-*
oides では20日間とした。経時的に平均菌糸生長直
径を測定し、コントロールを基準とした生長率、阻
害率を算出した。

2.4 生物活性成分の分画と分離

2.4.1 *D. latifolia* ヘキサン抽出物分画

粉碎した *D. latifolia* の心材 (1 kg) を沸騰還流抽
出法 (8 h $\times$ 3回) により、ヘキサン、酢酸エチル、
メタノールで順に逐次抽出した。

2.4.2 生物活性成分の分離

ヘキサン抽出物を、充填材として Silica gel (60 N,
関東化学) を用いたシリカゲルカラムクロマトグラ
フィーに供し、ベンゼンで溶出させ11画分を得た。
Fr. 4 から dalbergiphenol, Fr. 5, 6 から 4-methoxydal-
bergione, Fr. 9, 10, 11 から latifolin をそれぞれ単離
した。

2.4.3 ガスクロマトグラフィーによる定量

単離した化合物 1, 2, 8 についてはそれぞれの
成分ごとに検量線を作成し定量値を求めた。そのほ
かの成分については latifolin の検量線からそれぞれの
値を求めた。GLC の条件を以下に示す。

装置：日立 G-3000型ガスクロマトグラフ (FID 付),
カラム：NB-5 キャピラリーカラム (0.25 mm $\times$ 30
m), カラム温度：180 $\sim$ 280℃ (4℃/min), 注入口温
度：280℃, 検出器温度：280℃, キャリアーガス：
He

2.5 生物活性成分の同定

機器分析で得られたデータを文献値のそれと比較
し、心材ヘキサン抽出物から単離された生物活性成
分を同定した。質量分析スペクトル (MS) は日本
電子 JMS-SX 102 A 高分解能質量分析計を用い、電
子衝撃イオン化法 (EI) により測定した。核磁気共
鳴スペクトル (NMR) には日本電子 JNM-EX 400を
用い、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準とし
て測定した。

4-methoxydalbergione^{4,7,10}; MS, m/z (%) : 51 (5),
69 (24), 91 (15), 115 (45), 128 (18), 141 (31),
143 (31), 152 (15), 165 (29), 169 (24), 183 (10),
195 (10), 211 (23), 225 (22), 239 (30), 254 (M^+ ,
100), 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm : 3.80 (3H,
s, -OCH₃), 4.93 (1H, brd, C=C-CH_A-, J =6.23),

5.00 (1H, ddd, CH_{B2}H=C-, J =17.21, 1.22, 1.22),
5.27 (1H, ddd, CH_{B1}H=C-, J =10.26, 1.19, 1.19),
5.91 (1H, s, C3-H), 6.10 (1H, ddd, =CH_X-, J =
17.21, 10.30, 6.70), 6.49 (1H, d, C6-H, J =1.29),
7.18-7.33 (5H, m, B-ring), ^{13}C -NMR (100 MHz,
 $CDCl_3$) δ ppm : 47.29 (-CH_A-), 56.53 (-OCH₃),
108.16 (C3), 118.47 (=CH₂), 127.47 (C4'), 128.84
(C2', C6'), 129.04 (C3', C5'), 131.86 (C6),
137.51 (=CH_X-), 139.61 (C1'), 151.32 (C1),
158.78 (C4), 182.62 (C5), 186.54 (C2)

dalbergiphenol⁶; MS, m/z (%) : 51 (1), 69 (3),
77 (2), 91 (13), 105 (2), 115 (15), 128 (5),
134 (5), 139 (5), 141 (5), 152 (8), 161 (10),
165 (12), 167 (8), 177 (6), 179 (6), 195 (10),
209 (6), 223 (10), 227 (6), 239 (10), 253 (15),
255 (10), 270 (M^+ , 100), 1H -NMR (400 MHz,
 $CDCl_3$) δ ppm : 3.71 (3H, s, 2-OCH₃), 3.87 (3H, s,
4-OCH₃), 4.93 (1H, ddd, CH_{B2}H=C-, J =16.96, 1.13,
1.13), 5.10 (1H, brd, C=C-CH_A-, J =6.53), 5.20 (1H,
ddd, CH_{B1}H=C-, J =10.07, 1.18, 1.18), 6.25 (1H,
ddd, =CH_X-, J =17.09, 10.22, 6.80), 6.50 (1H, s,
C3-H), 6.73 (1H, s, C6-H), 7.14-7.27 (5H, m, B-
ring), ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm : 47.04
(-CH_A-), 56.16 (2-OCH₃), 57.00 (4-OCH₃), 97.45 (C3),
115.38 (C6), 115.93 (=CH₂), 124.72 (C1), 126.00 (C4'),
128.14 (C2', C6'), 128.58 (C3', C5'), 139.43 (C5),
140.51 (=CH_X-), 143.34 (C1'), 145.17 (C4),
150.60 (C2)

latifolin²⁻⁶; MS, m/z (%) : 69 (5), 77 (6), 91 (5),
107 (12), 115 (12), 131 (25), 139 (25), 153 (29),
154 (100), 167 (28), 180 (26), 193 (5), 211 (12),
227 (8), 239 (7), 255 (85), 269 (15), 286 (M^+ ,
100), 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm : 3.84 (3H,
s, -OCH₃), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 5.04 (1H,
ddd, CH_{B2}H=C-, J =16.55, 1.51, 1.51), 5.18 (1H,
ddd, C=C-CH_A-, J =5.86, 1.74, 1.74), 5.26 (1H,
ddd, CH_{B1}H=C-, J =10.31, 1.40, 1.40), 6.32 (1H,
ddd, =CH_X-, J =17.09, 10.35, 5.95), 6.51 (1H, s,
C3-H), 6.74 (1H, s, C6-H), 6.80-7.25 (4H, m, B-
ring), ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm : 40.11
(-CH_A-), 56.17 (2-OCH₃), 57.19 (4-OCH₃), 97.21 (C3),
115.33 (C6), 116.30, (C3'), 116.67 (=CH₂),
120.61 (C5'), 122.74 (C1), 127.71 (C6'), 128.53 (C4'),
129.42 (C1'), 139.09 (=CH_X-), 140.15 (C5),
145.60 (C4), 149.55 (C2), 153.79 (C2')

3. 結果および考察

3.1 心材抽出物とその生物活性

D. latifolia 心材抽出物とその生物活性について検討した。抽出物量 (%) を Table 1 に示す。ヘキサン抽出物, 酢酸エチル抽出物, メタノール抽出物はそれぞれ1.57, 9.00, 4.73 (%) となり, 合計で15.30 %に達し他の材と比較して抽出物量が極めて多いことが示唆された。その中でも酢酸エチル抽出物は最も多く全抽出物量の58.82%を占めていた。

各抽出物のシロアリ, 木材腐朽菌 (白色腐朽菌・褐色腐朽菌), およびカビ類に対する生物活性試験の結果を Table 2 に示す。

Table 1. Yield (%) of extracts of *D. latifolia* heartwood.

	The extracts			Total
	<i>n</i> -Hexane	EtOAc	MeOH	
Yield ¹⁾	1.57	9.00	4.73	15.30
Relative yield ²⁾	10.26	58.82	30.92	100.00

Note: ¹⁾ Yield (%) = weight of extract (g)/weight of heartwood (g)

²⁾ Relative yield (%) = yield of compound (%) / yield of total (%) × 100

殺蟻活性 (致死率) について, メタノール抽出物 (6.67%) ではほとんど認められなかったが, ヘキサン抽出物, 酢酸エチル抽出物で高い致死率 (73.33 %, 63.33%) を示し, 特にヘキサン抽出物の致死率が高かった。シロアリの摂食阻害活性 (相対ろ紙消費率) も殺蟻活性と同様にヘキサン抽出物 (25.24 %), 酢酸エチル抽出物 (43.75%) が高く, 特にヘキサン抽出物が高かった。なお, メタノール抽出物 (152.77%) では摂食促進効果が認められた。

木材腐朽菌に対する抗菌活性 (阻害率) は, 白色腐朽菌 (*T. versicolor*), 褐色腐朽菌 (*F. palustris*) の代表的な菌を用いて検討した。いずれの抽出物も木材腐朽菌に対して20~40%の阻害率を示した。メタノール抽出物 (43.17%) は, ヘキサン抽出物 (21.74 %) や酢酸エチル抽出物 (25.99%) と比較して, 白色腐朽菌への活性が高かった。ヘキサン抽出物 (42.78%) や酢酸エチル抽出物 (40.03%) は, メタノール抽出物 (24.90%) と比べて褐色腐朽菌への活性が高かった。このように, 白色腐朽菌と褐色腐朽菌に対する抽出物の活性の差異が示された。

カビ類に対する活性を, 生長の早い菌である *R. oryzae* と生長の遅い菌である *C. cladosporioides* で検討したが, 両菌に対する活性はいずれの抽出物にも

Table 2. Bioactivity of extracts of *D. latifolia* heartwood.

			The extracts			Blank
			<i>n</i> -Hexane	EtOAc	MeOH	
Termite ¹⁾	mortality	dead numbers (<i>n</i> = 30)	22	19	2	0
		mortality (%)	73.33	63.33	6.67	0.00
	antifeedant	mass loss of paper disc (mg)	1.02	1.77	6.19	3.94
		mass loss (%)	3.19	5.53	19.31	12.64
Fungus ²⁾	white rot fungi (<i>T. versicolor</i>)	relative mass loss (%)	25.24	43.75	152.77	100.00
		growth in diameter (mm)	64.50	61.00	46.83	82.42
		growth rate (%)	78.26	74.01	56.83	100.00
		inhibition rate (%)	21.74	25.99	43.17	
	brown rot fungi (<i>F. palustris</i>)	growth in diameter (mm)	34.67	36.33	45.50	60.58
		growth rate (%)	57.22	59.97	75.10	100.00
		inhibition rate (%)	42.78	40.03	24.90	
	<i>R. oryzae</i>	growth in diameter (mm)	84.00	79.00	84.00	84.00
		growth rate (%)	100.00	94.05	100.00	100.00
		inhibition rate (%)	0.00	5.95	0.00	
	<i>C. cladosporioides</i>	growth in diameter (mm)	32.50	30.17	32.33	32.50
		growth rate (%)	100.00	92.82	99.49	100.00
		inhibition rate (%)	0.00	7.18	0.51	

Note: ¹⁾ Test samples were treated with 3% (w/w) of paper disc weight (mg).

Mortality (%) = number of dead termites after 2 weeks of tests/number of initial termites of tests × 100, Mass loss (%) = weight of paper disc after 2 weeks of tests (mg)/weight of initial paper disc of tests (mg) × 100, Relative mass loss (%) = mass loss of each sample (%) / mass loss of blank (%) × 100

²⁾ Test samples were treated and spread on the surface of PGA medium at 5.0 μg/cm²

Growth rate (%) = mycelial growth in diameter of each sample (mm) / mycelial growth in diameter of blank (mm) × 100, Inhibition rate (%) = 100 - growth rate (%)

ほとんど認められなかった。

3.2 ヘキサン抽出物の構成成分

ヘキサン抽出物は顕著な殺蟻・摂食阻害活性と木材腐朽菌に対する抗菌活性を示したので、構成成分の検討をおこなった。ガスクロマトグラム (Fig. 1) から抽出物の構成とその含有量 (Table 3) を求めた。

Fig. 1. Gas chromatogram of *n*-hexane extract from *D. latifolia* heartwood.

Note: Numbers in the chromatogram profile correspond to the same numbers in Table 3. and Fig. 2.

8つの主要ピークが検出され、この内の Fig. 1 に示されるピーク 1 (Rt: 12.864 min), 2 (Rt: 13.704 min), 8 (Rt: 17.888 min) の成分を単離した。これらは GC/MS, NMR 等のデータ解析から、いずれもネオフラボノイドの 4-methoxydalbergione (ピーク 1), dalbergiphenol (ピーク 2), latifolin (ピーク 8) と同定した (Fig. 1, 2)。また、それらの含有量はそれぞれ 2.63, 0.79, 4.50 (mg/dw) であり (Table 3), ヘキサン抽出物全体の約 80% に達していた。

3.3 単離 3 成分の生物活性

Table 4 に単離成分の生物活性を示す。各成分の殺蟻活性 (致死率) は, 4-methoxydalbergione (16.67%), dalbergiphenol (10.00%), latifolin (80.00%) となった。Latifolin が最も高い活性を有し, また, 致死率も別に設けた無給餌条件でのそれ (16.67%) と比べてはるかに高い値を示した。摂食阻害活性 (相対ろ紙消費率) は, 4-methoxydalbergione (2.63%), dalbergiphenol (23.43%), latifolin (0.00%) となり, いずれにも認められ, 4-methoxydalbergione と latifolin が特に高かった。

このように, latifolin は殺蟻・摂食阻害活性の両方に強い活性があり, 4-methoxydalbergione,

Table 3. Content of compounds isolated from *n*-hexane extract of *D. latifolia* heartwood.

	Peak No. (Rt) ¹⁾								Total
	1 (12.864)	2 (13.704)	3 (14.058)	4 (14.720)	5 (15.573)	6 (15.744)	7 (16.992)	8 (17.888)	
Content ²⁾	2.63	0.79	0.23	0.65	0.18	0.27	0.77	4.50	10.03
Relative content ³⁾	26.23	7.88	2.32	6.48	1.84	2.71	7.68	44.88	100.00

Note: ¹⁾ The amount of compounds was determined by GLC analysis. The No. (Rt) shows GLC peak No. and its retention time (see Fig. 1). The peaks 1, 2 and 8 were identified as 4-methoxydalbergione, dalbergiphenol and latifolin, respectively.

²⁾ Content: mg/dw

³⁾ Relative content (%) = content of compound/content of total × 100

Fig. 2. Chemical structures of bioactive substances from the heartwood of *D. latifolia*.

Note: Peak No. see in Fig. 1, Peak.1: 4-methoxydalbergione, Peak. 2: dalbergiphenol, Peak. 8: latifolin

Table 4. Bioactivity of compounds from *n*-hexane extract of *D. latifolia* heartwood.

			The compounds ¹⁾			Blank
			Md	Dp	La	
Termite ²⁾	mortality	dead numbers (<i>n</i> = 30)	5	3	24	0
		mortality (%)	16.67	10.00	80.00	0.00
	antifeedant	mass loss of paper disc (mg)	0.10	0.17	0.00	3.94
		mass loss (%)	0.33	2.96	0.00	12.64
		relative mass loss (%)	2.63	23.43	0.00	100.00
Fungus ³⁾	white rot fungi (<i>T. versicolor</i>)	growth in diameter (mm)	57.33	68.00	48.67	82.42
		growth rate (%)	69.57	82.51	59.05	100.00
		inhibition rate (%)	30.43	17.49	40.95	
	brown rot fungi (<i>F. palustris</i>)	growth in diameter (mm)	50.17	31.00	41.17	57.67
		growth rate (%)	86.99	53.76	71.39	100.00
		inhibition rate (%)	13.01	46.24	28.61	
	<i>R. oryzae</i>	growth in diameter (mm)	72.83	60.17	84.00	84.00
		growth rate (%)	86.71	71.63	100.00	100.00
		inhibition rate (%)	13.29	28.37	0.00	
	<i>C. cladosporioides</i>	growth in diameter (mm)	30.17	28.50	30.67	32.50
		growth rate (%)	92.82	87.69	94.36	100.00
		inhibition rate (%)	7.18	12.31	5.64	

Note: ¹⁾ Md: 4-methoxydalbergione; Dp: dalbergiphenol; La: latifolin

²⁾ Test samples were treated with 3% (w/w) of paper disc weight (mg).

Mortality (%) = number of dead termites after 2 weeks of tests/number of initial termites of tests × 100, Mass loss (%) = weight of paper disc after 2 weeks of tests (mg)/weight of initial paper disc of tests (mg) × 100, Relative mass loss (%) = mass loss of each sample (%) / mass loss of blank (%) × 100

³⁾ Test samples were treated and spread on the surface of PGA medium at 5.0 μg/cm²

Growth rate (%) = mycelial growth in diameter of each sample (mm) / mycelial growth in diameter of blank (mm) × 100, Inhibition rate (%) = 100 - growth rate (%)

dalbergiphenol は主に摂食阻害活性を有し、単離 3 成分の活性様式が異なっていることが示唆された。

白色腐朽菌に対する抗菌活性 (阻害率) は、latifolin (40.95%), 4-methoxydalbergione (30.43%) が高く、dalbergiphenol (17.49%) は相対的に低かった。褐色腐朽菌に対する活性は、白色腐朽菌とは対照的に dalbergiphenol (46.24%) が高く、latifolin (28.61%), 4-methoxydalbergione (13.01%) は相対的に低かった。

カビ類の *R. oryzae* に対する活性は、dalbergiphenol (28.37%), 4-methoxydalbergione (13.29%) となり、白色腐朽菌に高い活性を示した latifolin (0.00%) にはほとんど認められなかった。*C. cladosporioides* に対する活性は、4-methoxydalbergione (7.18%) と latifolin (5.64%) で低く、dalbergiphenol (12.31%) でわずかに確認されたのみであった。

3.4 *D. latifolia* 心材の生物活性

これまでに抗蟻性成分は熱帯産広葉樹では Sandermann によってこれを 3 つの基本型、すなわち、キノン型、スチルベン型、ピロン型に総括し得ると述べられている¹⁹⁾。日本国内の亜熱帯産広葉樹のセンダン²⁰⁾、ヘツカニガキ²¹⁾、ハテルマギリ²²⁾ などが

ら nimbolin A, scopoletin, loganin などが、温帯産広葉樹のセンノキ²³⁾ やモッコク^{24, 25)} などからサポニン類が報告され、抗蟻性成分は多岐にわたっている。それらはエーテル^{20, 23)} やアセトン^{21, 22)} などの極性の低い画分由来のものから、サポニンが含まれる水抽出画分^{24, 25)} などの極性の高いものまで抗蟻性が認められている。

今回の研究で、*D. latifolia* 心材では、ヘキサン抽出物、酢酸エチル抽出物に殺蟻・摂食阻害活性が認められた。ヘキサン抽出物から単離された 3 成分のネオフラボノイド (latifolin, 4-methoxydalbergione, dalbergiphenol) は、いずれも親油性であり、極性の低い化合物が殺蟻・摂食阻害活性に関係していると推測される。次に活性と構造との関係を見ると、殺蟻・摂食阻害活性の強さは、latifolin > 4-methoxydalbergione > dalbergiphenol となった。つまり、ネオフラボン構造の B 環のオルト位に水酸基をもつ構造が最も高く、次いで A 環にキノン骨格をもつ構造が高くなり、殺蟻・摂食阻害活性にこれらの構造が関与していると推測される。この推測はより多くの構造類似体、例えば、B 環オルト位の水酸基の働きであれば 5-*O*-methyllatifolin や latifolin dimethyl ether, A

環キノン構造の働きであれば 4'-hydroxy-4-methoxydalbergione や 3,4-dimethoxydalbergione, 4, 4'-dimethoxydalbergione などさらに詳細な検討が必要と考えられる。

木材腐朽菌に対する抗菌成分は、白色腐朽菌のシイタケに対してスギ、ヒノキ、マツなどの ferruginol^[26, 27], cedrol^[28], α -cadinol^[29] などに活性があるとされている。カワラタケ、オオウズラタケを用いた白色、褐色の両腐朽菌に対しては、チェンガルやパプアニューギニアローズウッド由来の加水分解型タンニン^[30], angolensin^[31] はカワラタケの方が、ヒノキアスナロの葉油^[32] はオオウズラタケの方が活性は高いとされている。ヒノキのセスキテルペンアルコール^[33] はどちらにも差異なく活性はあるとされている。

木材腐朽菌以外のカビ類に対する抗菌成分は、コナラ、トキワガキ、シナノガキ由来ではポリフラバノール^[34] や isodiospyrin^[35] などが、スギ、ヒノキ由来ではワックス^[36], ferruginol^[17], α -cadinol^[37] などが報告され、多岐にわたっている。

D. latifolia 心材では、抽出物とそれぞれの菌に対する活性の強さは、白色腐朽菌では、メタノール抽出物>酢酸エチル抽出物>ヘキサン抽出物となり、褐色腐朽菌では、ヘキサン抽出物>酢酸エチル抽出物>メタノール抽出物となり、カビ類 (*R. oryzae*, *C. cladosporioides*) では、酢酸エチル抽出物>ヘキサン抽出物・メタノール抽出物となった。このように、白色腐朽菌、褐色腐朽菌、カビ類に対して抗菌活性を示す抽出物が異なることが示された。

単離3成分とそれぞれの菌に対する活性の強さは、白色腐朽菌では、latifolin>4-methoxydalbergione>dalbergiphenol となり、褐色腐朽菌では、dalbergiphenol>latifolin>4-methoxydalbergione となった。カビ類 (*R. oryzae*, *C. cladosporioides*) では、dalbergiphenol>4-methoxydalbergione>latifolin となった。

活性と成分の構造との関係を見ると、白色腐朽菌には、シロアリと同様に、latifolin のネオフラボン構造のB環のオルト位に水酸基をもつ構造が有効であるが、褐色腐朽菌やカビ類には、dalbergiphenol のようにB環のオルト位に水酸基をもたない構造が有効であると考えられる。水酸基やキノン構造が活性に関与していると推測され、シロアリと同様にさらに詳細な検討が必要と考えられる。

3.5 *D. latifolia* の防御機構

D. latifolia の防御機構について、心材抽出物と単離3成分の生物活性の面から考察する。

心材中のヘキサン抽出物と酢酸エチル抽出物はシロアリと褐色腐朽菌に、メタノール抽出物は白色腐朽菌に、それぞれ防御作用があり抽出物毎に活性発現様式の特異性が認められた。また、カビ類に対しては、心材抽出物は防御作用をもっていないことが明らかになった。

単離3成分の構造と生物活性について考察すると、ネオフラボン骨格のB環のオルト位に水酸基をもつ構造の latifolin は殺蟻・摂食阻害活性と白色腐朽菌への抗菌活性を、B環のオルト位に水酸基をもたない構造の dalbergiphenol は摂食阻害活性と褐色腐朽菌およびカビ類への抗菌活性を、A環がキノン構造をもつ 4-methoxydalbergione は摂食阻害活性と白色腐朽菌への抗菌活性をそれぞれ示した。つまり、B環オルト位の水酸基の有無およびA環のキノン構造の存在が活性の特異性に影響を及ぼしていた。

このように、*D. latifolia* は心材抽出成分の多様化およびネオフラボノイドの部分構造の変化によって生物に対する多様な防御作用を生み出していると推測された。

なお、生物活性を量的な面から考察するには、酢酸エチル抽出物とその主要成分の活性についても検討する必要がある。

文 献

- 1) Hausen, B. M., 谷田貝光克訳, 竹下隆裕訳, 小林隆弘訳: “木材の化学成分とアレルギー”, 学会出版センター, 東京, 1987, pp. 119-123.
- 2) Balakrishna, S., Rao, M. M., Seshadri, T. R.: *Tetrahedron* **18** (12), 1503-1507 (1962).
- 3) Rao, M. M., Seshadri, T. R.: *Tetrahedron Letters* No. 4, 211-215 (1963).
- 4) 大橋英雄, 北川敦士, 堀田誠司, 今村博之: 岐阜大学農研報 No. 48, 69-77 (1983).
- 5) Syafii, W.: *Indon. J. Trop. Agric.* **9** (3), 55-58 (2000).
- 6) Muangnoicharoen, N., Frahm, A. W.: *Phytochemistry* **21** (3), 767-772 (1982).
- 7) Eyton, W. B., Ollis, W. D., Sutherland, I. O., Gottlieb, O. R., Taveira Magalhaes, M., Jackman, L. M.: *Tetrahedron* **21** (9), 2683-2696 (1965).
- 8) Eyton, W. B., Ollis, W. D., Fineberg, M., Gottlieb, O. R., Salignac De Souza Guimaraes, I., Taveira Magalhaes, M.: *Tetrahedron* **21** (9), 2697-2705 (1965).
- 9) Barnes, M. F., Ollis, W. D., Sutherland, I. O., Gottlieb, O. R., Taveira Magalhaes, M.: *Tetrahe-*

- dron* **21** (9), 2707-2715 (1965).
- 10) Chan, S.-C., Chang, Y.-S., Kuo, S.-C. : *Phytochemistry* **46** (5), 947-949 (1997).
 - 11) Seshadri, T. R. : *Phytochemistry* **11** (3), 881-898 (1972).
 - 12) Findley, L. J. : *Brit. J. Ind. Med.* **29** (3), 343 (1972).
 - 13) Schulz, K. H., Garbe, I., Hausen, B. M., Simatupang, M. H. : *Arch. Derm. Res.* **264** (3), 275-286 (1979).
 - 14) Goncalves De Lima, O., Dalia Maia, M. H., D'Albquerque, I. L., Borba, M. A. : *Rev. Inst. Antibiot. Univ. Recife* **3**, 61 (1961).
 - 15) Rosado-Vallado, M., Brito-Loeza, W., Mena-Rejo'n, G. J., Quintero-Marmol, E., Flores-Guido, J. S. : *Fitoterapia* **71** (5), 570-573 (2000).
 - 16) 狩野仁美, 渋谷 栄, 林 和男, 飯島泰男, 土居修一 : 木材学会誌 **50** (2), 91-98 (2004).
 - 17) 小藤田久義, 藤野陽治, 佐々木達也, 長谷部真, 太田路一, 鈴木幸一 : 木材学会誌 **47** (6), 479-486 (2001).
 - 18) 曾我部昭好, 金城一彦, 阿部フミ子, 山内辰朗, 屋我嗣良 : 木材学会誌 **46** (2), 124-131 (2000).
 - 19) Sandermann, W., Dietrichs, H. : *Holz als Roh- und Werkstoff* **15** (7), 281-297 (1957).
 - 20) 屋我嗣良 : 木材学会誌 **26** (7), 494-498 (1980).
 - 21) 屋我嗣良 : 木材学会誌 **23** (11), 594-600 (1977).
 - 22) 屋我嗣良, 金城一彦 : 木材学会誌 **31** (8), 684-687 (1985).
 - 23) 近藤民雄, 黒鳥四朗, 手島睦子, 住本昌之 : 木材学会誌 **9** (4), 125-129 (1963).
 - 24) 渡辺則利, 佐伯沙子, 住本昌之, 近藤民雄, 黒鳥四朗 : 木材学会誌 **12** (5), 236-238 (1966).
 - 25) 佐伯沙子, 住本昌之, 近藤民雄 : 木材学会誌 **14** (2), 110-114 (1968).
 - 26) 中島 健, 善本知孝, 福住俊郎 : 木材学会誌 **26** (10), 698-702 (1980).
 - 27) 松井隆尚, 松下洋一, 菅本和寛, 小川喜八郎 : 木材学会誌 **47** (1), 58-62 (2001).
 - 28) 謝 瑞忠, 住本昌之 : 木材学会誌 **38** (5), 482-489 (1992).
 - 29) 金城一彦, 屋我嗣良 : 木材学会誌 **32** (8), 632-636 (1986).
 - 30) 岸野正典, 大井 洋, 山口 彰 : 木材学会誌 **41** (4), 444-447 (1995).
 - 31) Carmel, A. P., 近藤隆一郎, 清水邦義, 坂井克己 : 木材学会誌 **41** (6), 593-597 (1995).
 - 32) 浅田隆之, 石本登志, 酒井 明, 角谷和男 : 木材学会誌 **35** (9), 851-855 (1989).
 - 33) 近藤隆一郎, 今村博之 : 木材学会誌 **32** (3), 213-217 (1986).
 - 34) 善本知孝, 鯨島正浩, 木村友昭, 吉富清志, 中西清人, 森 寛一 : 木材学会誌 **30** (3), 244-250 (1984).
 - 35) 伊藤由紀子, 林 良興, 加藤 厚 : 木材学会誌 **41** (7), 694-698 (1995).
 - 36) 尾形啓明, 荻山紘一 : 木材学会誌 **46** (1), 54-62 (2000).
 - 37) 谷田貝光克, 佐藤敏弥, 山口雄三, 高橋利夫 : 木材学会誌 **30** (3), 240-243 (1984).