

琉球大学学術リポジトリ

沖縄産材の抗蟻性について(林学科)

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学農学部 公開日: 2008-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 屋我, 嗣良, Yaga, Shiryo メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/4218

沖縄産材の抗蟻性について

屋 我 嗣 良*

Shiryo YAGA : On the Termite-resistance of
Okinawan Timbers

目 次

緒論	556
第1章 沖縄産材の抗蟻値	561
第1節 序	561
第2節 実験の部	562
第3節 木材の抗蟻値	563
1 供試材の形状と抗蟻値	563
2 シロアリの生体重量による抗蟻値	565
3 抽出成分の寄与	566
第4節 まとめ	568
第2章 センダン材の抗蟻性成分	569
第1節 序	569
第2節 実験の部	570
1 抗蟻性成分の分離法	570
2 生物試験法	570
3 中性部の化学処理	571
第3節 抗蟻性成分の分離と性状	571
1 抗蟻性成分の分離	571
2 抗蟻性成分の性状	578
第4節 まとめ	583
第3章 ヘツカニガキの抗蟻性成分	583
第1節 序	583
第2節 実験の部	585
1 抗蟻性成分の分離	585
2 生物実験	588
第3節 抗蟻性成分の化学構造	589
1 総論	589

* 琉球大学農学部林学科

琉球大学農学部学術報告 25: 555 ~ 613 (1978)

2 実験の部	589
2-1 β -sitosterol の単離と同定	589
2-2 noreugenin の単離と同定	590
2-3 scopoletin の単離と同定	591
2-4 scopolin の単離と同定	591
第4節 まとめ	592
第4章 塩類処理と抗蟻値	592
第1節 序	592
第2節 実験の部	592
1 供試塩類	592
2 海水処理について	593
3 生物試験	593
第3節 まとめ	599
第5章 イスマキ古材の抗蟻値	599
第1節 序	599
第2節 実験の部	600
第3節 まとめ	601
第6章 抽出成分とプロトゾア	602
第1節 序	602
第2節 実験の部	602
1 供試材料	602
2 生物試験	603
第3節 抗蟻値とプロトゾア	603
1 抽出成分とプロトゾア	603
2 合成殺虫剤とプロトゾア	604
第4節 まとめ	605
総括	605
謝辞	606
引用文献	607

緒論

シロアリとヒトとの係わり合いは極めて古い。もともとシロアリは北米の南部、南米、オーストラリア、インド、東南アジアなどの、熱帯や亜熱帯が原産地であるが、ヒトの生活圏の拡張に伴ない温帯から寒帯にまで分布するにいたった。シロアリは節足動物 *Arthropoda*、昆虫綱 *Insecta*、等翅目 *Isoptera* に属し、5科 1915種に及ぶが、本邦に棲息しているものはそのうち 4科 5属にわたり次の14種とされている。オオシロアリ (*Hodotermopsis japonica* Holmgren), ダイコクシロアリ (*Cryptotermes domesticus* Harilal), カタシロアリ (*Glyptotermes fuscus* Oshima), サツマシロアリ (*Glyptotermes satsumensis* Matsumura), ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus* Kolbe), キアシシロアリ (*Reticulitermes flaviceps amamianus* Morimoto), アマミシロアリ (*Reticulitermes miyatakei* Morimoto), イエシロアリ (*Coptotermes*

formosanus Shiraki), ナカジマシロアリ (*Glyptotermes nakajima Morimoto*), コダマシロアリ (*Glyptotermes kodamai Mori ms. n.*), そのほか沖縄にコウシュンシロアリ (*Neotermes koshunensis Shiraki*), タイワンシロアリ (*Odontotermes formosanus Shiraki*), タカサゴシロアリ (*Nasutitermes takasagoensis Shiraki*), ニトベシロアリ (*Capritermes nitobei Shiraki*), これらのうち経済的に害を与えるのは、イエシロアリとヤマトシロアリである^{44, 68, 28, 29}。シロアリは社会性昆虫の例としてもよく引用されるが、同じ社会性といつてもアリやミツバチなどの膜翅目とシロアリの等翅目とでは相互の類縁は遠い。系統的にみるとシロアリはゴキブリ類と近縁であり、原始的なキゴキブリ (*Cryptocerus*), とゲンジシロアリ (*Mastotermes*), とは多くの点できわめて類似している。その他の多くの証拠から、シロアリは群居する共棲原生動物をもつ広食性の原始的なゴキブリに由来するものとされている。

シロアリの社会は多くの階級に分化しているが、生殖蟻、職蟻および兵蟻の三階級に大別できる。これらの階級分化の過程および機構についてはフェロモンによるホルモン支配と接觸、臭覚刺激説が有力である。³⁵

本研究に用いたシロアリはイエシロアリであるが世界のシロアリの中で最も有害なものとされており、その被害ははかり知れない。植物質であれば全て、食餌の対象となるので、たとえば木造建造物は勿論生立木、サトウキビ、衣類および書籍類もひろく食害される。時として地下ケーブル、ポリバケツおよびコンクリートなどのような木質系以外の材料も被害を受けることしばしばである。これらの場合は栄養源として食害するというよりも、むしろ目的とする食餌に近づくためであったり、あるいは単に都合が悪いために取り除こうとしたためと考えるべきであろう。

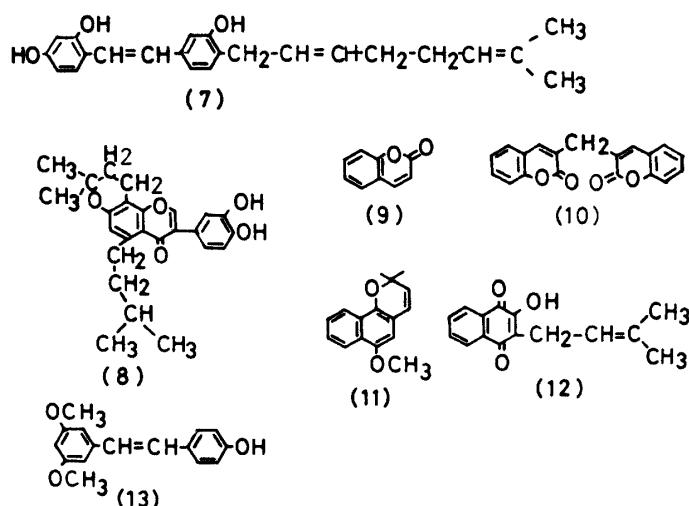
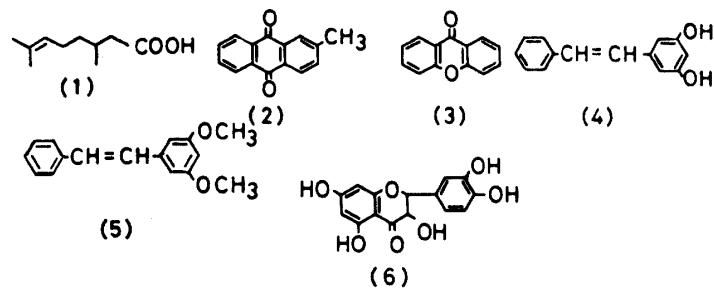
ヤマトシロアリが乾燥に弱く水を運ぶ能力がないため湿材中でのみ生活するのに対し、イエシロアリは水を運ぶ能力をもち王室を中心として数十万から百万頭以上に及ぶ大型の巣をつくり、蟻道を通じてその行動範囲を拡大している。従ってこれらによる被害は建造物の全体に及び漸減的な打撃を与えることになる。

このようにシロアリは木材のみを栄養源として利用しているが、木材であればなんでもよいということではなく、さまざまな要因によってシロアリの攻撃を受け易い木材と受けにくい木材が存在する。例えば渡辺ら⁷¹⁾により示された物理的要因として、硬い材質を有するイスノキ、カシノキなどはその他の軽軟な材よりも抗蟻性が大きいとされている。事実、食害の大きいマツ類でも軟かな春材部はよく食害されるが硬い夏材部はそのまま残される。つまり木材個別の物理的要因が摂食阻害因子となり得ることは明らかである。

一方木材を化学的にみるとセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンが主要成分である。そのうちシロアリが摂取利用できるのはセルロースおよびヘミセルロースであり、リグニンは利用されないが、巣および蟻道の構築には利用される。いうなればシロアリによる木材の完全利用が行われている。このような立場から考えると、木材中のセルロース、ヘミセルロース、リグニンは若干の化学的相違や含量の相異はあるがどの木材中にもほぼ一様に分布しており、従ってどんな木材でも充分利用できるはずである。しかし実際には被害の著しいものと、そうでないものがあり、前述の物理的要因やこれに続く木材の化学的因子としての主要成分だけでは説明し得ない。イヌマキ材を食べたシロアリが死ぬのはその著しい例である。⁷¹⁾シロアリと木材との係わりのうち重要な化学的因子として木材に必ずしも一様に存在しない物質群、つまり抽出成分（特殊成分）を考慮しなければならない。抽出成分は通常木材構成成分の1～3%程度、時に10%以上含有されるが、その組成は樹種により部位により、立地により異なる。またこれらの抽出成分は樹木生理の上から重要な物質群であるばかりでなく、加害昆虫に対する抵抗性を始めとして各種の生理活性成分を含む場合が多い。いわゆる抗蟻性を有する木材には、シロアリの忌避成分、摂食阻害成分および殺蟻成分のいづれか、または2種以上の因子が木材の抽出成分中に含まれ、これらは

単独にまたは複合して作用することが知られている。

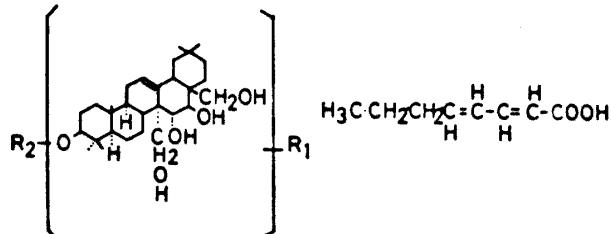
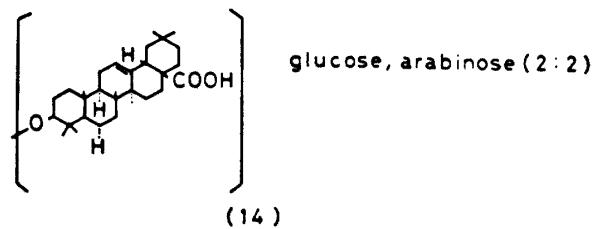
1919年に大島正満博士⁵⁰⁾はサイプレスパイン (*Callitris glauca*) から抗蟻性成分として“フェノール性”油状物を分離した。これが木材の抗蟻性を化学的に取扱った最初のものである。このものは1910年R. Baker³⁾が*Callitris*属から単離したものと同一物質であったが、1931年I. Dadswellら¹⁸⁾が、ついで1932年にV. Trijokus⁶⁷⁾が検討した結果、L-citronellic acid (1) であることを確認した。1942年L. Seifert^{61,62)}は*Afzelia* sp., *Chlorophora excelsa* や *Diospyros* sp. を抗蟻性の大きい熱帯材としてとりあげ、涙紙含浸試験を行っているが化学的検討までには至らなかった。G. N. Wolcott (1947-1953) は木材の抗蟻性と抽出成分とは密接な関係があるとし、種々の天然あるいは合成化合物について、比較的簡単なシロアリ試験方法を提案し、検討した^{73~76)}。これらの実験結果からtectoquinone (2), xanthone (3) などのキノイド系化合物、*Pinus silvestris* から単離された pinosylvin (4)¹⁵⁾ とその dimethylether (5), *Pseudotsuga menziesii* からの taxifolin (6)⁵¹⁾, *Chlorophora excellasa* からの chlorophorin (7)³⁴⁾ などのスチルベン系化合物や、*Maclura pomifera* からの pomiferin (8)⁷⁷⁾などが強い活性を持っていることが示された。ついで1957年W. sandermannら⁵⁶⁾がさらに25種の熱帯産材について、その抗蟻性成分を追求した。すなわち各種の材をメタノールで抽出し、涙紙カラムクロマトグラフィーにより分離した物質涙紙に含浸させてシロアリ試験を行った。その結果、今までに報告されている殺蟻成分よりさらに強い活性をもつ殺蟻成分として、coumarin (9), dicoumarol (10) の他 *Paratecoma peroba*, *Tabebuia flavescentia*, *Tabebuia ipé* からは



Scheme 1. Chemical structures of termiticidal substances

lapachone (11) が *Paratecoma peroba*, *Tabebuia flava*, *Tab. ipé*, *Stereospernum suaveolens*, *Tectona grandis* から lapachol (12), *Diospyros spez* から $C_{11}H_8O(OCH_3)_2$ の化合物が、*Pterocarpus soyauxii* からは pterostilbene (13) がそれぞれ単離された。そして、これまでの化合物と既報の活性物質とを総合して、殺蟻成分を次の3つの基本型、つまりキノン型、スチルベン型およびピラン型に分類できるとした。これらの殺蟻成分の化学構造を Scheme 1 に示した。

以上の研究はシロアリの古くからの棲息地が熱帯地域であり被害も多いことから熱帯産材由来の既知成分を中心として検討されたものと考えられる。しかし渡辺ら⁷¹⁾は本邦産の主要樹木について、木材の簡易試験法を確立し、小ブロック状の素材での抗蟻値を明らかにした。そのさいセンノキ (*Kalopanax septemlobus* Koidz.) を食べたシロアリは摂食はするが試験期間中に死亡することを見出し、殺蟻成分存在の可能性を示唆した。そこで1963年近藤ら³⁶⁾はセンノキ材の殺蟻成分を追求し、トリテルペンの一一種オレアノール酸をアグリコンとしグルコース2分子、アラビノース2分子を糖部として有するサポニン(14)がその主体であることを明らかにした。この発見で、従来のW. Sandermann らの殺蟻成分の3基本型に新らにサポニン型を追加した。このように温帯産材のセンノキやオウシュウアカマツ (*Pinus sylvestris* L.) から殺蟻成分が取り出されたことから、さらに本邦産材を追求し、抗蟻性の大きいモッコク材 (*Ternstroemia japonica* Thunbergii) から佐伯ら^{69,57)}により、3種のサポニンC₁(15), C₂(16), D(17)を得て、これらサポニンの活性の順序はC₁>D>C₂であるなどを明らかにした。またこれらのサポニンのアグリコンがトリテルペンの一一種であること、それぞれの構成糖とその割合などを明らかにした。ついでセンノキやモッコツに加えて、ヤツデ (*Fatsia japonica* Dene & Planch)⁸⁷⁾、ツバキ (*Camellia japonica* L.) の種



(15) $R_1 = \text{trans-trans-4-octadienoyl}$

$R_2 = \text{rhamnose, glucose, galactose, glucuronic acid (2:1:1:1)}$

(16) $R_1 = \text{H}$

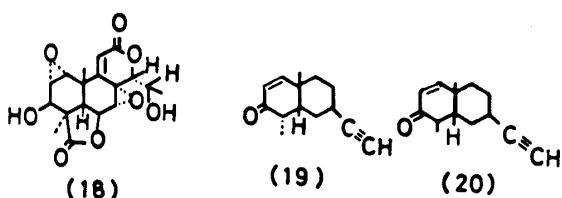
$R_2 = \text{rhamnose, glucose, galactose, glucuronic acid, xylose (2:1:1:1:1)}$

(17) $R_1 = \text{H}$

$R_2 = \text{rhamnose, glucose, galactose, glucuronic acid (2:1:1:1)}$

Scheme 2. Chemical structures of termiticidal substances

実^{33,66)}およびチャノキ (*Camellia sinensis* O. K.) の種実^{1,82)}などの各種サポニンについて活性を比較検討した。さらにイヌマキ (*Podocarpus macrophyllus* D. Don) の殺蟻成分として, inumakilactone A (18) と, 未知の bisnorditerpene⁵⁸⁾を単離して, これらが殺蟻成分の本体であることを明らかにし, ジテルペソ類が殺蟻成分の新らしい型として追加された。佐伯らはこのようにトリテルペソ, ジテルペソ類に抗蟻性を見出したことから, 振発性テルペノイドの抗蟻性についても着目し, 水蒸気蒸留物の重要性を指摘すると共にサワラ (*Chamaecyparis pisifera* Endl.) の抗蟻性成分として chamacynone (19) と isochamaecynone (20) を単離した⁵⁹⁾。これら温帯産材からの殺蟻成分を Scheme 2, 3 に示した。



Scheme 3. Chemical structures of termiticidal substances

このように各種の温帯産材から強い抗蟻性成分がとり出されたことは, 亜熱帯に属する沖縄産材にも強い抗蟻性成分の存在が期待される。そこで, まづ沖縄産材の数樹種について小ブロック試験による抗蟻性を検討し, ついで抗蟻性にたいする抽出成分の寄与についても検討した。抽出成分の寄与の著しい樹種として, センダン (*Melia azedarach* L.)⁷⁸⁾ およびヘツカニガキ (*Adina racemosa* Miq.)⁸³⁾を見出したので, これらについて活性成分を検索した。センダン材よりの単離はこれらが微量であること, 個体による含量の差が大きいことなどのために困難を極めたが最終的に 2 種の活性をもつテルペノイド化合物を得た^{80,84)}。

また, ヘツカニガキ材および樹皮よりフェノール化合物一種とその配糖体が活性成分であることを示した⁸⁵⁾。

ついで沖縄地域で従来経験的にとられてきた木材保存技術を振返ってこれに学び, 更に発展させるために沖縄産材のいくつかについて海水処理のほか各種水溶性無機塩類による処理を行ってそれぞれの抗蟻値を求めた⁸¹⁾。

また古くから抗蟻性の大きい樹種として知られるイヌマキの古材 (約 1225 年前のもの, および 2510 年前のものと推定された木棺) について, ウエザリングの立場から殺蟻成分イヌマキラクトン A の消長⁸²⁾を追跡し, これらが抗蟻値の推移と比較的良い一致を示すことを認めた⁸²⁾。

最後に殺蟻性一般について従来とは異なる角度からの検討を試みた。いままでは, もっぱら死んだシロアリの頭数を計測することで殺蟻性を表示していたが, ここでは供試虫に生存するプロトゾア数を計測することによって, より積極的な抗蟻性への原因追求のためのアプローチが可能であることを提案した。抗蟻性の大きいくつかの沖縄産材における抽出成分とプロトゾアとの関係, さらにいくつかの市販シロアリ殺虫剤とプロトゾアとの関係から, 抗蟻値の大小とプロトゾア, 特に大型プロトゾアの減少数とが一致した傾向を示すことに基くものである⁸⁶⁾。

第1章 沖縄産材の抗蟻性

第1節 序

亜熱帯地域に位置する沖縄地方は高温多湿な気候条件に加えて、前述したようにシロアリの種類が多いので、その活動が活発で活動期間もきわめて長い。琉球列島に入々が住みついた年代は明らかでないが、丸太小屋を構築して生活するようになってから、シロアリとの戦いは幾世代にもわたって続けられてきたと想像される。その間、試行錯誤的な対策を積み重ねるうちに多くの樹種の中からイヌマキ、スギ、モッコク、センダン、ヘツカニガキなどが構造用材としてシロアリに強いことが見いだされた。しかし、このような樹種だけでは構造用材としての需要を充分に満すことはできなかった。そこでその他、豊富に存在する樹種のうちシロアリに弱い樹種についてもさまざまの試みが企てられ、遂に水中貯木によって抗蟻性を増大させ得ることを見出した。このように幾世代にもわたって蓄積された知識は沖縄地域住民に欠かせない生活のための知識として、先祖代々にわたって伝承してきた。ここでは先人の「遺産」に学び、更にこれを発展させるために、科学的な検討を試みたものである。

木材が示すシロアリに対する抵抗性、つまり抗蟻性の内容には木材の硬さや比重などの物理的摂食阻害因子と化学的摂食阻害因子との2つがある。緒言で述べたように、非常に食害のはげしいマツ材でも柔らかい春材部が選択的に攻撃され、より固い秋材部が残されている。一方センノキ、モッコク、イヌマキなど大きい抗蟻性を有する材についても個有の殺蟻成分が明らかにされているが^{36, 69, 57, 58}、それらはいうまでもなく、化学的摂食阻害因子の例である。本土産の木材については渡辺ら⁷¹による抗蟻値の報告があり、樹種ごとにその相対値を知ることができる。しかし沖縄では冬の最低気温が15.6°C、平均湿度67.2% (Fig. 1) であり、このような気候の影響を受けて、シロアリの活動は一般に本土より

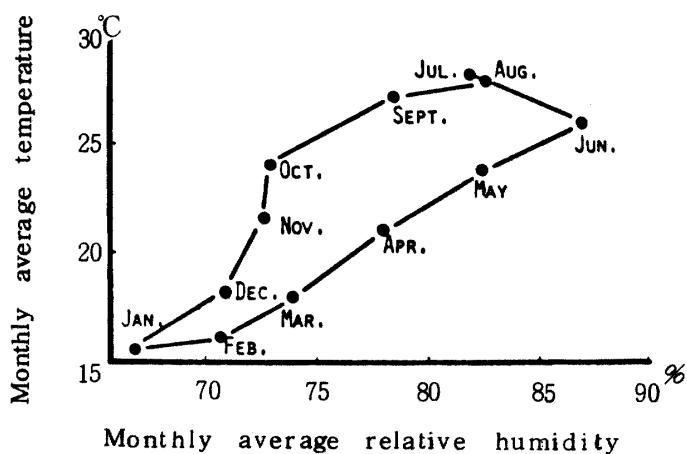


Fig. 1. Relationship between monthly average temperature and relative humidity (Jan. 1959–Dec. 1968)

遙かに活発であり、活動期間も長い、従ってシロアリ自身については勿論、木材についても地域性を考慮しなければならず、当然のことながら沖縄における抗蟻値の内容と本土におけるそれとではかなり大きな相違点を内包している筈である。

ここでは沖縄産材について抗蟻値を求めるとともに、抽出成分の抗蟻性に対する寄与をも併せて検討することにした。

第2節 実験の部

本研究の試料はTab 1. に示すようにリュウキュウマツほか17種で、比較のため本土産のイヌマキ、

Table 1. List of timber materials

Japanese name	Scientific name	Age (year)	Diameter (cm)	Occurrence of heartwood
Ryukyu-matsu	<i>Pinus luchuensis</i> Mayr.	50	35	none
Gajumaru	<i>Ficus retusa</i> L.	20	20	none
Deigo	<i>Erythrina indica</i> Lam.	20	30	none
Hazenoki	<i>Rhus succedanea</i> L.	20	20	distinct
Soshiju	<i>Acacia confusa</i> Merr.	20	20	distinct
Sangoju	<i>Viburnucki</i> K. Koch.	20	18	none
Sugi (misho)	<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don.	37	30	distinct
" (ji-)		40	32	distinct
Inumaki	<i>Podocarpus macrophylla</i> D. Don.	30	20	none
Mokumao	<i>Casuarina equisetifolia</i> Forst	15	15	none
Matebashi	<i>Pasania edulis</i> Makino	30	30	none
Akagi	<i>Bischofia javanica</i> Blume	20	25	distinct
Izyu	<i>Schima liukiuensis</i> Nakai	20	25	none
Fukugi	<i>Garcinia spicata</i> Hook. F.	30	30	none
Ohamabo	<i>Hibiscus tiliaceus</i> L.	20	20	none
Sendan	<i>Melia azedarach</i> L.	30	30	obscure
Kashi (Okinawa- urazirogashi)	<i>Quercus Miyagi</i> Koidz.	30	30	none
Inumaki*	<i>Podocarpus macrophylla</i> D. Don	—	—	—
Sugi*	<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don	—	—	—
Hetsuka-nigaki	<i>Adina racemosa</i> Miq.	20	20	distinct

* Harvested in japan proper

スギを加えた。ここでスギの実生スギおよびジスギと呼ぶのは、沖縄地域で種子及び挿木によりそれぞれ繁殖されたものである。これらは琉球大学与那演習林で伐採されたものである。

木材の抗蟻性を検討する方法としては、従来シロアリの攻撃が予想される場所に供試材の木杭を打ち込み、経時的に杭を引き出し、食害状況を観察しながら判定する方法がしばしば採用されている。しかし結果の再現性を期待しにくくいばかりでなく、かなりの試験期間を必要とするなどの欠点があり、実験室で実施可能な簡易法の開発が強く望まれていた。渡辺らのブロック試験法⁷¹⁾はこのような期待に答え得る簡易法であり、ここでも主としてこれによった。ブロック試験法としては供試材を2×2×2cmの2方柵の小ブロックとし、1樹種について5個のブロックを用い、対応する1個づつの対照材を組み合わせた。そして供試材および対照材の木口面をむかいあわせ、板面を上下にして、それを含水率50～60%の粘土を直徑5～7mmのひも状にしたもの1回まきつけ、直徑約7cm、高さ約9cmのビーカー

に川砂 80 g, 蒸留水 20 mlを入れてよく混ぜて表面を押えて平たくしたもののおき、イエシロアリの職蟻 300 頭と兵蟻 30 頭を投入し、温度 30 ± 2 °C, 相対湿度 80 % の暗いインキュベーターで 40 日間飼育し、供試材の重量減少量を求めた。有意差の検討は渡辺らの方法によったが対照材にはリュウキュウマツ辺材を用いた。

鉋屑による試験は、直径約 15 cm, 高さ約 4 cm のシャーレに、シロアリが通過しうる程度の小口径の孔を 20 個あけたセルロイド板で仕切り、2 等分した。これに川砂 80 g と蒸留水 20 ml を入れ、30 °C に保った。仕切りの 1 つに供試樹種からの鉋屑を、他方に対照としてリュウキュウマツ辺材からの鉋屑を入れた。イエシロアリの職蟻 300 頭、兵蟻 30 頭と共に 40 日間飼育したのちブロック試験の場合と同様に鉋屑試料の重量減少量を測定し、抗蟻値を求めた。

木粉による試験は鉋屑による試験と同じシャーレを用い、川砂は使用せず、供試材を木粉（20 メッシュ）とし、水分を含浸させて含水率 69 % とし、鉋屑の場合と同様に処理して抗蟻値を求めた。

シロアリの生体重量による抗蟻値の測定は試験期間中におけるシロアリの生体重量の変化を測定し、その減少の度合いから行われた。すなわち木粉での試験の場合と同様に、シャーレの一方にはリュウキュウマツ辺材の木粉を、片方に供試材木粉を入れ、イエシロアリの職蟻 200 頭、兵蟻 20 頭を投入し 30 日間飼育したのち、シロアリ全部を集め、その生体重量を測定し、生体重量減少率から抗蟻値を求めた。シロアリの生体重量測定にあたってはシロアリが光線を極度に忌避する習性を利用し、シャーレの下側から白熱電球を局部的に照射移動させながら一方に追いやり、吸引スポットにより一括捕集するようにした。

溶媒抽出試験は供試材の抗蟻性にどの程度抽出成分が寄与しているかを知ろうとして、木粉の溶媒抽出を試みた。抽出方法としては熱水抽出とアルコール：ベンゼン混液による抽出を行った。熱水抽出は供試材に 5 倍量の蒸留水を加え、直火で沸騰抽出した。アルコール：ベンゼン混液抽出は供試材に 3 倍量の同液を加え、沸騰した水浴上で 3 時間還流処理し、これを 3 回反復した。

第 3 節 木材の抗蟻値

1 供試材の形状と抗蟻値

各供試材について小ブロック状、鉋屑状および木粉状の形態で行った生物試験の結果を Fig. 2, 3 および 4 に示した。Fig. 2 ではリュウキュウマツ辺材の抗蟻値を 1 (この場合食害の残存率はブロック試験の場合が 45 ~ 50 %, 鉋屑、木粉および涙紙での各試験では 30 ~ 35 % であった) とし、各相対値の大きさの順に配列した。カシが最も大きい値を示し、低いものはリュウキュウマツで、樹種についての順位は本土産に関する渡辺らの報告⁷¹⁾とほぼ一致している。

供試材の形態によって抗蟻値はかなり変動し、Fig. 3 の鉋屑試料では樹種によるちがいは非常に小さくなり、抗蟻値はほぼ 0.9 から 1.3 の範囲内におさまる、全体として低くなっている。このことは Fig. 2 の物理的要因の影響が薄れると共に次に示す Fig. 4 の化学的要因の影響が現われ、全体として不鮮明な抗蟻値をもたらしたものであろう。

試料が一段と小さくなったと考えられる。Fig. 4 の木粉試料では、再び樹種によるちがいがみられるようになるが、図からわかるようにセンダン、オオハマボウ、ヘツカニガキ、イヌマキなどの 1.8 から 2.0 前後の高い抗蟻値を示すグループとその他の 1.0 から 1.4 前後のやや低い抗蟻値を示すグループとの 2 群に大別される。また抗蟻値のバラツキの幅が大きい点が著しい。ブロック試験は一見合理的な試験法に見えるが、短期間の試験では物理的因子をよく反映すると考えられる。数年、数 10 年あるいは 100 年単位で抗蟻性を考える場合には木材はこの間に温度および湿度などの複雑な変化を受けることになるので、樹種についての固有の抗蟻値を知る上では必ずしも妥当とはいえない難い。ここに得られた化学

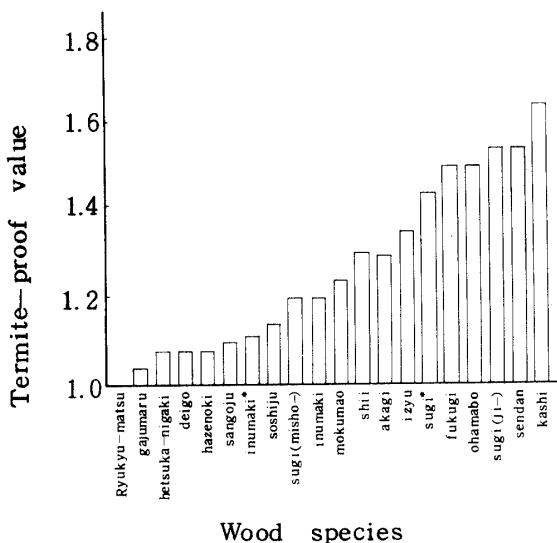


Fig. 2. Termite-proof value of Okinawan timber (tested as wood blocks)

* Harvested in Japan proper

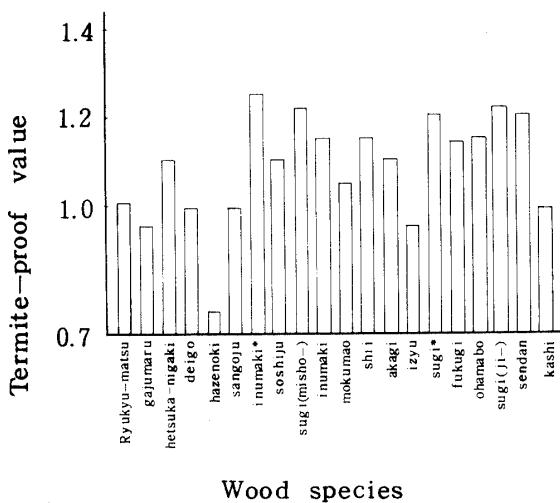


Fig. 3. Termite-proof value of Okinawan timber (tested as wood shavings)

* Harvested in Japan proper

的因子を反映する木粉試験での抗蟻値はブロック試験とは大巾に異なる結果を与える、鉋屑試験は両者の中間の値となっている。これら3者のうち建築材、家具材用の木材についての抗蟻値として最も妥当なものは何であろうか。ここで注目すべき事実は木粉試験の結果が前述したように、琉球列島に古くから伝承されてきた“構造用材としてシロアリに強い樹種”（センダン、ヘツカニガキ、イヌマキ、スキ）と完全に一致することである。既に記した通り琉球列島はシロアリの好棲息地であり、列島住民の先祖達は住みついた時からシロアリとの戦いを始めたに違いない。幾十世代にも亘る列島ぐるみでの現場実

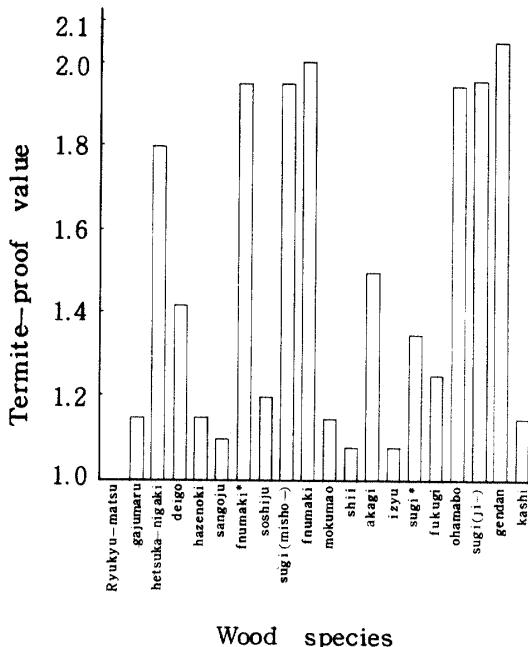


Fig. 4. Termite-proof value of Okinawan timber (tested as wood meals)

* Harvested Japan proper

験でくり返し修正を受けながら現代へ引きつがれた伝承は信頼し得る実験結果に基くものと考えられる。1000年以上を経たイヌマキの木棺、300年を経て尚健全なイヌマキやスギの住宅などがその証拠であろう。このような伝承と木粉試験結果とが完全に一致することは長期間の使用に耐えるべき構造用材の真の抗蟻値には、その理論的妥当性はともかくとして化学的因子の寄与が最も大きいことを示すものといえよう。

2 シロアリの生体重量による抗蟻値

供試材を一定期間シロアリに食害させたのち供試材の重量損失を判定する方法には実験的な困難を伴うことがしばしばである。そのひとつは食害された供試材の水洗にある。つまり試験終了後の供試材を水洗し充分洗浄をしたのち乾燥秤量するが、比較的操作が容易なブロック試験の場合でさえかなりの注意を必要とする。例えばシロアリは好んで春材部を攻撃し、秋材部を選択的に残しやすく、水洗のさいには、このような組織の流失がおこり易い。とくに木粉の場合には組織の流失がおこり易く、細心の注意を必要とすることは言うまでもない。この点で供試材を一定期間シロアリの攻撃にさらし、経時にシロアリを集め、その生体重量を測定することは極めて有利と判断される。抗蟻性の大きい木材はシロアリに食害されることが少なく、それだけに生体重量がより小さくなることが期待される。しかしこのさいシロアリを傷つけないようにして捕集することが必要であり、実験の部で述べたように、白熱電球で照射駆逐する方法によって一応の成功を収めることができた。なお試験開始後10日目前後からシロアリもこのような取扱いに馴れてくるようになった。Fig. 5 に木粉試験について得られた結果をリュウキュウマツの場合の生体重量の減少を一応の基準とし、その勾配を0.5として換算したものを示した。これをFig. 4の結果と比較的対照すると樹種についての順位は両者は大体において一致しているが、

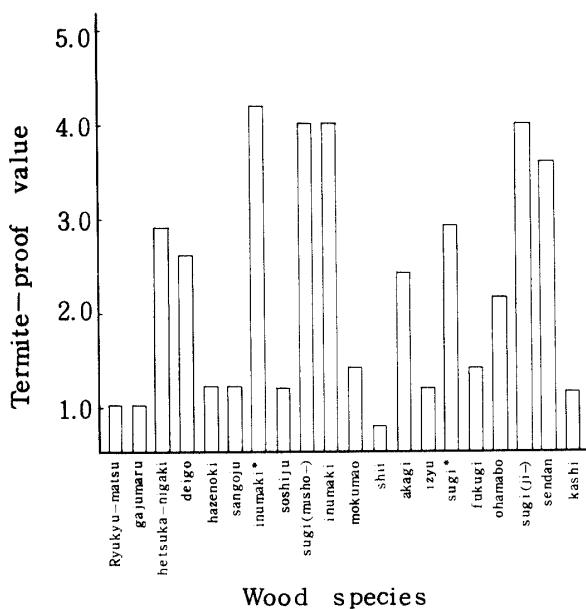


Fig. 5. Termite-proof value of Okinawan timber by the gravimetric determination of test termite (tested as wood meals)

* Harvested in Japan proper

ヘツカニガキ、オオハマボウは相対的に小さくなっている。また全体として抗蟻値の開きが大きくなるなど若干の問題点はあるが木粉試験をかなり忠実に反映しており、簡便法として充分使用可能と考えた。

3 抽出成分の寄与

前述のように材の抗蟻値は樹種によってかなりのちがいがみられ、しかもその原因としては化学的因素が最も重要と考えられた。ここではこの化学的因素を更に鮮明に浮び上らせる目的として、そ

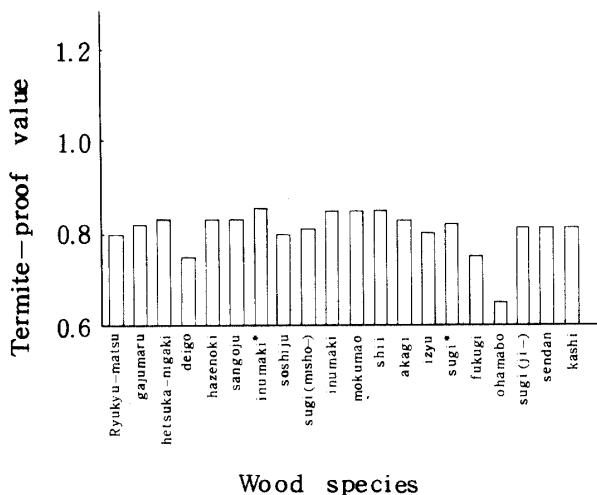


Fig. 6. Termite-proof value of extracted Okinawan timber (tested as wood meals)

* Harvested in Japan proper

それぞれの樹種について抽出を行なったのち、抽出済の木粉および抽出物を抽出済の原木粉に再投与したものについてシロアリによる生物試験を行なった。抽出方法としては熱水抽出とアルコール：ベンゼン混液による抽出とを採用した。その結果、熱水抽出は有効成分の抽出除去に徹底さを欠き不満足なデータしか得られなかつたが、アルコール：ベンゼン混液は良好な結果を与えた。Fig. 6 に抽出済の木粉について得られた抗蟻値を、Fig. 7 に各樹種の抽出物を再投与した木粉について得られた抗蟻値をそれぞれ示した。Fig. 6 から抽出成分の抗蟻性寄与が著しいことがわかる。つまり Fig. 4 でみられた抗蟻値の樹種によるバラツキは Fig. 6 ではかなり小さくなり、リュウキュウマツの抗蟻値である 1 に近づく。

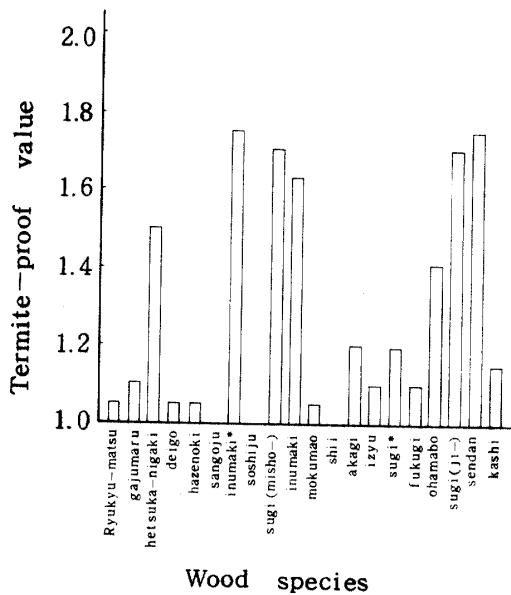


Fig. 7. Termite-proof value of extractives-charged timber
(tested as wood meals)
* Harvested in Japan proper

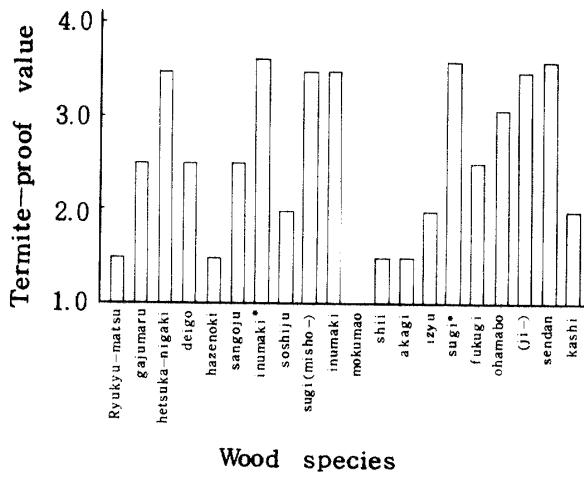


Fig. 8. Termite-proof value of extractives-charged filter paper (tested as pulp sheets)
* Harvested in Japan proper

付いているからである。また再投与した場合にみられる抗蟻値はFig. 7から明らかなように抗蟻値の大小によって2群に大別され、Fig. 4の結果とよく一致している。ただしFig. 7の抗蟻値はFig. 4のものより全体としてやや低く、これは抗蟻性に関する抽出成分の取扱い時における安定性ならびに抽出成分の木材中の存在様式と再投与したさいのそれとのちがいなどのためと推定される。樹種についてみるとデイゴ、オオハマボウなどでは比較的差が大きく、イヌマキではかなり差が小さかった。もとの木粉への再投与は抗蟻性抽出成分の寄与を完全に再現し、したがって有効成分の化学的検索を容易にするとのみはかならずしも云い切れない。そこで抽出物を沪紙に再投与した場合の試験を併せ試みた。Fig. 8に沪紙のみの値を1とした場合の結果を示した。やはりセンダン、ヘツカニガキ、スギ、イヌマキなどの抗蟻性の高い1群とその他の1群、つまりFig. 4やFig. 7に見られたパターンをよく再現している。このように沪紙への再投与による方法も充分有効であることを示しており、抗蟻値の大きい樹種として、センダン、ヘツカニガキ、スギ、オオハマボウおよびイヌマキを、比較的小さいものとして、カシ、イジュ、マテバシイおよびフクギなどをあげることができる。

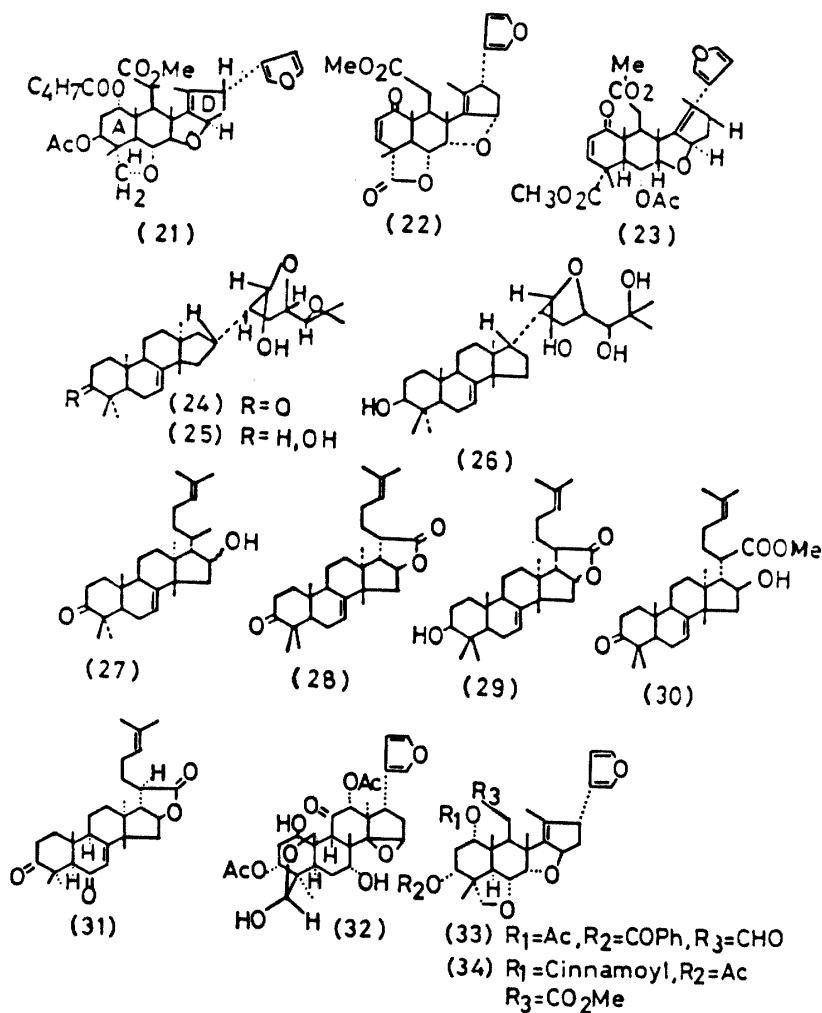
第4節　まとめ

シロアリの食害に対する抵抗性は樹種によって異なる。ここでは沖縄産材リュウキュウマツ他16樹種その後ヘツカニガキを追加し、比較のため本土産材2樹種について相対的な抗蟻値を求めた。生物試験方法としては、一定条件下に供試材をシロアリの攻撃にさらし、その際の供試材の重量減少で表現するもの、あるいは供試昆虫の生体重量の減少で表現するものなどについて検討した。供試材の形状としては、小ブロック状のもの、鉋屑状のもの、さらに木粉状のものについて試みた。その結果、Fig. 2に示すように $2 \times 2 \times 2\text{ cm}$ の小ブロックを供試材とした場合、硬くて重いカシの抗蟻値が非常に大きかった。このことは渡辺ら⁷¹⁾のイスノキ、カシおよびタブの結果とよく一致する。供試材の形態によって坑蟻値がかなり変動するが、Fig. 3の鉋屑試料ではほぼ0.9から1.3の範囲内におさまる、全体として抗蟻値が低くなる。Fig. 4に示す木粉試料では、再び樹種によるちがいがみられるようになるが、図からわかるようにセンダン、ヘツカニガキ、オオハマボウおよびイヌマキなどの2前後の高い抗蟻値を示すものと、その他の樹種についてみられる1.0から1.4前後のやや低い抗蟻値を示すものとの2群に大別される。抗蟻値のバラツキの幅は比較的大きい。Fig. 5にはシロアリの生体重量測定による抗蟻値を示し、リュウキュウマツでの場合の生体重量の減少を一応の基準とし、その勾配0.5を求め、その値で各供試材料での勾配を除して換算したものを図示した。これらをFig. 4の結果と比較対照すると樹種の順位は両者よく一致し、抗蟻値の開きはむしろ大きくなり適当であろうと考えた。前述したようにブロック試験で高い抗蟻値を示したカシが木粉での試験では抗蟻値が1.15となりほとんど抗蟻性を示さなくなる。つまり、ブロック試験法による限りでは木材の物理的要因が摂食阻害因子として作用していることを示している。その反面ブロック状ではそれほど高い抗蟻値を示さなかったヘツカニガキ、イヌマキおよびスギなどが木粉状にすることによりセンダンと共に高い抗蟻値を示し、化学的因子が強く現われてきたものと考えられる。特筆すべきことは木粉試験結果が沖縄地方における古くからの伝承つまり強い抗蟻性を有する構造用材として用いられている樹種と完全に一致する事実である。このことは構造用材の抗蟻性試験法としては木粉試験が最適であること、また構造用材の抗蟻値には化学的因子が決定的な寄与をすることを示したものである。このような観点から化学的因子の検討にとりかかった。まずそれぞれの樹種固有の抽出成分による抗蟻値への寄与を明らかにするため、それぞれの樹種について抽出を行ない抽出済の木粉および抽出物を抽出済の原木粉に再投与したものについてシロアリの生物試験を行った。熱水抽出とアルコール：ベンゼン混液による抽出のうち前者にはいくつかの問題点があり、不満足なデータしか得られなかった。これに対し、アルコール：ベンゼン混液を用いた場合はFig. 6

に示す抽出済木粉の抗蟻値、Fig. 7 の各抽出物を再投与して得られた抗蟻値に見られるように良好な結果を与えた。Fig. 6 から抽出成分の抗蟻性寄与がかなり著しいことがわかる。Fig. 4 で見られた樹種によるバラツキは Fig. 6 ではかなり小さくなり、リュウキュウマツの抗蟻値 1 に接近している。また Fig. 7 の再投与した抗蟻値は、Fig. 4 の結果とよく一致しアルコール：ベンゼン抽出が抗蟻値の化学的因子を良く代表していることを示している。さらに抽出物を涙紙に再投与した場合の試験結果 (Fig. 8) も、センダン、ヘツカニガキ、スギおよびイヌマキなどの抗蟻性の高い一群とその他の一群とのパターンをよく再現しており、涙紙への再投与の方法も有効な試験法であることを示している。このように抗蟻性に対する抽出成分の寄与は樹種によって大きく異なるが、センダン、ヘツカニガキ、スギおよびイヌマキなどではとくに著しいことがわかった。そこでまずセンダンの抗蟻性について検討することにした。

第2章 センダン材の抗蟻性成分

第1節 序



Scheme 4. Chemical structures of substances from *Melia azedarach* L. and *M. azadirachta* L.

センダン科は主として熱帯地方に約50属、800種ほど知られ、マホガニーなど有用材が多い。センダン (*Melia azedarach* L.) はヒマラヤ山脈が原産地であり、温い地域に広く分布している。^{7, 23)} 沖縄地域にも生育し、シロアリに強いということで建築、家具材としてかなり使用されている。

1964年R. Henderson ら²⁶⁾により *Melia azadirachta* L. から salanin (21), 1967年 D. E. U. Ekong¹⁶⁾ により *Melia azadirachta* L. から nimbolide (22), 1967年 M. Harris ら²⁴⁾ により nimbin (23), 1967年 D. Lavie ら⁴⁰⁾ により *Melia azedarach* L. の種実から melianone (24), および melianol (25), 1967年 D. Lavie ら⁴¹⁾ により *Melia azedarach* L. および *Melia azadirachta* L. のそれぞれの種実より meriantriol (26), 1973年 C. K. Chaing ら¹¹⁾ により *Melia azedarach* L. の樹皮から Kulinone (27), β -sitosterol, Kulactone (28), Kulolactone (29), methyl kulonate (30), 1977年 M. Ochi ら^{47, 48, 49)} により *Melia azedarach* L. var *japonica* Makino の樹皮より, sendanolactone (31), 材より sendanin (32), および種実よりリモノイド1 (33), リモノイド2 (34)などが単離されている。これらの化学構造式をまとめて, scheme 4に示した。いずれもトリテルペンまたは変形トリテルペンであるが、その多くが苦味質として知られるばかりでなく、meriantriol (26) のような昆虫(サバクバッタ)摂食阻害性成分も含まれている。またセンダン科の植物は一般に昆虫に侵されにくいとされているが、そのような観点からの活性成分についての報告は見られない。前章の結果はセンダン材中にはシロアリに活性を持つ、いわゆる抗蟻性成分を含む可能性があることを充分に予想させるものである。ここでは抗蟻性成分の分離とその性状について検討した。

第2節 実験の部

1 抗蟻性成分の分離法

本研究に使用したセンダン樹木各部について、種実は昭和44年11月下旬、木部、葉部および樹皮部については昭和47年、48年5月下旬に琉球大学与那演習林でそれぞれ採取した。

抗蟻性成分の分離方法については、センダンの各部、つまり木部、樹皮部、葉部および種実についての抽出定量は、各試料を風乾し、60~80 meshに粉粹して、常法によりソックスレーでメタノール抽出し、それをシロアリ試験に用いた。木部については3倍量のメタノールを加え、湯浴上で3時間還流処理し、これを3回反復し、溶媒を減圧で留去し、メタノール抽出物を得た。Fig. 9に示すようにこれを再び少量のメタノールにとかし、30倍量のエーテルに投入、攪拌し、エーテル可溶部・不溶部に分け、エーテル可溶部については1% NaOH で酸性およびフェノール部を抽出し、中性部とに分けた。中性部は50倍量の wakogel C-200 でカラムにかけフラクション1~27に分けた。これらのうちフラクション12, 13, 16~20 および 21~25 の3群に活性が認められ、とりわけ極性の大きいフラクション21~25の活性が著しかった。

2 生物試験法

シロアリ試験は、直径約15cm、高さ約4cmのシャーレ内で行った。メタノールに溶かした各試料をリュウキュウマツ辺材木粉(20 mesh), 場合によっては抽出済木粉および沪紙に含浸させる。メタノールを飛散させた後、シャーレに移し、含水率が69と50%になるように水分を適当に加え(リュウキュウマツ辺材木粉4.5gに水10ml、沪紙2gに水2mlをそれぞれ加える)、イエシロアリ職蟻30頭または50頭、兵蟻3頭または5頭を投入し、14日間飼育し、死虫数および死亡状況を毎日観察し、抗蟻性成分を追跡した。

シロアリのプロトゾア数の計測による方法での生物試験については試料を沪紙に含浸させ、あらかじめ生体重量を測定したイエシロアリ職蟻30頭、兵蟻3頭を投入(以下シロアリとはイエシロアリのこ

とである)，一定期間後再び生体重量を測定するとともにプロトゾアの数を計測した。その方法は、シロアリの頭部と尾部の先端を先のとがったピンセットではさみ、前後に強く引っぱると尾部の方に消化管を取りだせる。これを少量の蒸留水を滴下したスライドグラス上に押しつけ、カバーグラスをして、250～500倍で検鏡し、計測した⁴²⁾。ここでの試料は、センダン材の中性部の各処理をした活性フラクションを用いた。

3 中性部の化学処理

ここでいう中性部は、メタノール抽出物をエーテルに投入し、エーテル可溶部を1% NaOHで処理して酸性物質を除去した残りの中性部のことであり、カラムクロマトにかける前の試料である。

アルカリおよび酸処理について：

まずアルカリ処理は約500mgの中性部を1%メタノール性KOH 5mlにとかし、還流して加水分解した。TLCでチェックしながら中性部と比較して、明らかにパターンが変わったと認められたもの(5 hr処理)を試料とし、加水分解を受けたものと受けないものとに分けた。酸処理は約500mgの中性部を1%メタノール性HCl 5mlとともに4 hr処理し、得られた試料について、アルカリ処理と同様に行なった。

NaBH_4 還元および KMnO_4 酸化について：

NaBH_4 還元は約300mgの中性部をメタノール10mlにとかし、苛性ソーダで弱アルカリにして NaBH_4 150mgを加え、ほとんどカルボニール基が確認できなくなるまで、TCLで確認しながら、常温でかくはんして、4 hr反応させ弱酸性にしてエーテルで抽出した。 KMnO_4 酸化は、約500mgの中性部をアセトン50mlにとかし、0.01N KMnO_4 溶液を滴下し、その紫色が1～2分保持するにいたしました(約6ml)。アセトンを留去し、エーテルで抽出し試料とした。

第3節 抗蟻性成分の分離と性状

1 抗蟻性成分の分離

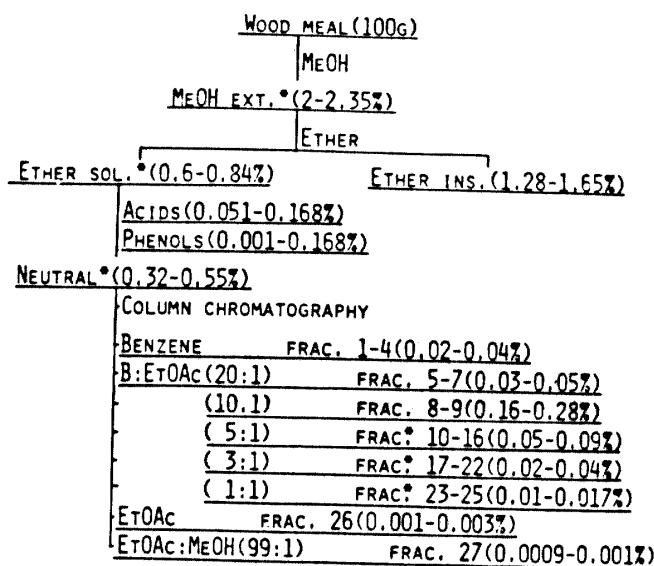


Fig. 9. Separation scheme of termite-active fraction from Sendan wood

*termite-active fraction

センダン木粉中で飼育したシロアリは、モッコク⁵⁷⁾の場合と同様、腹部が次第に扁平となり、肛門から粘稠な黒い液状物を分泌して死亡する。

そこでシロアリ試験を平行しながら、抽出成分を木粉および涙紙に含浸させ抗蟻性を追跡した。さまざまの分離法を試みたが多くの場合効力が分散してしまい適当とはいえないかった。最終的に Fig. 9 に示すような分画を行い、ほぼ目的を達することができた。

まず木部、樹皮部、葉部および種実のメタノール抽出物について生物試験を行うと、抗蟻性の大きさは Tab. 2 に示すように、樹皮部 > 葉部 > 木部 > 種実の順であった。中性部を分別し Tab. 3 に各試料のシ

Table 2. Results of termite test and weight percentage of MeOH ext. from some parts of Sendan tree

Test materials	MeOH ext. %	Number of dead termite		
		Workers	Soldiers	Total
Control		2	0	2
Wood (W)	2.1	30	4	34
Extracted W		2	1	3
Bark (B)	7.69	50	4	54
Extracted B		2	0	2
Leaf (L)	4.62	38	3	41
Extracted L		1	1	2
Seed (S)	3.1	13	2	15
Extracted S		2	1	3

ロアリ試験の結果を示した。Tab. 4 の結果は未抽出木粉の平均死虫数を 100 とした場合、各試料の平均死虫数を比活性と仮定して算出した数値である。抽出済センダン木粉には弱い活性しかみられないから、メタノール抽出物に抗蟻性成分はほとんど移行したものと考えられる。メタノール抽出物をエーテル可溶、不溶部に分けた場合、エーテル可溶部の方に、活性は移行し、エーテル可溶部に不溶部を混合しても効力には変化がみられない。またエーテル可溶部をさらに、酸性部、フェノール部および中性部に分画すると抗蟻性はすべて中性部に移行する。中性部に酸性部およびフェノール部を混合しても抗蟻性には大きなちがいはみられなかった。したがって、抗蟻性成分はほとんどこの中性部に移行したといえよう。このように各抽出物をそれぞれ涙紙および抽出済センダン木粉に含浸して行なったシロアリ試験では双方の活性にはほとんど差がみられない。したがってシロアリ試験は、実験のすすめやすい涙紙試験の方が有利である。また 3 倍量投与したもの、5 倍量投与したものについて比較検討したが、ある程度の濃度依存性はみられるが、それほどはっきりしたものではなかった。さらに抗蟻性フラクションを追求しようとして中性部をシリカゲルカラムにチャージし、溶離溶媒をいろいろ検討した結果、Benzene : EtOAc 混合溶媒がすぐれていたので、中性部をベンゼンにとかしてチャージしたのち、Benzene : EtOAc で溶離した Tab. 5 に示すように、中性部はフラクション 1 ~ 27 に分けられ、そのうち結晶性フラクションはフラクション 3, 7, 9, 12, 13, 20, 21 および 25 で他は油状物であった。Tab. 6 に各フラクションのシロアリ試験の結果を示した。これより少なくとも 3 群、つまりフラクション 12, 13 とフラクション 16 ~ 20 およびフラクション 21 ~ 25 の 3 つの活性成分の存在が考えられ、とりわけ、極性の大きいフラクション 21 ~ 25 の活性が著しい点が注目された。Tab. 7 には Tab.

6の結果のカラムにかける前の中性部の死虫数の活性を100とした場合の各試料および中性部の各フラクションの比活性を示した。これより、各フラクション(1~27)を再び混合したものの比活性が92で、原中性部のものより若干さがり、さらに個々のフラクションの比活性を合計すると88となりやはりやや低目であるが、シロアリ試験の精度としては、まずまずの結果と考えられる。中性部のTLC図をFig. 10に示した。これより中性部は約16種類以上の物質より構成され、Tab. 5の結果と併せ考察すると、Benzene:EtOAc(10:1)フラクションは中性部の約50%をしめるが、その大部は結晶化する。このものは標品とのTLCおよびIRの比較により β -sitosterolであることを確認した。 β -sitosterolを指標として考えれば、これを含めてこれより大きいRf値をもつフラクションには生物活性は認められず、より小さい方に認められた。つまり、Benzene:EtOAc(5:1)~(1:1)で溶離されるフラクションであり、量的には中性部の約20~25%に相当する。TLC的には、ほぼ7個のスポットからなるといえよう。活性フラクション12~25のいづれも、2,4ジニトロフェニルヒドラジンによる呈色反応(+)およびIRでカルボニール基またはエステル基、二重結合、OH基の存在が推定さ

Table 3. Results of termite test (indicated as the number of dead termite)

Test materials	Exp. 1		Exp. 2.		Exp. 3.		Exp. 4.	
	W	FP	W	FP	W	FP	W	FP
Original W	23		25		25		23	
Extracted W	2		1		3		2	
FP		2		2		2		3
MeOH ext.	1t	19	33		23	25	22	26
	3t	27	28		26	28	25	29
	5t	34	40	33	34		34	34
Ether sol.	1t				23	25	24	25
	3t	25	29		29	28	28	28
	5t	25	30	34	32		34	35
Ether ins.	5t	5	5		4	4	4	3
Ether sol.+ins.	1t				22	23	23	23
	3t				24	28	25	26
	5t			34	34		30	31
Acids+phenols(AP)	5t	4			5	4	4	4
Neutral(N)	1t				23	24	22	23
	3t				25	26	23	26
	5t			31	32		32	33
N+AP	1t				20	22	19	20
	3t				25	27	23	25
	5t			27	29		29	30

W: wood meal, FP: filter paper, t: times

れた。また Ehrlich 反応 (+) でフラン環存在の可能性も推定された。活性フラクションにはこのようにカルボニール基その他官能基の存在が推定されたので、活性発現に関与する官能基を推定するため中性部の酸・アルカリ処理、NaBH₄還元およびKMnO₄酸化を試み、活性の変化を探ろうとした。ここで各試料の10倍量を沪紙に含浸し、シロアリ職蟻30頭、兵蟻3頭を投入して行なった。まずアルカリ処理についてはFig. 11に示すようにシロアリに対する活性は鹹化部では消失する。不鹹化部では弱くはなるが明らかに残存している。この際の回収率は鹹化部で8%, 不鹹化部70%であった。酸処理での回収率は、アルカリ可溶部約7%，中性部で約80%であり、いづれも殺蟻性は消失する。中性KMnO₄酸化での回収率は約70%であったが、Fig. 12に示すように、シロアリに対する活性は減少する。

NaBH₄還元での回収率は約90%，シロアリに対する活性は消失する。以上のようにセンダン材の抗蟻性は酸またはアルカリ処理による加水分解で殆ど失われることから、その主要な活性成分はエステル型であり、酸化還元に対しても抵抗性の少ない物質であろうと推定される。

また試験終了時にシロアリの生体重量を測定するとともに、シロアリ体内のプロトゾア数も計測する

Table 4. Degree of relative toxicity (The number of dead termites in the case of original wood meal is assumed to be 100 as the standard degree of toxicity)

Test materials	Degree of toxicity	
	W	F P
Original W	100	
Extracted W	8	
FP		10
MeOH ext.		
1t	90	118
3t	110	120
5t	142	142
Ether sol.		
1t	93	104
3t	115	120
5t	131	136
Ether sol.	5t	29
Ether sol. + ins.		
1t	94	96
3t	103	113
5t	133	135
Acids+phenol (AP)	5t	16
Neutral (N)		
1t	90	98
3t	100	108
5t	132	136
N + AP		
1t	81	87
3t	100	108
5t	117	123

W : wood meal FP : filter paper

ことにした。つまり、これまで殺蟻性ということでもっぱら死んだシロアリの数を数えて活性を表示したが、シロアリ試験を別の角度からみてみようと考え第1章で活性検定法としてシロアリの生体重量測定法を提案した。ここでは更に一步を進めシロアリの消化管に共生するプロトゾアの数を計測する方法についても検討した。Tab. 8にはシロアリ1頭当たりの生体重量減少の割合とシロアリの消化管に見出されるプロトゾア数とを並置して示した⁴²⁾。なお、ここではFig. 11, 12でのシロアリ試験を終了したものについて行った。ここで、中性部がブランクになっているのは、8日目ですでに全滅しており測定対象にならなかったためである。生体重量減少の割合が大きいほどシロアリの動きは不活発であったが、これと並行してプロトゾア数が減少している。プロトゾアは殺蟻性のある不酸化物、KMnO₄

Table 5. Column chromatography of neutral fraction
(charged 13 g)

Eluting solvent	Volume (ml)	Fraction number	Crystalline solid	Weight (mg)
Benzene (B)	700	1		152
		2		200
		3	S-1	360
		4		233
B: EtOAc (20: 1)	3500	5		450
		6		390
		7	S-2	401
		8		4175
B: EtOAc (10: 1)	5600	9	S-3	2504
		10		251
		11		305
		12	S-4	415
B: EtOAc (5: 1)	3600	13	S-5	520
		14		210
		15		240
		16		222
B: EtOAc (3: 1)	3900	17		150
		18		310
		19		115
		20	S-6	220
B: EtOAc (1: 1)	3000	21	S-7	153
		22		131
		23		134
		24		130
EtOAc	2000	25	S-8	150
		26		73
		27		40
Total weight				12630 (mg)

Table 6. Results of termite test (on the neutral fraction)

Test materials	Number of dead termite	Test materials	Number of dead termite
Filter paper	0	Fraction 13	2
Neutral	37	14	0
Mixed fractions	34	15	0
Fraction 1	0	16	1
2	0	17	1
3	0	18	4
4	0	19	1
5	0	20	1
6	0	21	2
7	0	22	4
8	0	23	9
9	0	24	2
10	0	25	3
11	0	26	0
12	2	27	0

Table 7. Relative toxicity of the neutral fraction

Test materials	Relative toxicity	Test materials	Relative toxicity
Filter paper	0	Fraction 13	5
Neutral	100	14	0
Mixed fractions	92	15	0
Fraction 1	0	16	3
2	0	17	3
3	0	18	12
4	0	19	3
5	0	20	3
6	0	21	5
7	0	22	12
8	0	23	24
9	0	24	5
10	0	25	8
11	0	26	0
12	5	27	0

酸化生成物を投与したものでは、まったくみられない。それら以外では100～200匹が生存している。一方、生体重量減少の割合からみると、殺蟻性の大きいものほどその減少量も大きく、プロトゾアの関係とよく一致した。

前述したようにセンダン中性部のカラムクロマトグラフィーにより分別したフラクションからS-5およびS-6（Tab. 5参照）が得られ、それぞれ中性部のほぼ30%の活性を示し、合計してセンダンの全抗蟻性のほぼ60%を両者で説明されることになる。このような観点から最も重要と考えられる両者の分離と化学構造を検討することにした。

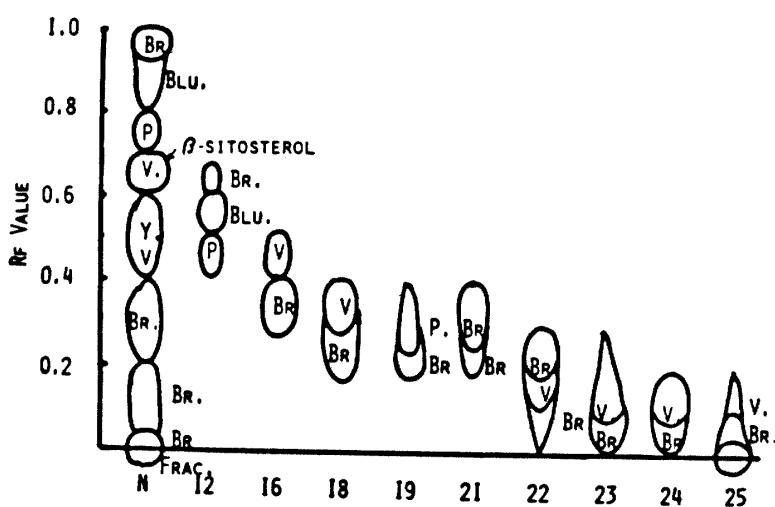


Fig. 10. Thin-layer chromatogram of neutral fraction, Solvent system : benzene : EtOAc (1 : 2), sprayed with 50% H₂SO₄, N : neutral, Frac. : fraction, color symbols ; Br. : brown, Y. : yellow, Blu. : blue, P. : pink, V. : violet

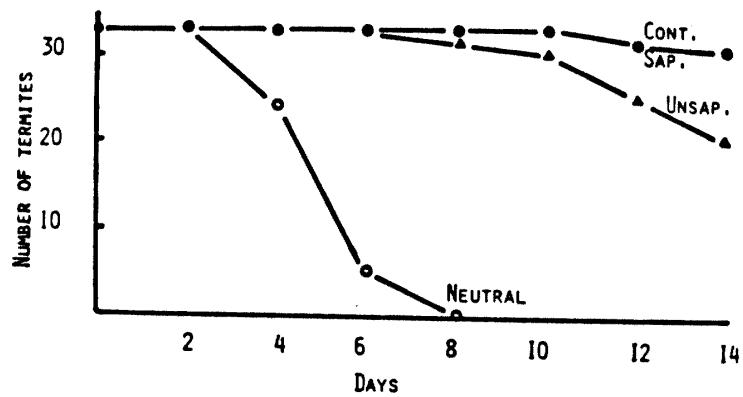


Fig. 11. Bioactivity of alkali treated products
Cont: control, Sap: saponification. Unsap: unsaponification

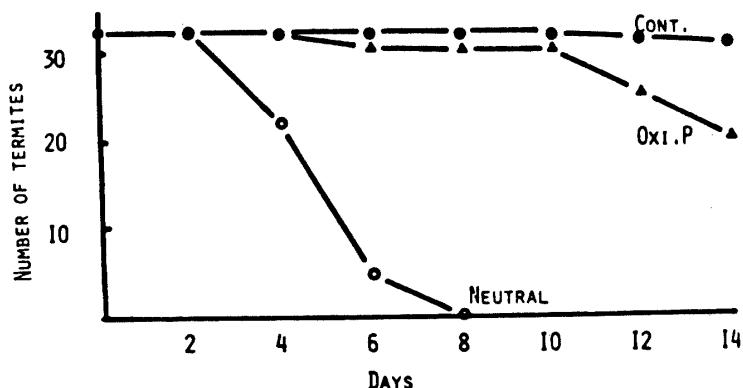


Fig. 12. Bioactivity of $KMnO_4$ oxidation products.
Cont. : control, Oxi. P : oxidation products

Table 8. Weight loss ratio (percent) of a termite and mean number of protozoa

Test materials	Weight loss ratio (%)	Mean number of protozoa
Control	0	600
Neutral	—	—
$KMnO_4$ oxidation	19.7	0
Alkali treatment		
saponified portion	6.2	100 ~ 200
unsaponified portion	14.5	0
Acid treatment		
hydrolyzed portion	5.2	200
unhydrolyzed portion	12.4	50

2 抗蟻性成分の性状

中性部のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで、Benzene : EtOAc (5 : 1)により溶離したフラクションからS-5(仮称)、Benzene : EtOAc (3 : 1)より溶離したフラクションからS-6(仮称)の結晶がそれぞれ収率が0.01%および0.02%であった。しかし実際にはS-5とS-6との分離は困難を極めた。

2-1 S-5の性状について

中性部をBenzene : EtOAc (5 : 1)で溶離したフラクションをアセトンから反覆再結して無色針状晶(S-5, 仮称)が得られた。収率0.01%, mp. 180~181°C, $[\alpha]_D^{26.5}$ -32, Rf値(TLC)

0.6 (Benzene : EtOAc = 1 : 2) Liebermann - Burchard 反応陽性(緑色からゆっくり黒褐色), SbCl₃で茶褐色, Ehrlich反応陽性(黄赤色)でありフラン環を有するイソプレノイドの一種と推定された。uv λ_{max} MeOH 205 nm (ϵ , 20619), 215 nm (ϵ , 16956), 223 nm (ϵ , 9754), 276 nm (ϵ , 18307) は共役系の存在を, IRスペクトルではエステル結合(1725 cm^{-1})と芳香核または二重結合(1635 cm^{-1})ならびにフラン環(1500 と 878 cm^{-1})の存在が示唆される。また n.m.r.スペクトルでは 0.85 ppm (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.05 ppm (3H, s, $-\text{CH}_3$), 1.20 ppm (3H, s, $-\text{CH}_3$)と 1.33 ppm (3H, s, $-\text{CH}_3$)により4個の三級メチル基の存在, 1.85 ppm (3H, s, $-\text{OCOCH}_3$)と 2.17 ppm (3H, s, $-\text{OCOCH}_3$)より2個のアセトキシル基の存在が推定される。なお 3.45 ppm (2H, d, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.25 ppm (1H, q, $-\text{CH}-\text{O}-$), 4.79 ppm (1H, d, $-\text{CH}-\text{OAc}$), 4.95 ppm (1H, d, $-\text{CH}-\text{OAc}$)などの他, 5.59 ppm (1H, t, $-\text{CH}-\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{ph}$), 5.75 ppm (1H, t, $=\text{CH}-$)、さらに 6.25 ppm (1H d)と 7.34 ppm (2H, d)は β -置換フラン環のシグナルに一致する。 6.40 ppm (1H, d, J = 16 c.p.s)と 7.70 ppm (1H, d, J = 16 c.p.s)はそれぞれ桂皮酸エステルの共役二重結合部,

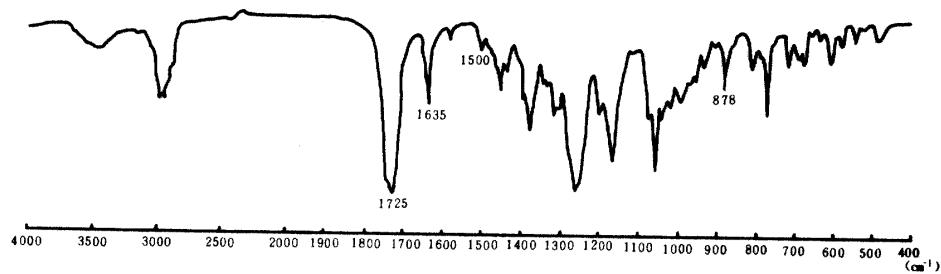
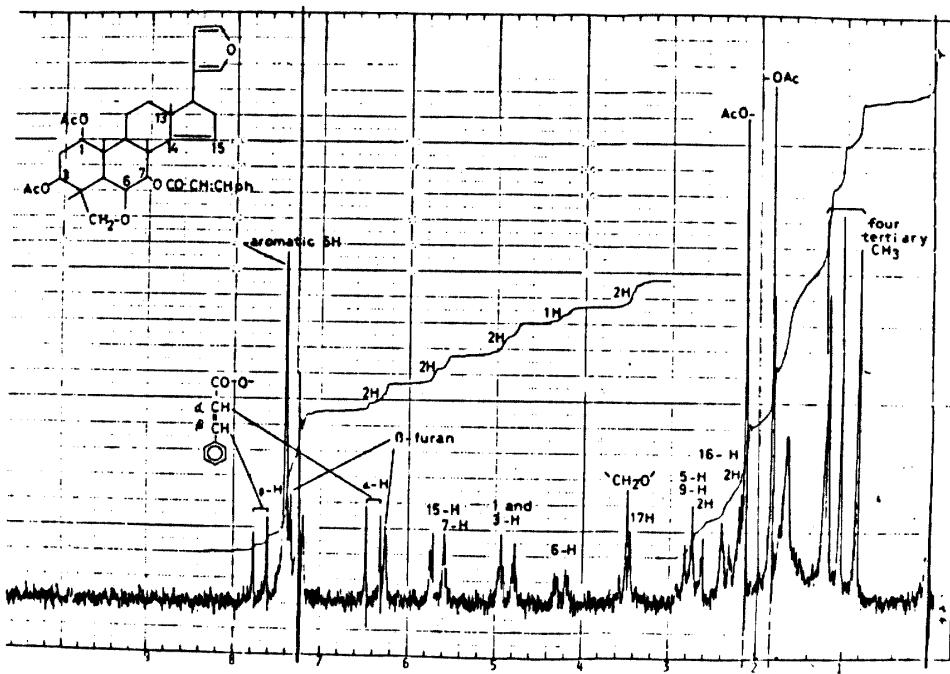


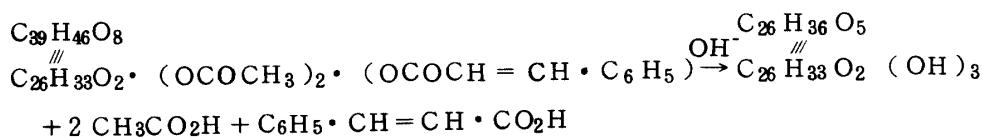
Fig. 13. IR spectrum of S-5 (KBr)

Fig. 14. NMR spectrum of S-5 (CDCl₃)

$\alpha = \text{H}$, $\beta - \text{H}$ に相当する。7.40 ppm (5 H, s) は桂皮酸の5個の芳香核プロトンに一致する (S-5 の IR および n.m.r スペクトルを Fig. 13, 14 に示した)。S-5 の元素分析結果は、後述の S-5 不鹼化物の分子式から推定される分子式 $C_{39}H_{46}O_8$ (計算値: C, 72.87; H, 7.21, 実験値: C, 72.57; H, 7.33) によく一致するがマススペクトルには相当する $M^+ 642$ はみられない。しかし $m/e 60$ (CH_3COOH), $m/e 148$ ($phCH=CHCOOH$) のフラグメントイオンは明瞭に現われている。ガスクロマトグラフィーでの保持時間、42分 (Silicon OV-17, 1.5% Chromosorb, 60/80 mesh, glass column ($3\text{ mm} \times 1\text{ m}$), column temp. $150 - 250$ ($2^\circ\text{C}/\text{min}$), detector temp. 275°C injection temp. 260°C , carrier gas. N_2 30 ml/min FID Hitachi 063) 以上のデータより S-5 は2個のアセチル基と1個のシンナモイル基、 β -置換フラン環、三置換二重結合とエーテル型酸素などを活性原子団として保持するものと推定され、これを確認するためにアルカリによる加水分解を試みた。

2-2 S-5 の不鹼化物について

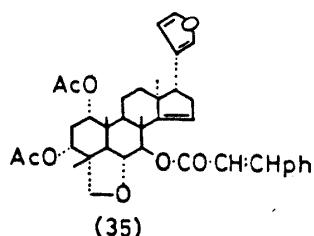
S-5, 50 mg に 2% エタノール性 KOH 5 ml を加え、30分間、煮沸し、減圧で溶媒を留去し、5 ml の蒸留水を加え、クロロホルムで不鹼化部を抽出し、preparative TLC (Rf 値 0.4 $CHCl_3 : MeOH : H_2O = 7 : 2 : 1.5$) により 20 mg の無色針状晶を得た。mp $295 \sim 298^\circ\text{C}$, uv λ_{max}^{MeOH} 225 nm (ϵ , 1813) は明らかに鹼化により 273 nm の強い吸収が消失することを示す。IR スペクトルでは 3430 cm^{-1} , 3250 cm^{-1} に OH が新生したことを示しているが、S-5 に見られた 1725 cm^{-1} と 1635 cm^{-1} の吸収は消失している。また 1500 cm^{-1} と 878 cm^{-1} に見られるフラン環はそのまま残存したことを示す。n.m.r スペクトルでは 0.86 ppm (3 H, s), 0.92 ppm (3 H, s), 1.12 ppm (6 H, s) で 4 個の 3 級メチル, 1.25 ppm (3 H, s, -OH), 3.58 ppm (2 H, d, -CH₂-O-), 3.95 ppm (2 H, s, -CH-O-OH), 4.05 ppm (1 H, q, -CH-OH), 4.20 ppm (1 H, q, -CH-O-), 5.60 ppm (1 H, q, =CH-), 6.27 ppm と 6.20 ppm (β -置換フラン環) などのシグナルが認められる。以上の結果は S-5 ($C_{39}H_{46}O_8$) の鹼化により 2 個のアセチル基、1 個のシンナモイル基が脱離して生成した物質であることを示す。従って本物質のマススペクトル ($M^+ m/e 428$) はその分子式が $C_{26}H_{36}O_5$ ($M = 428$) であることを支持するばかりでなく、同時に S-5 の分子式 $C_{39}H_{46}O_8$ を支持すると云えよう。すなわち、



従って不鹼化部 $C_{26}H_{36}O_5$ は 4 個のメチル基、3 個の OH 基、1 個のフラン環、三置換二重結合、エーテル結合 - $\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ を有するから 4 環性でなければならない。つまり 4 個の炭素を失って末端に β -置換フラン環を形成する C_{26} の典型的な degraded triterpene の一種であると推定される。確認のため S-5 を鹼化して、不鹼化部を溶媒抽出した残りの水層を希 HCl で弱酸性とした後、クロロホルムで抽出し、preparative TLC (Rf 値 0.33, $CHCl_3 : MeOH : H_2O = 7 : 2 : 1.5$) で分取し 5 mg の粉末状化合物を得た。このものの uv λ_{max}^{MeOH} 273 nm (ϵ , 20129) は桂皮酸のデータとよく一致する⁶⁴⁾。TLC による直接の比較および呈色反応、co-gaschromatography 保持時間、27分 (Silicon SE-52, 1.5% Uniport 60/80 mesh stainless column ($3\text{ mm} \times 2\text{ m}$), column temp. $100 - 250^\circ\text{C}$ ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) detector temp. 275°C injection temp. 260°C , carrier gas: N_2 30 ml/min, FID) で桂皮酸と一致した。

以上のデータは D. E. U. Ekong ら¹⁷⁾ により *Melia azedarach* L. と *Melia azadirachta*

indica L. から単離された nimbozin A (35) (Scheme 5), $C_{39}H_{46}O_8$ mp. 180~183°C, $[\alpha]_D -38.6$, および uv, IR, n. m. r などのデータによく一致した。



Scheme 5. Chemical structure of substance from *Melia azedarach* L.

2-4 S-6 の結晶について

前述したように, Benzene : EtOAc (3 : 1) で溶離したフラクションから MeOH : $(CH_3)_2CH_2O$ で再結をくり返すと S-6 (仮称) が得られる。收率 0.02%, mp. 232~234°C, $[\alpha]_D + 33.56$, Rf 値 (TLC) 0.4 (Benzene : EtOAc = 1 : 2), Liebermann-Burchard 反応 (+), Ehrlich 反応 (-), 一種のテルペンと推定された。uv λ_{max}^{MeOH} ; 218 nm (ϵ , 1655), 277 nm (ϵ , 52), IR; 3320 cm^{-1} (OH 基), 1700 と 1450 cm^{-1} (エステル結合), 1380, 1320, 1305, 1187, 1178, 1058, 1032, 1013, 940, 870, 810 cm^{-1} , n. m. r; 0.74 ppm (3 H, s), 0.76 ppm (3 H, s), 1.00~1.4 ppm (9 H, m) が 5 個の 3 級メチル (?), 1.90 ppm (3 H, s, $-OCOCH_3$), 2.58 ppm (7 H, s, メチレンプロトン 4 個 (?)) $-OH$ 基 3 個のプロトン), 3.54 ppm (3 H, s, $-CHOH$), 4.15 ppm (1 H, q), 5.20 ppm (1 H, q, $-CH-OAc$), 5.65 ppm (1 H, s), 6.00 ppm (1 H, s), などのシグナルが認められる。元素分析, $C_{28}H_{38}O_5$ として, 計算値: C, 70.01; H, 9.71, 実験値: C, 70.19; H, 9.60, マススペクトルでは, m/e 334 ($M^+ - CH_3COOH$), m/e 316 ($M^+ - CH_3COOH - H_2O$), m/e 298 ($M^+ - CH_3COOH - 2 \times H_2O$), m/e 280 ($M^+ - CH_3COOH - 3 \times H_2O$) などのフラグメントイオンが検出された。ガスクロマトグラフィー, 保持時間 48 分, (条件は S-5 の場合と同じ)。以上のデータより S-6 は分子中に水酸基 3 個の他, アセチル基 1 個を含むエステル結合を有するものと推定される。なお S-6 の IR および n. m. r スペクトルを Fig. 15, 16 に示した。

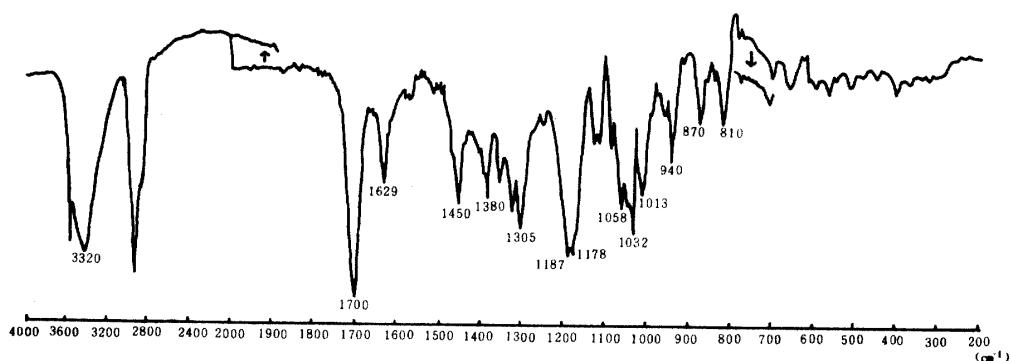
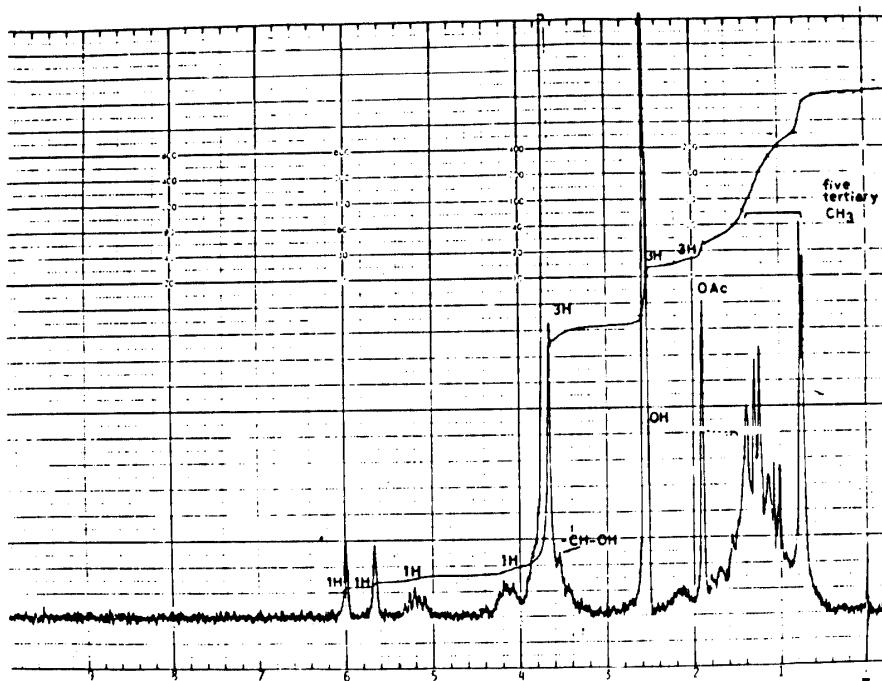


Fig. 15. IR spectrum of S-6 (KBr)

Fig. 16. NMR spectrum of S-6 (CDCl_3)

2-5 S-6のアセタートについて

S-6の20mgに $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$: pyridin (1 : 1) 2mlを加え, 90°C, 2 hr反応させ, 常法によりアセタートを調整した。

mp. 155~156°C, n.m.r; 0.85 ppm (6H, s), 1.24 ppm (3H, s), 1.65 ppm (6H, s) で3級メチル5個(?)、1.98 ppm (6H, s, $-\text{OCOCH}_3$)、2.10 ppm (6H, s, $-\text{OCOCH}_3$)、2.05 ppm (4H, s)、2.65 ppm (1H, s)、5.25 ppm (4H, q, $-\text{CH}-\text{OAc}$)、5.55 ppm (1H, d)、6.08 ppm (1H, s)などのシグナルが認められる。元素分析 $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_8$ として、計算値、C, 66.90 ; H, 8.52, 実験値、C, 67.50 ; H, 8.50, マススペクトルでは、m/e 460 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COOH}$)、m/e 400 ($\text{M}^+ - 2 \times \text{CH}_3\text{COOH}$)、m/e 340 ($\text{M}^+ - 3 \times \text{CH}_3\text{COOH}$)、m/e 280 ($\text{M}^+ - 4 \times \text{CH}_3\text{COOH}$)などのフラグメントイオンが検出された。つまり4個のアセチル基が結合していると推定される。

2-6 S-6不鹼化物について

S-6, 50mgに0.1Nメタノール性KOH 15 mlを加え、2hr、煮沸し、溶液を減圧で留去し、5mlの水を加え、クロロホルムで抽出し粉末として得られたものを preparative TLC にかけ Rf 値 0.3 ($\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 7 : 2 : 1.5$) に相当するものを分取し 10mgを得た。マススペクトルより、 $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (M^+ m/e 334) が得られた。

以上のデータよりS-6は1個のアセチル基と3個の水酸基を持つことが分る。以上の性質を有する化合物は文献未記載であり、新物質を考えられたが、本物質のこれ以上の追究は行わなかった。これは主としてS-6の含有量が著しく低いことによるものである。

第4節 まとめ

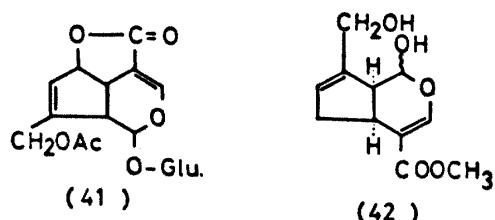
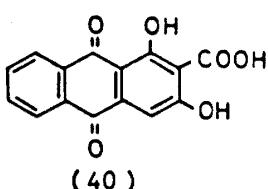
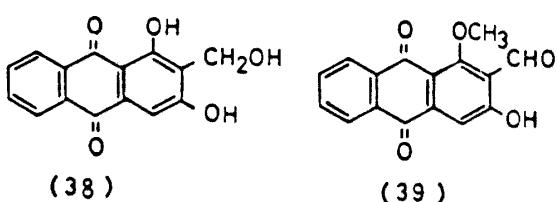
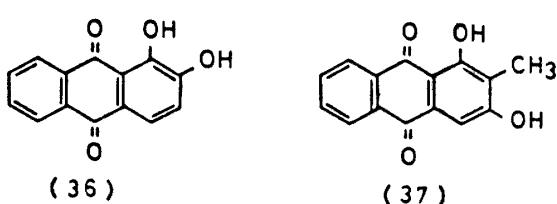
センダンは薬用および有用材として重宝され、またサバクバッタの摂食阻害成分などが確認され居り、昆虫（シロアリ）にもこのような成分の可能性が考えられたので抗蟻性成分を追求した。メタノール抽出物中の中性部に抗蟻性成分は100%移行し、それをシリカカラムクロマトグラフィーにより分別して、活性成分S-5, S-6（仮称）を得た。それらは呈色反応などからトリテルペンであろうと推定され、誘導体および分解実験など、各スペクトルデータよりS-5は nimbolin A, S-6は新物質と推定された。

ついで、センダンにつぐ抗蟻性の大きいヘツガニガキを検討することにした。

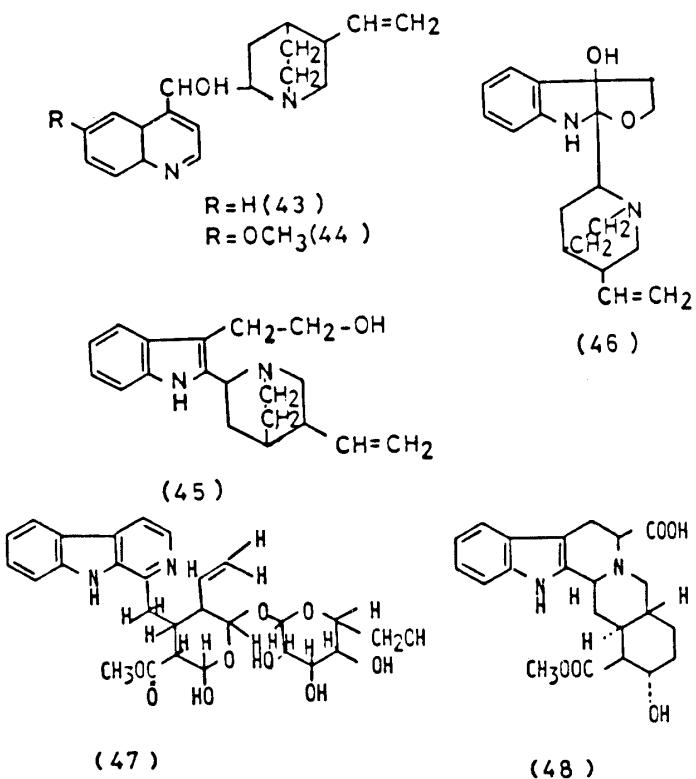
第3章 ヘツガニガキの抗蟻性成分

第1節 序

アカネ科は熱帯を中心として南北両半球に広く分布し、世界で425属、5000種を産する。そのうちタニワタリノキ属 (*Adina Salib*) は熱帯アジアに10数種、わが国ではタニワタリノキとへ



Scheme 6. Chemical structures of substances from *Rubiaceae*

Scheme 7. Chemical structures of substances from *Rubiaceae*

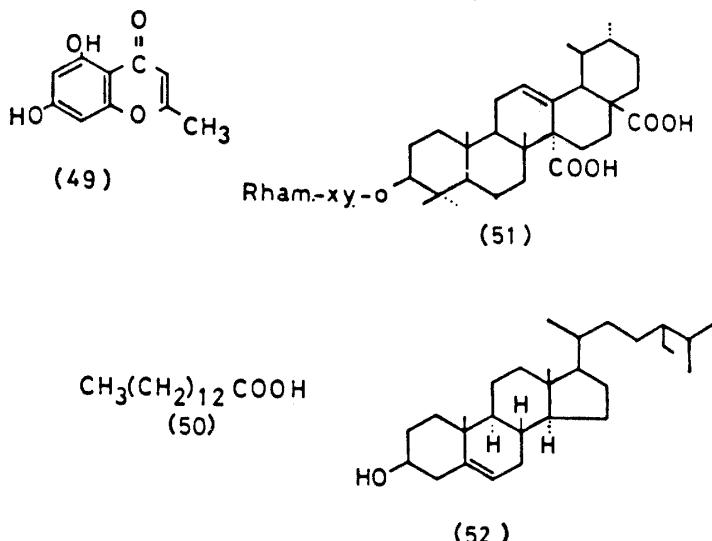
ツカニガキの2種が知られている。ヘツカニガキ (*Adina racemosa* Miq.) は亜熱帯に位置する琉球列島のうち沖縄本島、久米島、伊平屋島に分布している^{22,23,70}。

アカネ科の植物は媒染々料として古くから用いられており、一連のアントラキノン誘導体、arizarin (36)¹⁸, rubiadin (37)^{6,8}, lucidin (38)^{6,7,9}, damnaconthal (39)⁵³, munjistin (40)^{52,60} などが単離されているほか、asperuloside (41)²⁰, genipin (42)¹⁴ などの苦味質も単離されている。またキノリン系アルカイドとして cinchonin (43)⁵⁵, cinconidine, quinine (44)⁵⁵, quinidine, cinchonamine (45)⁵⁴ および quinamine (46)⁷² などが知られており古くから医薬品として、とくにマラリヤに対する特効薬として使用してきた。その他、抗腫瘍性物質 palinine (47)⁶⁵ や 5 α -carboxycorynanthine (48)¹⁰ などの単離も報告されている。これらをまとめて Scheme 6, 7 に示した。このようにアカネ科は医薬としても有用なものを多く含んでいる。

1967年、同科のタニワタリノキ (*Nauclea orientalis* L.) については藤田ら¹⁹により、心材成分の化学的検討がなされ、2-methyl-5, 7-dihydroxychromone (noreugenin) (49), palmitic acid (50), naucleoside (51), β -sitosterol (52) が単離されている。しかし抗蟻性の立場からの検討はなされていない。これらの化学構造式を Scheme 8 に示した。

ヘツカニガキは古くから沖縄地方では、イヌマキやセンダンについて、建築材、家具材、土木工事や墓場の構造材料などのように腐朽やシロアリに対する抗蟻性を必要とするところに用いられてきた。

第1章に述べた通り、小ブロック状での抗蟻性試験結果も木粉状での結果もヘツカニガキがセンダンと同様に抗蟻値の高い樹種であることを示した。このような観点から抗蟻性成分の単離と同定を試みた。

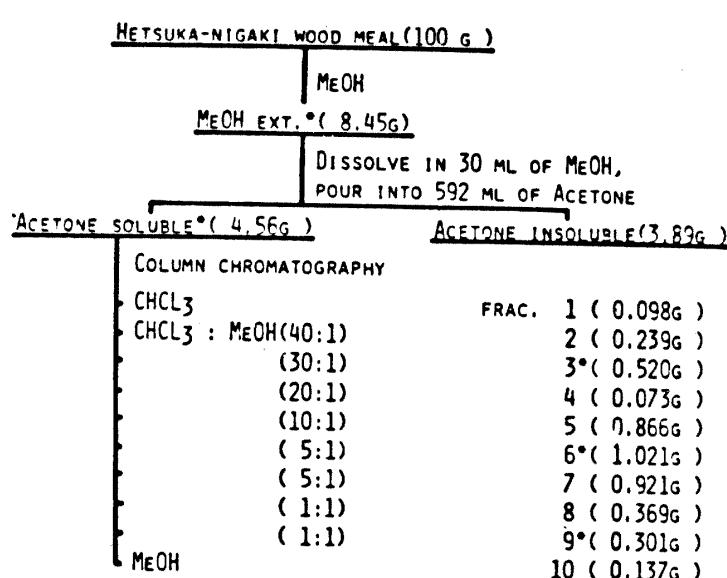
Scheme 8. Chemical structures of substances from *Rubiaceae*

第2節 実験の部

1 抗蟻性成分の分離

本研究に使用したヘツカニガキ樹木各部の試験材料は、琉球大学与那演習林と国場組半地果樹園内で採取した。

抗蟻性成分の分離は次に記載の生物試験を併用しながら検討した。まず溶離溶媒による分離はFig. 17

Fig. 17. Separation scheme of termite-active fraction from Hetsuka-nigaki wood (*Adina racemosa* Miq.)

* Termite active fraction

に示す方法が適当であった。ヘツカニガキ樹の各部、つまり木部、樹皮部および葉部については、各試料を風乾し、60~80 mesh に粉碎し、常法によりソックスレーでメタノール抽出を行い、Tab. 9

Table 9. Results of termite test and weight percentage of MeOH ext. from some parts of Hetsuka-nigaki tree

Test materials	MeOH ext. %	Number of dead termite			Total
		Workers	Soldiers		
Wood (W.)	8.45	11	3		14
Extracted W.		1	0		1
Bark (B.)	30.27	44	5		49
Extracted B.		2	1		3
Leaf (L.)	15.00	14	5		19
Extracted L.		3	1		4

Table 10. Results of teamitcidal test of various samples from Hetsuka-nigaki wood and bark

Test materials	Number of dead termites		Degree of toxicity*	
	Wood and bark meal	Filter paper	Wood and bark meal	Filter paper
Original wood	14		100	
Extracted wood	1		7	
Filter paper		0		0
MeOH ext.		13		93
Acetone sol.		13		93
Acetone ins.		1		7
Acetone sol.+ins.		13		93
Original bark	49		100	
Extracted bark	3		6	
Filter paper		0		0
MeOH ext.		49		100
Acetone sol.		48		98
Acetone ins.		5		10
Acetone sol.+ins.		47		96

* The number of killed termites in the case of original wood and bark meal is assumed as the degree of toxicity 100

の結果が得られた。これより、抗蟻性の大きさの順序は樹皮部 > 葉部 > 木部であった。ここでは材の有用性と実験材料の入手しやすさから木部を、さらに抗蟻性が大きかった樹皮部についても検討した。木部および樹皮部の大量抽出にはメタノールを用い、湯浴上で、3時間づつ、3回反覆抽出した。抽出済のヘツカニガキ木部および樹皮部には弱い活性しかみられない。したがって活性成分はほとんどメタノールによって抽出されたものと判断した。抽出液は減圧濃縮し、アセトン可溶部と不溶部に分けた。各フラクションのシロアリ試験結果を Tab. 10 に示したが、活性はほとんどアセトン可溶部に移行していることがわかる。アセトン可溶部は Kieselgel - 60 (Merk) カラムにチャージし、 CHCl_3 ついで $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ (40 : 1), (30 : 1), (20 : 1), (10 : 1), (5 : 1), (1 : 1), 最後にメタノールで溶離すると木部でフラクション 1~10、樹皮部でフラクション 1~9 が得られた。フラクション 2 およびフラクション 3 から、減圧で溶媒を飛ばしていくと、それぞれ H_2 , H_{3-1} および H_{3-2} (仮称) の無色針状晶および無色板状晶が得られた (Tab. 11)。

Table 11. Column chromatogram of the acetone soluble from Hetsuka-nigaki wood and bark meal

Column chromatogram of acetone soluble from Hetsuka-nigaki wood (charged 8.45g)				
Eluting solvent	Volume (ml)	Fraction number	Crystalline solid	weight (mg)
CHCl_3	1500	1		98
$\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ (40 : 1)	1000	2	H_2	239
(30 : 1)	1000	3	H_{3-1}, H_{3-2}	520
(20 : 1)	1000	4		73
(10 : 1)	1000	5		866
(5 : 1)	1000	6		1021
(5 : 1)	1000	7		921
(1 : 1)	1200	8		369
(1 : 1)	1100	9		301
MeOH	2000	10		137

Column chromatogram of acetone soluble from Hetsuka-nigaki bark (charged 22 g)				
Eluting solvent	Volume (ml)	Fraction number	Crystalline solid	weight (mg)
CHCl_3	2500	1		336
$\text{CHCl}_3 : \text{MeOH}$ (40 : 1)	1000	2	H_2	169
(30 : 1)	3000	3	H_{3-1}, H_{3-2}	1075
(20 : 1)	1000	4		3163
(10 : 1)	2500	5		1177
(5 : 1)	2500	6		1110
(5 : 1)	2000	7		4727
(1 : 1)	1000	8		4045
MeOH	2000	9		6090

2 生物試験

Fig. 17のように分別された各フラクションをそれぞれメタノールにとかし涙紙2.0 gに含浸させる。メタノールを飛散させた後、含水率が50%になるように水分を加え(涙紙2 gに水2 mlを含浸)、イエシロアリ職蟻50頭、兵蟻5頭を投入し、14日間飼育し、死虫数および死亡状況を毎日観察し、抗蟻性成分を追跡した。実験は5回行った。Tab. 12にはTab. 11での各フラクション試料についての生物試験の結果を示した。これからわかるように約3群、つまり木部ではフラクション3、6および5～8に活性がみられ、木部ではフラクション3に、樹皮部ではフラクション7に活性がそれぞれ著しかつ

Table 12. Results of termitecidal test of various samples from Hetsuka-nigaki wood and bark meal

Test materials of wood	Number of dead termites	Degree of toxicity*	Test materials of bark	Number of dead termites	Degree of toxicity*
Filter paper	0	0	Filter paper	0	0
Acetone sol.	13	100	Acetone sol.	48	100
Mixed fractions	12	92	Mixed fractions	45	94
Fraction 1	0	0	Fraction 1	0	0
2	0	0	2	0	0
3	9	69	3	13	27
4	0	0	4	0	0
5	0	0	5	8	17
6	1	8	6	8	17
7	0	0	7	12	25
8	0	0	8	3	6
9	3	23	9	0	0
10	0	0			

* The number of killed termites in the case of acetone soluble from wood and bark meal is assumed as the degree of toxicity 100

た。また木部ではフラクション1～10を、樹皮部ではフラクション1～9を、それぞれ再び混合したものの比活性が、木部で92、樹皮部では94となり原アセトン可溶部のそれより若干低い。しかしさらに個々のフラクションの比活性を合計すると、木部では100、樹皮部では92となり混合フラクションの数値とほぼ一致するので、比較的よく比活性を再現しているといえよう。Fig. 18にアセトン可溶部のTLC図を示した。吸着層にKieselgel G (Typ 60) (Merk) を用い、CHCl₃:MeOH:H₂O(7:2:1.5) (下層) で展開すると木部および樹皮部に約14種類以上の物質がみられ、木部ではフラクション3, 6および9に、樹皮部ではフラクション3, 5～8に、それぞれFeCl₃試薬およびPauly試薬に陽性、紫外線照射で蛍光を発するフェノール化合物と推定されるものが見出された。そこで、Tab. 11から明らかなように結晶状、油状および粉末状で得られたそれぞれの抗蟻性成分について化学的検討を加えることにした。

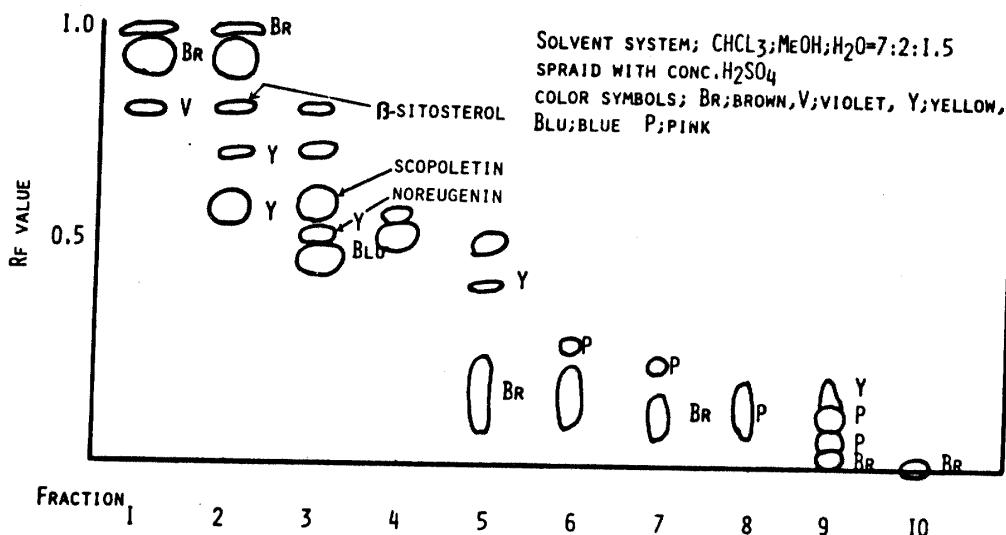
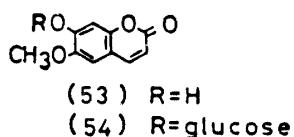


Fig. 18. Thin-layer chromatogram of acetone soluble from Hetsuka-nigaki wood

第3節 抗蟻性成分の化学構造

1 総 論

アセトン可溶フラクションから、 β -sitosterolを単離したがシロアリ活性はマイナスであった。フラクション3からはmp.、元素分析、UV, n.m.r., IR, マススペクトルおよびガスクロマトグラフィーの結果からnoreugenin¹⁹⁾ (49) およびscopoletin⁴⁵⁾ (53) と推定されるものが、それぞれ単離された。Tab. 12に示すようにscopoletin フラクションが木部では全活性の69%, 樹皮部では27%を占めている。さらに木部ではフラクション9に活性が23%, 樹皮部ではフラクション5～8に65%存在するもので、いろいろ分離方法について検討したがいづれも結晶状に取り出すことは出来なかった。しかし木部ではフラクション9に、樹皮部ではフラクション7と8とに、それぞれRf値と紫外線照射時の蛍光特性からscopolin²⁵⁾ (54) と推定されるものが見出され、それらの構造式をScheme 9に示した。



Scheme 9. Chemical structures of substances from *Adina racemosa* Miq.

2 実験の部

2-1 β -sitosterol の単離と同定

アセトン可溶部をカラムにかけ CHCl₃ : MeOH (40 : 1) で溶離し、フラクション2を得た。アセトンより再結をくり返すと、木部より0.01%，樹皮部より0.1%収率で無色針状晶が得られた。mp. 140～141°C, Libermann-Burchard反応陽性、標品 β -sitosterolと混融して融点の降下を認

めず、TLCでのRf値0.82(展開溶媒、Benzene : EtOAc (1 : 2)), およびコーガスクロマトグラフィーで、保持時間、40.5分(Silicon OV-17, 1.5% Chromosorb, 60/80 mesh, glass column (3 mm × 1 m), column temp. 150–250°C (2°C/min), detector temp. 275°C, injection temp. 260°C, carrier gas : N₂ 30 ml/min FID)でそれぞれ標品と一致することを確認した。

2-2 noreugeninの単離と同定

2-2-1 結晶の単離と性質

CHCl₃ : MeOH (30 : 1) で溶離しフラクション3を得た。Tab. 12に示すように、木部および樹皮部で各々比活性が69および27を示したので、これらのフラクションから活性成分の分離を試みた。溶液を留去すると結晶が折出、活性炭を加えてメタノールから再結し、H₃₋₁を無色板状晶として単離した。木部からの収率0.09%, 樹皮部からは0.5%, mp. 293°C(分解), 元素分析, C₁₀H₈O₄ : 計算値: C, 62.5; H, 4.20, 実験値: C, 62.57; H, 4.37, マススペクトル, 192 (M⁺), TLC, Rf値0.54(展開溶媒, CHCl₃ : MeOH : H₂O (7 : 2 : 1.5)), FeCl₃ 反応およびPauly試薬陽性, uv $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$, 227 nm (ϵ , 12589), 248 nm (ϵ , 18197), 256 nm (ϵ , 19055), 293 nm (ϵ , 3981), IR, 3300 cm⁻¹, 2600 cm⁻¹ (OH), 1600 cm⁻¹, 1620 cm⁻¹ (C=C-C=O), n.m.r. 6.32 ppm (1H, d, J = 2.0 c.p.s), 6.18 ppm (1H, d, J = 2.0 c.p.s), 6.16 ppm (1H, s, J = 0.7 c.p.s), 2.38 ppm (3H, d, J = 0.7 c.p.s) ガスクロマトグラフィー, 保持時間, 5.2分(Silicone SE-52, 1.5%, Uniport 60/80 mesh, glass column (3 mm × 1 m), column temp. 150–250°C (2°C/min), detector temp. 275°C, injection temp. 260°C, carries gas.: N₂ 30 ml/min FID)

以上の性質はnoreugeninによく一致する。

2-2-2 H₃₋₁ のメチル化

上記の結晶(H₃₋₁) 100mgメタノール15mlに溶かし、過剰のジアゾメタンエーテル溶液25mlを加え、7日間、氷室に放置し、溶媒を留去し、preparative TLC (Kieselgel G (typ 60))(Merk)にてその主要部をとりだし、n-ヘキサンから再結、無色針状晶(90mg), mp. 115~116°C, 元素分析C₁₁H₁₀O₄を得た。計算値: C, 64.07; H, 4.89, 実験値: C, 64.06; H, 4.93, 標品

Table. 13. Results of termiticidal test of with various samples from Hetsuka-nigaki wood

Materials	Number of dead termites	Degree of toxicity*
Control	0	0
MeOH ext.	14	100
Acetone sol.	13	93
β -sitosterol	0	0
Noreugenin	2	14
Scopoletin	11	79
Scopolin	10	71

* The number of killed termite in the case of MeOH ext. is assumed as the degree of toxicity 100

eugeninとの混融で融点は降下せず、TLC, Rf値, 0.79(展開溶媒, CHCl₃:MeOH(9:1)), コーガスクロマトグラフィー, 保持時間, 3.2分(条件はすべて noreugeninの場合と同様)などにより標品と同一物質であることを確認した。従って原物質(H₃₋₁)が noreugeninであることが決定された。なお木部からの noreugeninは Tab. 13に示すように比活性が14で弱い活性しか示さず、フラクション3の全活性を説明できない。

2-3 scopoletin の単離と同定

アセント可溶部のCHCl₃:MeOH(30:1)による溶離でフラクション3が得られるが、溶媒を留去していくと、noreugeninが折出したことは前述した。その母液から溶媒を留去し、少量の活性炭を加え、MeOH:((CH₃)₂CH)₂Oから再結をくり返し、H₃₋₂を得た。無色針状晶 mp. 208~209°C。その収率は木部から0.38%, 樹皮部からは0.52%。元素分析, C₁₀H₈O₄ 計算値: C, 62.50; H, 4.20; 実験値: C, 62.29; H, 4.20, マススペクトル 192(M⁺), TLC Rf値, 0.63(展開溶媒, CHCl₃:MeOH:H₂O(7:2:1.5)), FeCl₃反応およびPauly試薬陽性, uv λ_{max} EtOH 229 nm(ε, 12882), 297.5 nm(ε, 3020), 345 nm(ε, 9772), IR, 3325 cm⁻¹(OH) 1695 cm⁻¹(α or γ-pyrone), 1605 cm⁻¹, 1505 cm⁻¹(芳香核), n.m.r; 3.82 ppm(3H, s), 6.26 ppm(1H, d, J = 9.4 c.p.s), 7.86 ppm(1H, d), 6.78 ppm(1H, s), 7.22 ppm(1H, s), ガスクロマトグラフィー, 保持時間, 4.5分(条件はすべて noreugeninと同様), 標品 scopoletinとの混融, IR, n.m.rの比較から両者が完全に一致することを確認した。なお木部からの scopoletinは Tab. 13に示すように noreugeninの比活性14に対し、79を示し、もとのフラクション3の比活性69を上回る結果を与えた。

2-4 scopolin の単離と同定

木部のフラクション9及び樹皮部のフラクション7, 8は各々比活性23および31を示したので、これらのフラクションから活性成分の分離を試みた。Fig. 18に木部のアセトン可溶部をカラムクロマトグラフィーにより各フラクションに分画したもののTLC図を示した。フラクション9は4個の成分より構成されている。分離方法もいろいろ検討した結果、Preparative TLCが適当と考えられたので、一応 Rf値の小さい方から H₉₋₁, H₉₋₂, H₉₋₃ および H₉₋₄(仮称)に分別した。その収率は木部で H₉₋₁が4.1%, H₉₋₂が85.2%, H₉₋₃が5.3%および H₉₋₄が5.5%であった。ここに得られた木部からの H₉₋₂および樹皮部からの対応するフラクションとも紫外線照射により scopolin類似の蛍光(violet blue)が認められ、Rf値からも scopolinの存在が推定されたが、結晶化の試みは目的を達することが出来なかった。そこでペーパークロマトグラフィー(展開溶媒, n-butanol:CH₃COOH:H₂O(4:1:2))により scopolinに相当する Rf 値0.32の部分を切りとり70%エタノールで溶離し、溶媒を留去して得られる油状物をエーテルおよびクロロホルムで洗滌し精製をくり返した。scopolinに相当するフラクションとして木部で0.27%, 樹皮部で1.3%を得たが結晶化に至らなかった。そこで、木部および樹皮部からの270mgおよび1300mgにそれぞれ、5%エタノール性塩酸25mlおよび130mlを加え、2hr、還流して加水分解を行った。その結果、アグリコンとして、scopoletinを単離した。分取して得られた scopoletinの収率は木部で0.13%, 樹皮部で0.6%であった。糖部よりグルコースの存在をペーパークロマトグラフィーで確認した。さらに配糖体油状物 scopolinについてガスマスを測定したところ、scopoletinの192(M⁺)と scopolinの206(M⁺)が検出された。uv (λ_{max} EtOH nm 232, 255, 294, 334)も scopolinの結果²⁵⁾とよく一致した。

以上により H₉₋₂の主体が scopolinであることは明らかである。

第4節　まとめ

ヘツカニガキの木部および樹皮部が示す抗蟻性の原因が抽出成分によることがわかったので、その抗蟻性成分を追求し、木部および樹皮部に含有される scopoletin および scopolin が主体であることを示し、それら両活性成分で、全活性の木部で 92%，樹皮部では 58% を説明し得ることを示した。なお強くはないが noreugenin も抗蟻性の一部を構成していると考えられたが、何らかの理由で scopoletin の強い活性を抑えている可能性もあり、これらの点については今後の検討にまちたいと考えている。⁵⁶⁾ coumarin が殺蟻成分であることはすでに W. Sandermann⁵⁶⁾により報告されているが、ここで、その誘導体 scopoletin とその配糖体 scopolin も殺蟻成分であることが併せ実証された。

第4章　塩類処理と抗蟻値

第1節　序

沖縄地域は亜熱帯に属し、シロアリの種類も多く、年間を通じてシロアリは活発に活動する。そのため地域住民は深刻な被害を受けながらも、古くから、その対策を経験的に発展させてきた。その点で対策の必要が殆んどなかった本土に比べれば、沖縄は明らかにシロアリ対策の先進地域であった。第1章にも述べた通り沖縄住民の先祖達はシロアリに攻撃されにくい樹種として、イヌマキ、スキ、モッコク、ヘツカニガキ、センダンなどを早くから見出し、家屋の建築だけでなく、家具、木棺その他の用途に供してきた。しかしこれらの限られた樹種だけでは増大する多様な需要に応じられなくなり、シロアリに弱い樹種に積極的な処理を施して材を強化することも考えられていた。例えば、構造材料として、オキナワウラジロガシ、リュウキュウマツなどを用いる場合には海水または淡水中に約 5～15 年間貯木したものが使用されていた。この処理は一方では木材の応力緩和を進めながら加工性の向上をはかり、他方ではシロアリを始めとする虫害などに対して抵抗性を付与しようとするもので、能率的とはいえないにしても合理的な処理法といえよう。このような長い経験に基づいた先人達の智慧に学び、これらを科学的に整理し発展させることは充分に意義あることと考えられる。著者はこのような観点から特に海水および各種無機塩類で沖縄産材を処理したさいの抗蟻値の変化について検討しようとした。

いわゆる木材劣化防止剤のうち水溶性の無機系劣化防止剤については井上³⁰⁾ の総説があり、フッ化物の殺虫作用については G. Becker ら⁵⁷⁾ の研究がある。ここではこれ迄とり上げられなかった多数の水溶性無機塩類を対象としたが、劣化防止一般が問題ではなく、あく迄もシロアリ防除が主題であるのでシロアリによる生物試験のみを実施した。

第2節　実験の部

1 供試塩類

ここで用いた塩類は Tab. 14 に示した 27 種である。これらを類別すれば海水の構成塩として NaCl 、 MgCl_2 、 MgSO_4 、 KCl 、ハロゲン化ナトリウムとして、 NaI 、 NaBr と NaF 、その他のハロゲン化物として、 HgCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_2 、 FeCl_3 と CaCl_2 、バリウム塩として、 BaCl_2 、 BaI_2 、 BaBr_2 、 $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ と BaF_2 、その他の塩として、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2SO_4 、 NaH_2PO_4 、 NaHCO_3 と NaNO_3 である。

Table. 14. Inorganic salts examined in the experiment

Inorganic salts	Inorganic salts
NaCl	NaOH
MgCl ₂ · 6 H ₂ O	Na ₂ SO ₄
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O
KCl	NaHCO ₃
NaI	NaNO ₃
NaBr	BaI ₂ · 2 H ₂ O
NaF	BaBr ₂ · 2 H ₂ O
HgCl ₂	Ba(SCN) ₂ · 2 H ₂ O
BaCl ₂ · 2 H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂
CuCl ₂ · 2 H ₂ O	Ba(ClO ₃) ₂ · H ₂ O
FeCl ₂ · 4 H ₂ O	Ba(OH) ₂ · 8 H ₂ O
FeCl ₃ · 6 H ₂ O	Ba(ClO ₄) ₂
Na ₂ CO ₃ · 10 H ₂ O	BaF ₂
CaCl ₂	

2 海水処理について

海水中の蒸発残渣物は約 3 % であるが、そのうち NaCl が約 80 % を占めている。リュウキュウマツにセンドン木粉と同じ程度の抗蟻値 3.5 を保持させるためには蒸発残渣物 1.8 g をリュウキュウマツ木粉絶乾重量で 4.5 g (以下すべてリュウキュウマツ木粉は絶乾とする) に含浸させる必要があった。しかし海水の主成分である NaCl 単独では 0.5 mol の水溶液 10 ml (約 0.29 g) をリュウキュウマツ木粉 4.5 g に含浸されれば、抗蟻値はほぼ 3.2 に達する。そこで、NaCl (0.29 g) を基準として、各塩類の含有割合が海水のそれ⁴⁶⁾、(NaCl, 78.5 %, MgCl₂ 9.6 %, MgSO₄ 6.14 %, KCl 2.11 %) に合致するように NaCl は 2.9 %, MgCl₂ は 0.36 %, MgSO₄ は 0.23 %, KCl は 0.08 % の水溶液を調整し、各塩類溶液 10 ml をそれぞれリュウキュウマツ木粉 4.5 g に含浸させた。混合塩についても各塩類の 10 ml をまぜ合せて含浸させた。結果を Fig. 19 に示す。

3 生物試験

塩類処理の効果の判定は処理木粉で飼育したさいのシロアリの生体重量の減少値から算出した抗蟻値で示した⁷⁸⁾。また必要に応じてシロアリの死亡頭数を経時的に計測する方法も採用した。このさい BaCl₂, NaI および NaCl については処理濃度の影響をみるために投与量を変更し、その 50 % が死亡する日数 (MST) をもって示した。なお塩類についてはプロトゾアの計測もあわせて行った。

海水処理について : Fig. 19 に海水およびそれを構成する単独塩についての抗蟻値を示した。これより海水処理は効果があり、それには主成分であり NaCl がもっとも強く寄与すること、および各塩類を混合 (mixed salts) するとその抗蟻値はほぼ混合する前の各単独塩の抗蟻値の算術平均値で示されることがわかった。混合塩による抗蟻値より海水処理によるそれが低いのはここでとりあげた塩類以外に抗蟻値がもっと小さい塩類が海水中に含まれるためと思われた。前述のように塩類を混合するとその抗蟻値は各塩類の抗蟻値の算術平均値で示されることがわかったので、さらに拡大して 4 種の塩類につ

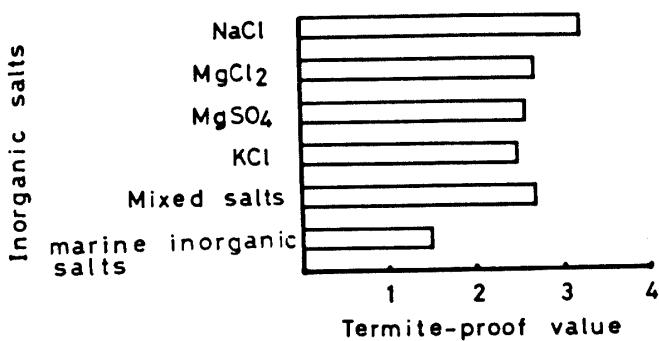


Fig. 19. Termite-proof value of wood meal impregnated with marine-and inorganic salts

いて抗蟻値の高いもの同志、高いものと低いもの、低いもの同志で生物試験を行った結果を Fig. 20 に示した。やはり混合塩の抗蟻値はそれぞれの構成塩の抗蟻値に近い数値であった。以上のように海水処理は効果があること、海水の主成分である NaCl が抗蟻性に大きく寄与することがわかったので、センダン材より抗蟻値の小さいデイゴ（抗蟻値 2.6）、アカギ（2.4）、オキナワウラジロガシ（1.2）、ガジュマルより抗蟻値の大きいマテバシイ（0.85）⁷⁸⁾の各木粉に対して、たとえば、デイゴの場合は 0.5 mol · NaCl 2.7 ml（予測抗蟻値 0.6）をデイゴ木粉 4.5 g に含浸させ予測抗蟻値 3.2 (2.6 + 0.6) になるように投与した後シロアリ試験を行った。このような実験により、樹種固有の抗蟻値、つまり主として抽出成分に依存する抗蟻値と添加塩による抗蟻値との間に加成的関係が見られるかどうかを検討しようとした。Tab. 15 に示す実験結果より、リュウキュウマツとアカギは予想された抗蟻値 3.2 を示し、ガジュマルが 3.0、マテバシイ、オキナワウラジロガシとデイゴがやや低い 2.9 を示した。したがって各樹種とも樹種固有の抗蟻値と NaCl 投与による抗蟻値との間には加成性が示されたといえよう。

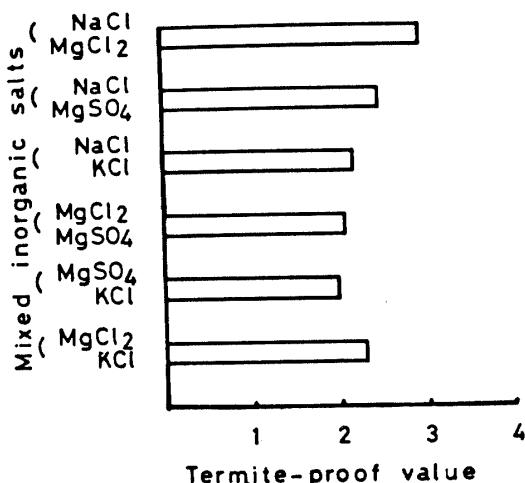


Fig. 20. Termite-proof value of wood meal impregnated with mixed inorganic salts

ムマル (1.0)、リュウキュウマツ (1.0)、マテバシイ (0.85)⁷⁸⁾ の各木粉に対して、たとえば、デイゴの場合は 0.5 mol · NaCl 2.7 ml (予測抗蟻値 0.6) をデイゴ木粉 4.5 g に含浸させ予測抗蟻値 3.2 (2.6 + 0.6) になるように投与した後シロアリ試験を行った。このような実験により、樹種固有の抗蟻値、つまり主として抽出成分に依存する抗蟻値と添加塩による抗蟻値との間に加成的関係が見られるかどうかを検討しようとした。Tab. 15 に示す実験結果より、リュウキュウマツとアカギは予想された抗蟻値 3.2 を示し、ガジュマルが 3.0、マテバシイ、オキナワウラジロガシとデイゴがやや低い 2.9 を示した。したがって各樹種とも樹種固有の抗蟻値と NaCl 投与による抗蟻値との間には加成性が示されたといえよう。

海水以外の塩類については各々 0.5 mol 溶液 10 ml をリュウキュウマツ木粉 4.5 g に含浸させた。

Table 15. Termite-proof value of the Okinawan woods impregnated with 0.5 mol NaCl solution

Japanese	Scientic name	The inher- ent termite proof value of the trees	Dosage of 0.5mol NaCl solution.	Termite-proof value Calculated (ml)	Experi- mental value
Matebashi	<i>Pasania edulis</i> Makino.	0.85	11	3.2	2.9
Ryukyu-matsu	<i>Pinus luchuensis</i> Mayr.	1.00	10	3.2	3.2
Gajumaru	<i>Ficus retusa</i> L.	1.00	10	3.2	3.0
Kashi (Okinawa- urazirogashi)	<i>Quercus Miyagi</i> Koidz.	1.20	9.1	3.2	2.9
Akagi	<i>Bischofia javanica</i> Blume.	2.40	3.6	3.2	3.2
Deigo	<i>Erythrina indica</i> Lam.	2.60	2.7	3.2	2.9

また一方 Fig. 24 に示すように海水の構成塩である NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 と KCl については同 mol 溶液を調製し、他の塩類と同じように処理した。その結果をまず Fig. 21 に示した。Fig. 21 では

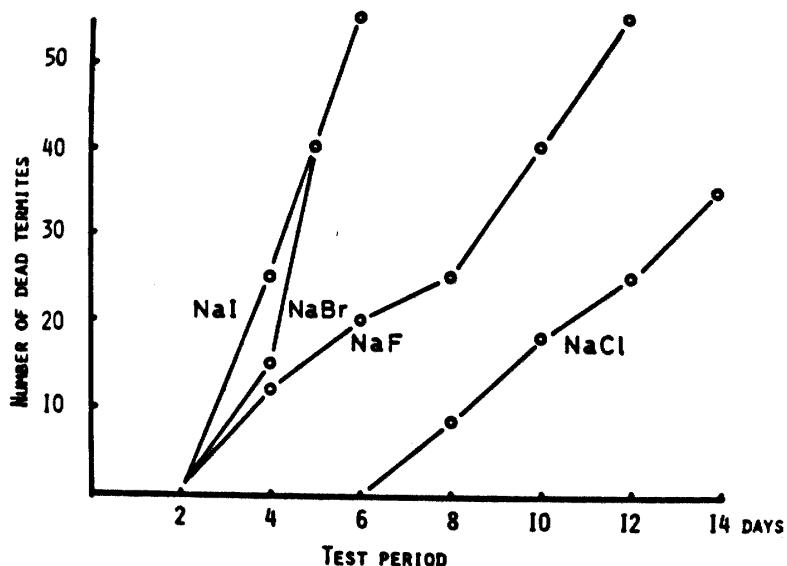


Fig. 21. Results of termite tests of wood meal impregnated with sodium halides

ハロゲン化ナトリウムについて横軸に日数を、縦軸に死滅したシロアリ頭数を示した。これにより、 NaI 、 NaBr では 6 日目に、 NaF では 12 日目にそれぞれ全滅し、 NaCl では 14 日目に 20 頭が生き残った。これらの効力の順序とハロゲン化ナトリウムの分子量、溶解度と pH などの間には一定の関係は見い出せなかった。しかしこのようにハロゲン化ナトリウムについて効力の差が認められたので、ナトリウムイオンと塩素イオンとを含む水溶性無機塩類を拡大しようとした。Fig. 22 にハロゲン化ナトリウム以

外の塩類についてのシロアリ試験の結果を示した。 $HgCl_2$ はもっとも強力で6時間で、ついで $BaCl_2$ で2日目、 NaI と $NaBr$ は6日目、 NaF と $CuCl_2$ で12日目、 $FeCl_2$ と $FeCl_3$ は13日目でそれぞれ全滅した。この場合にも海水の場合と同様に効力の大きいもの同志、大きいものと小さいもの、小さいもの同志の混合塩について検討した。その結果、全供試虫の死滅にいたる期間はFig. 23に示すように、各構成単独塩のそれのほぼ算術平均値であった。以上は2週間以内で全滅する塩類について示したに、各構成単独塩のそれのほぼ算術平均値であった。以上は2週間以内で全滅する塩類について示した

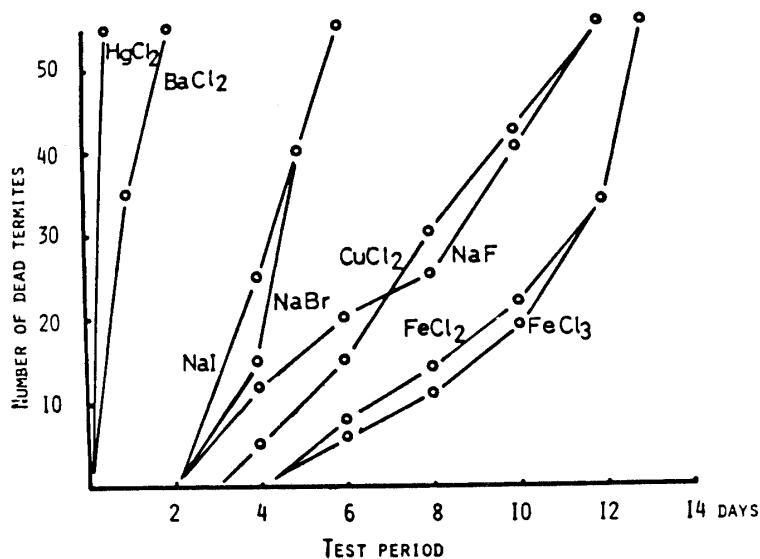


Fig. 22. Results of termite test of wood meal impregnated with inorganic salts by which all termites were killed during 2 weeks (tested NaI , $NaBr$ and NaF)

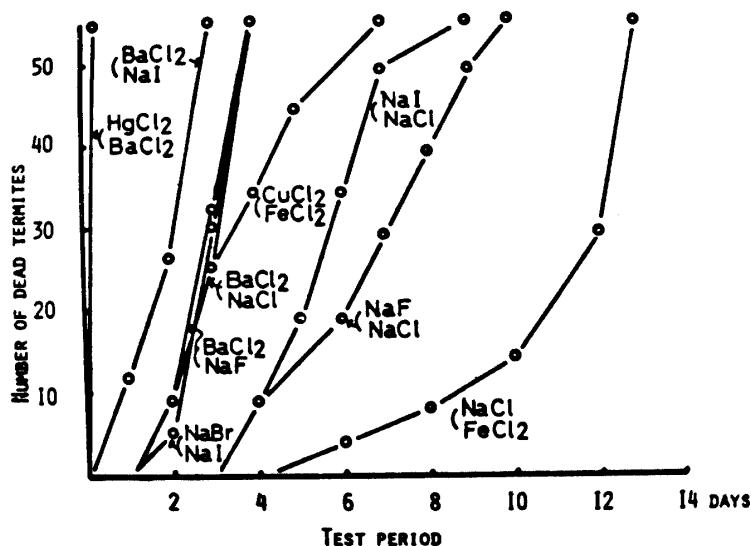


Fig. 23. Results of termite test of wood meal impregnated with mixed inorganic salts

が、2週間以上生存し得る塩類についてはシロアリの生体重量減少値より抗蟻値を算出し、それらの結

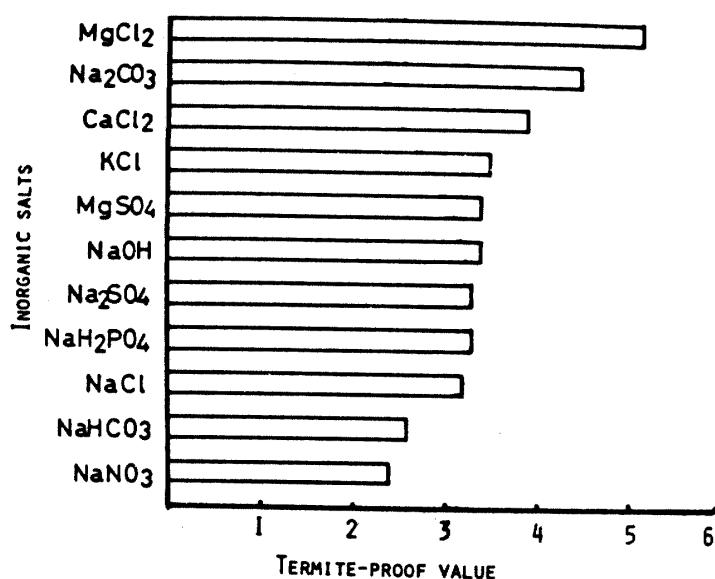


Fig. 24. Termite-proof value of wood meal impregnated with inorganic salts by which some termites were killed during 2 weeks

果をFig. 24に示した。これよりMgCl₂が抗蟻値5.2で大きく、低いものではNaNO₃で2.4であった。効力の大きい塩類としてHgCl₂を指摘したが、これはすでに消毒剤などとして用いられているので、ここではこれについて効力の大きいBaCl₂を、効力の大きい塩の代表として、中間のものとしてNaIを、小さいものとしてNaClをとりあげ、各々の投与量とMSTについて検討しようとした。塩類の投与量と死虫数についての結果をFig. 25に示した。BaCl₂については投与量35～45%で6時間、

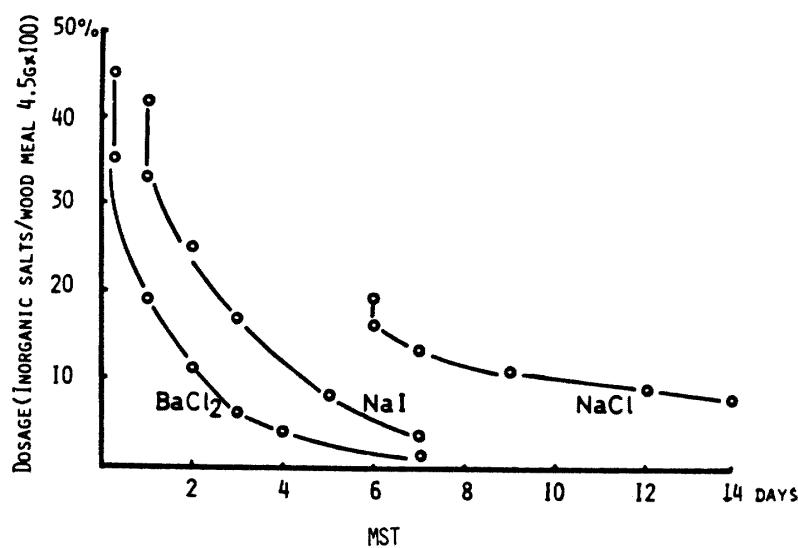


Fig. 25. Relationship between Dosage and MST

2%で7日目と投与量の減少とともに、MSTは大きくなり、NaIでもほぼ同様であった。NaClでは16%を境として、それ以上の投与量では6日目、以下では鋭敏に作用し、7%で14日目であった。BaCl₂の効果、とりわけバリウムの効果に注目し、さらにいくつかのバリウム化合物を追加して検討しようとした。それらの結果をTab. 16に示した。シロアリ試験開始2日目でシロアリが全滅する化合物はBaCl₂ほか4化合物、3日目ではBa(ClO₃)₂で、さらに5日目ではBa(OH)₂ほか1化合物であり、バリウム塩はいずれにしても効力の大きいことが認められた。さらに抗蟻性を検討するのに有力な手掛りであるシロアリの後腸内に共生するプロトゾア数を各塩類について検討しようとした。

プロトゾアについての実験結果をTab. 17に示した。2週間以内にシロアリを全滅させる塩類の場

Table 16. Results of termite test of wood meal impregnated with barium salts

	All termites were killed at 2 days	3 days	3 days
BaCl ₂ • 2 H ₂ O		Ba(ClO ₃) ₂ • H ₂ O	Ba(OH) ₂ • 8 H ₂ O
BaI ₂ • 2 H ₂ O			Ba(ClO ₄) ₂
BaBr ₂ • 2 H ₂ O			
Ba(SCN) ₂ • 3 H ₂ O			
Ba(NO ₃) ₂			

Table 17. Inorganic salts by which all termites were killed during 2 weeks, and number of protozoa

Inorganic salts	Number of protozoa
HgCl ₂	0
BaCl ₂ • 2 H ₂ O	0
BaI ₂ • 2 H ₂ O	0
BaBr ₂ • 2 H ₂ O	0
Ba(SCN) ₂ • 3 H ₂ O	0
Ba(ClO ₃) ₂ • H ₂ O	0
Ba(OH) ₂ • 8 H ₂ O	0
Ba(NO ₃) ₂	0
Ba(ClO ₄) ₂	0
NaF	0
NaI	0
NaBr	0
CuCl ₂ • 2 H ₂ O	0
FeCl ₂ • 4 H ₂ O	0
FeCl ₃ • 6 H ₂ O	0

合、すべて全滅の2～3日前には、すでにプロトゾアを検出することが出来なかった。2週間以上シロアリが生き残り得る塩類の場合は飼育日数とともにプロトゾアは減少し、12～13日目で、全滅させる塩類とKC₁, NaHPO₄, NaClのように飼育日数とともにプロトゾアが減少するが、2週間目まで200～300匹みられる塩類とに分けられた。いずれにしてもここでとりあげた水溶性無機塩類はパパイヤの果実汁のシロアリ活性⁷⁹⁾の場合と同様にシロアリ自身と共生するプロトゾアとの両方に作用するものと思われる。

第3節 まとめ

沖縄産材を海水および水溶性無機塩類（27種）で処理し、処理材の抗蟻値を検討し次の結果が得られた。

海水処理は効果があり、そのさい量的に多いNaClが抗蟻値に大きく寄与している。海水を構成する塩類数種について混合塩として投与したさいの効果については各塩類の効果の算術平均値に近い値が得られた。

アテバシイ他5樹種について、0.5 mol. NaClを含浸させると、その効果と樹種固有の抗蟻値との間には加成性がほぼみとめられた。

水溶性無機塩類について、抗蟻値の大きいものとして、HgCl₂、各種のバリウム塩、MgCl₂などが、小さいものとしてはNaNO₃、NaHCO₃などが、それぞれあげられた。これらの場合にも混合塩の効果は、各種の効果の算術平均値に近い値であった。

抗蟻値の大きい塩としてBaCl₂、中間および小さいものとして、NaIおよびNaClをとりあげて、投与量とMSTとの関係を検討した。その結果MSTについて、BaCl₂では35%以上で4時間、NaIでは33%以上で1日、NaClでは16%以上で6日となり、それぞれ相応する結果が得られた。

プロトゾアについてみると、HgCl₂の他大多数の塩類では、シロアリが全部死滅する2～3日前にプロトゾアは全部死滅し、一方投与後2週間でなお200～300匹のプロトゾアが生き残る塩類はKC₁, NaHPO₄およびNaClであった。

第5章 イヌマキ古材の抗蟻値

第1節 序

イヌマキ材（*Podocarpus macrophyllus* D. Don）は沖縄地域では古くから建築材として使用されている。たとえば、沖縄中部の中村家の建家（重要文化財指定）はイヌマキを主体として構築され、約300年間にわたってシロアリの被害を受けることなく今日に及んでいる。しかしこれより遙かに古い時代からイヌマキは用材として用いられているが、そのような使用法が始まった年代は明らかでない。かなり以前から中国その他との交易が盛んだったせいであろうか、沖縄地域ではサンゴ礁の洞穴が墓地としてたくみに利用された。岸葬とも呼ばれるが^{38,39)}、その中に木棺をもうけ、部族一同の靈を安置している。このような文化財としても価値のある試料は一般に入手困難であるが、今回たまたま県教育庁の協力で、2個の木棺試料が入手出来た。これらは組織学的にイヌマキ材と判定された、九州大学工学部および学習院大学にカーボン法による年代鑑定を依頼した結果、それぞれ約1225年、および2510年を経過した材であることが明らかにされた。すでにイヌマキ材については殺蟻成分が検討され、その主体がイヌマキラクトンA及び類似のノルジテルペンであることが明らかにされている⁵⁸⁾。1000年以上を経過したイヌマキ材が長期に亘るウェザリングによってその抗蟻性および殺蟻性分がどのように変

化しているかに興味がもたれ、新しいイヌマキ材(30年生)との比較検討を試みた。

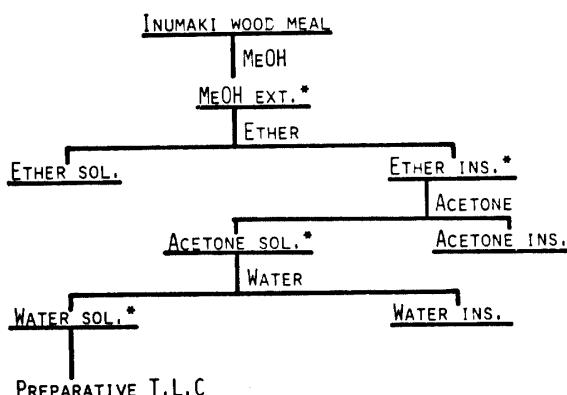
第2節 実験の部

本研究の実験試料は、沖縄県島尻郡玉城村字前田(沖縄県南部)の玉泉洞よりの1225±20年(九州大学工学部での年代鑑定)と鑑定されたものを試料番号2、沖縄県国頭郡今帰仁村字運天(沖縄県北部)の通称ムムジャナ墓よりの2510±90年(学習院大学、G.A.K 5132番)と鑑定されたものを試料番号3、比較のため新しいイヌマキ材(30年生)を加え、試料番号1とした。シロアリ試験について第1章に述べたように小ブロック状と木粉状とで試験を行った。つまり小ブロック状では対照材にリュウキュウマツ辺材を用い、イエシロアリに食害させ、その残存率から抗蟻値を求め、木粉ではシロアリの生存重量減少より求めた勾配から、抗蟻値を求めた。これらの結果をTab. 18に示した。

Table 18. Termite-proof value with Inumaki wood block and wood meal

Test materials	Termite-proof value	
	Block	Wood meal
Number 1	1.06	8.9
2	1.03	3.0
3	1.03	1.0

ブロック状での抗蟻値は各試料の間ではっきりした差は見られない。すでに述べた通りこのようなブロック試験では物理的要因が優先するので、各試料の硬さの目安として、容積重の測定を行った。試料番号1は0.43、試料番号2は0.50、試料番号3は0.50であった。やや低い値であるが、ブロック状の抗蟻値はほぼ容積重に支配されているといえよう。また抗蟻値を木粉で求めると(Tab. 18)各試料番号1、2、3でそれぞれ8.9、3.0、1.0となり、ブロック状ではっきりしなかった差が明確に現われ、抽出成分の大きな寄与を示している。そこでFig. 26に示すように殺蟻成分を佐伯ら⁵⁸⁾の方法に



* TERMITICIDAL FRACTION

Fig. 26. The isolation scheme of termiticidal fraction

準じて分画し、同時にシロアリ試験を併用しながら追跡した。つまりイヌマキ木部試料をメタノールで抽出し、メタノール抽出物をエーテル可溶部、不溶部に分け、アセトン可溶部を水可溶部、不溶部に分画した。そして水可溶部は減圧乾燥した後、preparative TLC [展開溶媒、CHCl₃ : MeOH (10 : 1)]を行い標品のイヌマキラクトンAと同じRf値部分を搔きとり、溶媒抽出して、uv λ_{max} EtOH 225 nmで定量した。メタノール抽出物、エーテル不溶部、アセトン可溶部および水可溶部のそれぞれの重量と抗蟻値との間には一定の関係をみることは出来なかった。しかしイヌマキラクトンAの定量値はTab. 19に示す通り試料番号1(イヌマキ新材)の0.014%がもっとも大きく、ついで試料番号2(1225年経過材)が0.011%，最後に試料番号3(2510年経過材) 0.004%であった。これらの値

Table 19. Separation of active fraction from each Inumaki wood

Test materials	MeOH ext. (%)	Ether ins. (%)	Acetone sol. (%)	water sol. (%)	Inumakilactone A content (%)
Number 1	4.95	2.91	1.77	0.39	0.014
2	7.05	6.00	2.84	1.19	0.011
3	3.80	3.45	1.38	0.20	0.004

は木粉での抗蟻値の大きさを正確に反映しているとは必ずしもいい難いが、少なくともその順序は抗蟻値の順序と一致している。ここで注目すべき点は試料番号2が1, 3に比べてメタノール抽出物、エーテル不溶部、アセトン可溶部、水可溶部の全てに亘って異常に高い値を示している点であり、このことはイヌマキラクトンAのやや高目と思われる定量値に関連しているかも知れない。いずれにせよウエザリングの期間が延長されるとともにイヌマキラクトンAの量は次第に減少し、これに伴って抗蟻値も低下することを示している。この種の古材試料のウエザリングによる成分変化は保存の状態によって大きく異なるものと思われるので、もっと多くの試料について検討することが望ましい。しかしながら、大雑把な表現が許されるならば直射日光と風雨を避けた1000年程度のウエザリングを経た材でも新らしいイヌマキ材の抗蟻値のはば $\frac{1}{3}$ 程度を保持するといえよう。

第3節 まとめ

沖縄産イヌマキ古材二種のうち一つは沖縄県島尻郡玉城村字前田(沖縄県南部)の玉泉洞より得られたもので、1225年経過と鑑定されたもの(試料番号2)，他は沖縄県国頭郡今帰仁村字運天(沖縄県北部)のムムジャナ墓よりのもので2510年経過と鑑定されたもの(試料番号3)について、30年生の新しいイヌマキ材(試料番号1)と比較し、ウエザリングの立場から抗蟻性の変化について検討した。

1) ブロック状での抗蟻値には差が見られなかったが木粉状での抗蟻値には明瞭な差が認められた。試料番号1(8.9), 試料番号2(3.0), 試料番号3(1.0) (Tab. 18参照)。ウエザリングによると思われる抗蟻値の低下は化学的要因すなわち殺蟻成分の分解によると推定された。

2) 各試料中の殺蟻成分の定量を目的として木粉をメタノール抽出後順次活性フラクションを転溶させ最終的に水可溶部からpreparative TLCによりイヌマキラクトンAフラクションを採取した。uv 225 nmで定量して、試料番号1, 2および3のイヌマキラクトンA含有量は各々0.014%, 0.011%と0.004%であった。つまりウエザリングの期間の延長とともにイヌマキラクトンAの含量は低下し、

木粉状での抗蟻値低下の傾向とよく一致した。

第6章 抽出成分とプロトゾア

第1節 序

シロアリは広食性の昆虫であり、セルロースおよびヘミセルロースを消化利用するが、リグニンはほとんどそのまま排泄する。セルロースとヘミセルロースは、なんら変質を受けず後腸部に達して、嫌気的状態に保たれた後腸部で共生する多数の原生動物のセルラーゼによって分解される。最終的には酢酸、水および炭酸ガスとなり、このさいのエネルギーをプロトゾアとシロアリが利用していると考えられている²⁷⁾。またシロアリは脱脂綿や戸紙のみで飼育できるほど、窒素含有量の少い材料で生活できる。P. P. Grasse²¹⁾は木材中の蛋白質が前胃と中腸で吸収されること、食物糞に含まれる窒素の定量から、シロアリの利用する窒素は、かならずしもその全部が食物に依存しないことを明らかにした。またこのことからシロアリの後腸内や原生動物内には、多数のバクテリアが生存し、その中には遊離窒素を固定するものがあるらしいと述べたが、最近窒素固定菌を発見したとの報告もみられる⁴³⁾。このようにシロアリと原生動物は文字通り共生しており、従って、シロアリの研究は常に原生動物と一緒にものとして進めなければならないとされている⁴²⁾。このようなシロアリとプロトゾアとの関係については消化生理、社会統合および進化などの基礎的問題のほかに、防除の面でも新たな注目を集めている。

1968年U. Arndt²⁾はred wood (*Taxodium distichum* (L.) Rich) の水可溶部を*Reticulitermes* spp. に食餌として与えたが、共生している原生虫のある種のものには効果がなかったとしている。

1974年、F. L. Carterら¹²⁾は11種のアメリカ産マツ科の木材を、小ブロック状あるいは木粉状とし、各種の有機溶媒で抽出した後戸紙に含浸させたものを*Reticulitermes flavipes* Kollarに食害させ、そのプロトゾアを計測した。そこで、Western redceder (*Tsuga heterophylla* (Raf.) Sarg) のアセトン、(アセトノーヘキサン-水) 抽出物を含浸した戸紙を食餌したシロアリでは1週間以内にすべてのプロトゾアが消滅していた。またbald cypress (*Thuja plicata* D. Don) の木粉でも1週間以内に全滅したが、そのペンタタン抽出物では2週間を要した。

1973年、著者は未熟パパイヤについて、その果汁の活性を検討し、イエシロアリに食害させると、はじめ小型のプロトゾアが消滅し、つづいて大型のプロトゾアが消滅することを報告した⁷⁹⁾。

このような観点をふまえて抗蟻性を有する抽出成分とプロトゾアとの関係を明らかにすることは、材の抗蟻性の持つ意義を更に一步深めるものであり、従って抗蟻性への1つの重要なアプローチであろう。すでに一部第2章において、センダン材抽出成分とプロトゾアとの関係について記したが、ここではより広範囲の材を使用して、抽出成分と抗蟻値、そして抗蟻値とプロトゾアとの関係を明らかにしようとした。さらに現在市販されているいくつかの合成殺虫剤についても同様な実験を行った。

第2節 実験の部

1 供試材料

供試材料は、沖縄産材で抗蟻値の大きいイヌマキ、ジスキ、導入スキ、センダン、オオハマボウ、アカギ⁷⁸⁾ およびヘツカニガキ⁸⁵⁾の7樹種である。すでに第1章で述べたように、ジスキとは古くから沖縄地方に分布するスギであり、導入スキとは比較的近年内地から移入されたスギである。一方合成殺虫剤としては、クレオソート3号 [(JIS K 2470) 以下クレオソート油]³¹⁾、ペンタクロールフェノ

ールナトリウム (Na-PCP)⁸¹⁾ およびデルドリン⁴⁾ の3種である。

2 生物試験

上記7樹種の各メタノール抽出物と市販殺虫剤の一定量をそれぞれ2.0gの戸紙に含浸させ、含水率が50%になるように水分を加え、シロアリ職蟻50頭、兵蟻5頭を投入し、試験期間中のシロアリ生体重を経時的に測定する。すなわち戸紙で飼育し、シロアリ生体重減少量を計算し、日数でその時のシロアリ生体重減少量を除してその勾配値とする。同様に各試料についても戸紙に含浸させ、それぞれの勾配値を求め、戸紙で得られた勾配値で除して抗蟻値を算出した。

プロトゾアの計測方法は第2章第2節記載の方法によった。

抗蟻値の求め方はほぼ第1章第2節記載の方法によった。

第3節 抗蟻値とプロトゾア

1 出成分とプロトゾア

シロアリの生体重減少値より求めた各投与量でのイヌマキの抗蟻値をFig. 27に示した。イヌマキ

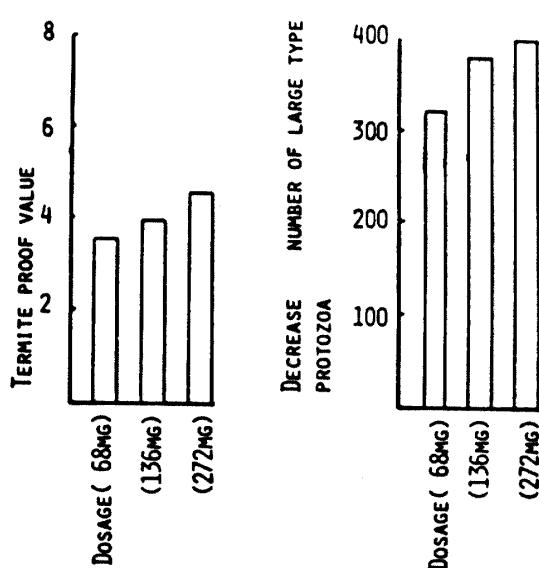


Fig. 27. Termite-proof value and number of dead large type protozoa tested with each dosage (mg/filter paper 2.0 g) of MeOH ext. from Inumaki wood (*Podocarpus macrophyllus* D. Don)

のメタノール抽出物68mg投与では抗蟻値が3.5、136mg投与で3.9および272mg投与で4.5を示し、投与量の増加とともに抗蟻値も大きくなる。同図右側に各投与量で大型プロトゾアの減少数を示した。つまり68mg投与で大型プロトゾア減少数が320匹、136mg投与で380匹、272mg投与で400匹である。つまり投与量が大きくなる程プロトゾアは大きく減少し、抗蟻値の傾向とよく対応している。ジスギ、導入スギ、センダン、ヘツカニガキ、アカギおよびオオハマボウについての結果をTab. 20に示した。ここで得られた抗蟻値は第1章で示した抗蟻値と比較して全体的に若干低い値（約0.3）となっている。これは前報での試験期間が14日間で抗蟻値を算出したのに対して、今回は短縮して3日間を採用したこと

Table. 20. Termite-proof value and decrease number of large type protozoa

Japanes name	Scientific name	Dosage (mg)	Termite- proof value	Decrease number of large type protozoa
Sugi (jisugi)	<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don	168	3.5	310
		336	3.8	360
		672	4.4	400
Sugi (introduced)		95	3.4	310
		190	3.8	350
		380	4.4	400
Sendan	<i>Melia azedarach</i> L.	80	3.4	300
		160	3.6	340
		320	4.2	400
Hetsuka nigaki	<i>Adina racemosa</i> Miq.	338	2.8	250
		676	3.1	330
		1352	3.5	400
Akagi	<i>Bischofia javanica</i> Bl.	100	2.2	125
		200	2.5	230
		400	3.5	300
Ohamabo	<i>Hibiscus tiliaceus</i> L.	80	2.1	120
		160	2.5	220
		320	3.4	260

によるものと推定される。それらの抗蟻値の順序はイヌマキ>ジスギ>導入スギ>センダン>ヘツカニガキ>アカギ>オオハマボウで試験期間の短縮によても変らなかった。そして大型プロトゾアの減少数もほぼ抗蟻値の順序と同様であった。つまり各試料とも投与量の増大とともに抗蟻値も大型プロトゾアの減少数も大きくなることがわかった。そこで各樹種および各濃度投与量について得られる抗蟻値(y)と大型プロトゾアの減少数(x)との関係を最少自乗法によって求め次式を得た。

$$y = 0.008x + 1.056$$

この式より各試料とも投与量と抗蟻値および大型プロトゾアの減少数とは正の相関を示していることがわかる。従って抽出成分の抗蟻性に対する寄与の大きさを知ろうとするさい、大型プロトゾアの減少数を計測すれば、ほぼ目的を達し得ることが示された。ここでは抽出成分が抗蟻値やプロトゾアに及ぼす影響を明らかにしたが、比較のために合成殺虫剤についても同様な検討を試みた。合成殺虫剤としてはクレオソート油、Na-PCP、およびデルドリンをとりあげた。

2 合成殺虫剤とプロトゾア

古くから油状防腐、防虫剤として用いられているクレオソート油について、各投与量での抗蟻値および大型プロトゾアの減少数をTab. 21に示した。ここでも投与量の増大とともに抗蟻値および大型プロトゾアの減少数が大きくなり、これらの関係は抽出成分についてもみられたものと類似の傾向であった。しかし全体として抽出成分の抗蟻値が低い割にプロトゾアの減少数が大きいのに対して、合成殺虫剤で

Table 21. Termite-proof value and decrease number of large type protozoa

Test materials	Dosage (mg)	Termite-proof value	Decrease number of large type protozoa
Creosote	33	3.9	10
	66	5.9	55
	32	8.4	80
Na-PCP	6.6	6.9	210
	16.5	9.4	240
	33	13.3	340
Dieldrin	3.3	9.8	200
	6.6	12.9	310
	16.5	16.7	400

は抗蟻性の大きい割にプロトゾア減少数が小さいといえる。特にクレオソート油の抗蟻値は抽出成分の場合より大きいが、他と比較して大型プロトゾアの減少数は著しく小さい。この点はクレオソート油の特徴といえよう。つぎに現在ひらく用いられている Na-PCP およびデルドリンについてみると、いずれも投与量が増大するとともに抗蟻値および大型プロトゾアの減少数が大きくなつた。これらの関係は抽出成分の場合にみられたものに類似している。合成殺虫剤の場合にも、大型プロトゾアの減少数を計測することにより各薬剤の抗蟻値、つまり殺蟻剤としての効力の大きさをほぼ推定し得ると言えよう。Tab. 21から明らかなように殺蟻剤としての強さはクレオソート油 < Na-PCP < デルドリンである。

第4節 まとめ

抗蟻値の大きいイヌマキ、ジスキ、導入スキ、センダン、ヘツカニガキ、アカギおよびオオハマボウについて抽出成分と抗蟻値、抗蟻値とプロトゾア数について、さらに現在市販されている殺虫剤の代表としてクレオソート油、Na-PCP およびデルドリンをとり上げ検討を加えた。

1) 比較的高い抗蟻値を示す沖縄産材の抽出成分を投与すると、シロアリ後腸内の3種のプロトゾアはいずれも減少するが、特に大型プロトゾアがもっとも鋭敏に減少する。

2) 抗蟻値 (y) と大型プロトゾアの減少数 (x) との間には次の関係式が成立する。

$$y = 0.008x + 1.056$$

従って大型プロトゾアの減少数を計測することによって抽出成分の効果をおおよそ推定し得る。

3) 市販殺虫剤の投与による大型プロトゾアの減少の仕方は薬剤によって若干の相違が見られるが、大筋としてはその減少数によって殺蟻力を推定し得る。試験した範囲内での殺蟻力の順序はクレオソート油 < Na-PCP < デルドリンであった。

総括

シロアリは熱帯を中心に棲息し、被害も多く、古くから研究対象として注目されている。大島 (1919)

年)は、*Callitris glauca* から抗蟻性成分として油状物を分離した。これが木材の抗蟻性を化学的に取扱った最初のものである。その後、G. N. Wolcott や W. Sandermann らは熱帯産材に多数の殺蟻成分が含まれていることを見出した。温帯産の主要樹種の抗蟻値については、渡辺により明らかにされ、そして近藤および佐伯らにより数種の新らしい殺蟻成分が単離同定された。著者は、亜熱帯に属する沖縄産材の抗蟻性について検討した。

まず渡辺により提案されたシロアリ簡易試験法を用いて、リュウキュウマツほか17種の沖縄産材に温帯産材のイヌマキおよびスギの2種を加え、合計20種について抗蟻値を検討した。生物試験は、一定条件下に供試材をイエシロアリ(生物試験はすべてイエシロアリを用いた)の攻撃にさらし、供試材の重量減少で表現するのが従来のやり方であるが、著者は新らしく、供試昆虫の生体重量減少値で表現する方法を考案し、従来の方法と平行して行った。供試材の形状は、小ブロック状のほか、鉛屑状、さらに木粉状である。これら3種の形状のうち、木粉状での試験で得られた結果はセンダン、ヘツカニガキにスギ、イヌマキなどで著しい抗蟻性を示し、沖縄地方での古くからの抗蟻性についての伝承と一致した。このことは構造材の抗蟻性試験法としては木粉状のものを使用するのが適切であることを示すばかりでなく、長期に亘る構造用材の抗蟻値には化学的要因つまり抽出成分の影響が最も重要なことを示したものである。このような結果にもとづき、センダン及びヘツカニガキの抗蟻性成分について検討した。

センダンの抗蟻値は、樹木の各部で異なり樹皮部>葉部>木部>種実の順であったが、利用上の観点から、木部について検討した。センダン材の抗蟻性成分はメタノール抽出物中の中性部に見出され、活性成分は3群に分けられ、2個の結晶性成分、1個はnimbelin A、他はC₂₃H₃₈O₅の分子式をもつ化合物が抗蟻性成分の主体であることを明らかにした。

センダンにつぐ抗蟻性の大きい樹種としてヘツカニガキをとりあげた。その樹木各部での抗蟻値の大きさは、樹皮部>葉部>木部の順であった。ここではとくに樹皮と木部についてそれぞれ検討した。それらの抗蟻性成分はメタノール抽出物中のアセトン可溶部にほとんど移行し、カラムクロマトグラフィーにより、抗蟻性成分の主体はクマリン化合物scopoletinとその配糖体scopolinであることを明らかにした。また共存するnoreugeninにも弱い活性があることを認めた。

沖縄地域で、古くから用いられている木材保存技術の一つとして、海水処理がある。この方法が抗蟻値に及ぼす影響についての解明を試みるため、海水および27種の塩類を用いて、いくつかの沖縄産材を処理し、その抗蟻性を検討した。その結果、海水の主要成分であるNaClが特に抗蟻性に大きく寄与していることが明らかになった。さらに各種水溶性無機塩類について検討した結果、HgCl₂、各種バリウム塩、MgCl₂などが抗蟻性の大きい塩類であることを示した。

イヌマキは沖縄地方で、抗蟻性の大きい樹種として重宝がられている。約1225年および2510年経過したイヌマキ古材の木棺を入手し検討した。新材との比較により、ウエザリングの立場から、抗蟻性の変化を追究した。殺蟻成分であるイヌマキラクトンAはいずれにもなお残存しているが、ウエザリング期間の延長と共に減少しており、抗蟻値の低下傾向とよく一致していた。

すでに述べたように木材のもつ抗蟻性は抽出成分に大きく依存する。そこで、沖縄産材のうち抗蟻性の大きいいくつかの樹種について、抽出成分と市販されているいくつかの合成殺虫剤を用いて、プロトゾアとの関係を検討した。沖縄産材からの抽出成分と市販の合成殺虫剤はいずれもプロトゾアを減少させ、とくに大型プロトゾアの減少数と抗蟻値の減少する傾向とがよく一致した。このことはプロトゾアの計測が重要なシロアリ試験法の一つであり得ることを示したものである。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始、暖かい御指導、御鞭撻を賜わった近藤民雄教授、住本昌之教授に深甚

の謝意を表わすとともに、熱心に御討議、御忠告を下さった木材化学教室坂井克己助教授、ならびに高知大学農学部鮫島一彦助教授、鮫島沙子博士、山形大学農学部荻山絢一助教授に心からお礼申し上げます。

論文の整理にあたり、便宜を御計りいただいた琉球大学農学部仲宗根平男教授、小田一幸助手、試料の鑑定など種々有益な御批判や御討論を下さった琉球大学農学部諸見里秀宰教授、琉球大学農学部付属演習林新里孝和助手、ならびに琉球大学農学部林学科諸先生方、琉球大学農学部付属演習林諸先生方そして心からの御指導、御援助をいただきました沖縄学援会長上原信雄博士御夫妻、また小生の研究室で御協力をいただいた卒業生諸氏に厚くお礼を申し上げます。

引　用　文　献

1. 青山新次郎 1931 茶 (*Thea sinensis*, L.) の実中のサポニンに就て, 薬誌, 51: 367~378
2. Arndt, U. 1968 Über darmbewohnende Protozoen von *Reticulitermes* und ihre Eignung zur Prüfung von Holzinhaltsstoffen, Mater. Organismen, 3: 119~127
3. Baker, R. T. and Smith, H. G. 1910 A Research on the Pines of Australia, Sydney Govern. Printer, 60~64
4. Becker, G. 1965 Prüfung der Wirksamkeit synthetischer Kontaktinsektizide auf vier Termiten-Arten Holz als Roh-und werkstoff, 23: 469~478
5. Becker, G. und Berghoff, W. 1968 Fluorwasserstoff = Abgabe verschiedener Hydrogenfluorid-Präparate aus Kiefern-und Fichten-Bauholz zu unterschiedlichen Jahreszeiten Hols als Roh-und Werkstoff, 26: 328~335
6. Briggs, L. H. and Thomas B. R. 1949 Chemistry of the *Coprosma Genus* Part V. The Anthraquinone colouring Matters from *Coprosma acerosa* J. Chem. Soc., 1246~1248
7. Briggs, L. H. and Nicholls G. A. 1949 Chemistry of the *Coprosma Genus* Part IV. The Non-glycosidic Anthraquinone Compounds from *Coprosma lucida* J. Chem. Soc., 1241~1245
8. Briggs, L. H., Nicholls, G. A., and Patersons, R. M. L. 1952 Chemistry of the *Coprosma Genus* Part VI. Minor Anthraquinone Colouring Matters from *Coprosma australis* J. Chem. Soc., 1718~1722
9. Briggs, L. H. and Nicholls G. A. 1953 Chemistry of the *Coprosma Genus* Part VII, A Revised Constitution of Lucidin, J. Chem. Soc., 3068~3069
10. Brown, R. T. and Charalambides A. A. 1974 Adina Alkaloids ; 5 α-Carbo-xycoreyanthine Tetrahedron Letters, 38: 3429~3430
11. Chaing, C. -K and Chang, F. C. 1973 Tetracyclic Triterpenoids from *Melia azedarach* L. Tetrahedron, 29: 1911~1929
12. Carter, F. L. and Smythe, R. V. 1974 Feeding and Survival Responses of *Reticulitermes flavipes* (Kollar) to Extractives of Wood from 11 Coniferous Genera, Holzforschung, 28: 41~45
13. Dadswell, I. W. and Dadswell H. E. 1931 The Relation between Durability and the Extractives of the Cypress pine (*Callitris* spp.), J. Conc. Sc. Ind.

- Res., 4 : 208
14. Djerasi, C., Nakano, T., James, A. N., Zalkow, L. H., Eisenbraun, E. J. and Shoolery, J. N. 1961 Terpenoids. XLVII The Structure of Genipin, 26 : 1192~1206
 15. Erdtman, H. 1939 The extract materials from pine wood, Naturewissenschaften, 27 : 130~131
 16. Ekong, D. E. U. 1967 Chemistry of the Meliacins (Limonids) The Structure of Nimbolide, a New Meliacin from *Azadirachta indica* Chem. Commun., 808
 17. Ekong, D. E. U., Fakunle, C. O., Fasina, A. K. and Okogun, J. I. 1969 The Meliacins (Limonoids). Nimbinol A and B, Two New Meliacin Cinna-mates from *Azadirachta indica* L. and *Melia azedarach* L., Chem. Commun., 1166
 18. Feuel, A. J. 1965 Insecticides, 127, Verlag von J. Cramer Weinheim
 19. Fujita, E., Fujita, T. and Suzuki, T. 1967 On the Constituents of *Nauclea Orientalis* L. I. Noreugenin and Naucleoside, A New Glycoside. (Terpenoids V), Chem. Pharm. Bull., 15 : 1682~1686
 20. Grimshaw, J. 1961 Structure of Asperuloside, Chem. and Ind., 403~404
 21. Grasse, p. p. 1952 *Taïté de Zoologie* 1, 1 : 945 Masson Paris
 22. 初島住彦 1971 琉球植物誌, 567, 沖縄植物教育研究会
 23. 初島住彦 1976 日本の樹木, 290, 550, 講談社, 東京
 24. Harris, M., Henderson, R., McCrindle, R., Overton, K. H. and Turner, D. W. 1968 Tetranortriterpenoids - VII The Constitution and Stereochemistry of Nimbin, Tetrahedron, 24 : 1517~1523
 25. Harborne, J. B. 1960 Plant Polyphenols 2. The Coumarins of *solanum pinnatisectum*, Biochem. J., 74 : 270~273
 26. Henderson, R., McCrinle R. and Overton, K. H. 1964 Salannin, Tetrahe-dron Letters, 52 : 3969~3974
 27. Hungate, R. E. 1950 Mutualisms in Protozoa, Ann. Microbiol., 4 : 53~66
 28. 池原貞雄 1958 The Termite Fauna of the Ryukyu Islands and its Eco-nomic Significance (II) (Amami-gunto) 琉大文理学部紀要, 2 : 24~38
 29. 池原貞雄 1959 The Termite Fauna of the Ryukyu Islands and its Econo-mic Significance (III) (Satsunan-shoto), (IV) (Tokara-retto), 琉大文理学部紀要, 3 : 31~53
 30. 井上嘉幸 1968 諸外国における木材劣化防止剤 (1), 木材工業, 23-(3) : 126~128, 全上 (2) 全上 23-(4) : 171~174, 木材の防腐処理, 木材工業, 23-(7) : 340~345
 31. 井上嘉幸 1969 木材保護化学, 236, 328, 内田老鶴園新社
 32. 石館守三, 上田陽 1952 茶実中のサポニンの研究(第1報) Thea-saponin 及び Thea-prosapogenol に就いて, 薬誌, 72 : 1523~1524
 33. 石館守三, 高村圭一 1953 つばき実のサポニン 研究(第1報) Camellia-saponin の分離とその構成, 薬誌, 73 : 347~351
 34. King, F. E. and Grundon, M. F. 1950 The Constitution of Chlorophorin Part

- II Further Oxidation Experiments, and the Completion of the Structural Problem, J. Chem. Soc., **133**: 3547~3552
35. 小杉孝蔵 1972 シロアリの生態, 農林省広報, 74~77
36. Kondo, T., Kurotori, S., Teshima, M. and Sumimoto, M. 1963 The Termitecidal Wood-Extractive from *Kalopanax septemlobus* Koidz, 木材誌, **9**:125~129
37. 小竹無二雄, 田口勝太, 岡本禎次 1933 配糖体の化学的研究(第6報) やつでのサポニンに就ての知見, 理化学研究所彙報, **12**: 589~593
38. 国分直一 1972 考古民俗叢書(7) 日本民族文化の研究, 427~433, 慶友社
39. _____ 1972 考古民俗叢書(10) 南島先史時代の研究, 353~355, 慶友社
40. Lavie, D., Jain, M. K. and Kirson, I. 1967 Terpenoids. Part VI. The Complete Structure of Melianone, J. Chem. Soc. (c), 1347~1351
41. Lavie, D., Jain, M. K. and (Mrs.) Shpan-Gabrielith, S. R. 1967 A Locust Phagorepellent from Two *Melia* Species Chem. Commun., 910~911
42. 森本桂 1965 シロアリに関する基礎知識(1) シロアリと原生動物 しろあり **4**: 33~37
43. 松本忠夫 1977 热帯アジアのシロアリ探検, 自然, **32**: 50~60
44. 中島茂, 森八郎 1961 しろありの知識, グリーンエージシリーズ, **10**: 8~27
森林資源総合対策協議会
45. 西川啓一, 安田征市, 半沢道郎 1972 オヒヨウニレの抽出成分(第2報) 辺材よりクーオキシカダレン, ラシニレンA, スコポレチンおよびバニリン酸の単離, 木材誌, **18**: 471~474
46. 日本化学会編 1963 化学便覧, 1334, 丸善, 東京
47. Ochi, M., Kotsuki, H., Tokoroyama, T. and Kubota, T. 1977 The Structure of Sendanolactone, a New Triterpenoid from *Melia azedarach* L. var. *japonica* Makino, Bull. Chem. Soc. Japan, **50**: 2499~2500
48. 越智雅光, 小槻日吉三, 石田弘章, 野老山喬 1977 邦産センダンの含有成分について(3) Sendaninのhydroxyl precursor および関連化合物の構造, 第21回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会発表要旨, 27~28
49. 越智雅光, 小槻日吉三, 片岡寿子, 多田哲朗, 野老山喬 1977 邦産センダンの含有成分について(4) 新リモノイドIおよびIIの構造, 第21回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会発表要旨, 29~31
50. Oshima, M. 1919 Formosan Termites and Method of Preventing their Damage, Phillipine J. Sci., **15**: 318~396
51. Pew, J. C. 1948 A Flavonone from Douglas-Fir Heartwood, J. Am. Chem. Soc., **70**: 3031
52. Perkin, A. G. and Hummel, J. J. 1893 LXXXVII The Colouring Principles of *Rubia sikkimensis*, J. Chem. Soc., 1157~1160
53. Perkin, A. G. and Hummel, J. J. 1894 LXVII Colouring and Other Principles contained in Mang-Koudou J. Chem. Soc., 851~869
54. Prelog, V., Goutarel, R., Janot, M. M. and Tayler W. I. 1950 Cinchonamine alkaloids. VII. The constitution of cinchonamine and quiamine, Helv. Chim. Acta, **33**: 150~164
55. Prelog, V. und Zaláin, T. 1944. Über China-Alkaloide (5. Mitteilung) Über

- die Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome 3, 4 und 8 der
China-Alkaloid Helv. Chim. Acta., 27: 535~545
56. Sandermann, W. und Dietrichs 1957 Untersuchungen über termitenresistente
Hölzer Holz als Roh-und Werkstoff, 15: 281~297
57. 佐伯沙子, 住本昌之, 近藤民雄 1968 モッコク材の殺蟻成分(第3報), 木材誌, 14: 110
~114
58. Saeki, I., Sumimoto, M. and Kondo, T. 1970 The Termitecidal Substances
from the Wood of *Podocarpus macrophyllus* D. Don, Holzforschung, 24:
83~86
59. Saeki, I., Sumimoto, M. and Kondo, T. 1973 The Termitecidal Substances
from the Wood of *Chamaecyparis pisifera* D. Don, Holzforschung, 27: 93
~96
60. Schunck, E. und Roemer, H. 1877 Über Purpuroxanthincarbonsäure, eine
neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz, Ber., 10: 172~175
61. Seifert, L. 1942 Untersuchungen über die Termitenfestigkeit tropischer
Nutzholzer Teil 1, Koloniaeforstl Mitt., 5: 265
62. Seifert, L. 1942 Untersuchungen über die Termitenfestigkeit tropischer
Nutzholzer Teil 11, ibid, 5: 438
63. 清水薰 1977 白蟻, 西日本文化, 131: 18~25
64. 漆原義之, 広田穰 1961 (第4報) α -位および β -位に置換基をもつケイ皮酸の異性多形,
日化, 82: 354~358
65. Stuart, K. L. and Woo-Ming, R. B. 1974 Palicourea Alkaloids: The Struc-
ture of Palinine, Tetrahedron Letters, 44: 3853~3856
66. 高村圭一 1954 つばき実のサポニンの研究(第2報) サポゲノールの誘導体, 薬誌, 74:
641~644, つばき実のサポニンの研究(第3報) サポゲノール並びに誘導体の酸化, 薬誌,
74: 645~649
67. Trijokus, V. M. and White, D. E. 1932 The chemistry of the constituents
of the wood-oil of the "Callitris" pines Part I The constitution of
"Callitrol", J. and Proc. Royal. Soc. New S. Wales, 66: 284
68. 上田陽 1952 茶実中のサポニンの研究(第2報) Thea-saponin の構成物質に就いて, 薬
誌, 72: 1525~1528
69. 渡辺則利, 佐伯沙子, 住本昌之, 近藤民雄, 黒鳥四朗 1966 モッコク材の殺蟻成分(第2報).
木材誌, 12: 236~241
70. Walker, E. H. 1954 琉球重要樹木誌, 151, 琉球政府
71. 渡辺治人, 黒鳥四朗, 堤壽一, 古川恵子 1968 木材の耐蟻性の簡易試験法, 第18回 日本木
材学会大会研究発表要旨, 18
72. Witkop, W. 1950 The structure of quinamine, J. Am. Chem. Soc., 72:
2311~2313
73. Wolcott, G. N. 1947 The permanence of termite repellents, J. Econ. En-
tom., 40: 124
74. Wolcott, G. N. 1947 The most effective termite repellents, J. Econ. En-
tom., 42: 273~275

75. Wolcott, G. N. 1951 The termite resistance of Pinosylvin and other new insecticides, J. Econ. Entom., 44: 263~264
76. Wolcott, G. N. 1953 Stilbene and comparable materials for dry-wood termite control, J. Econ. Entom., 46: 374
77. Wolfrom, W. D., Harris, W. D., Johnson, G. F., Mohan, I. E., Muffert, S. M. and Wild, B. 1946 Orange Pigments. XI. Complete structures of Osajin and Pomiferin, J. Am. Chem. Soc., 68: 406~418
78. 屋我嗣良 1970 沖縄産材の抗蟻性について（第1報）生物試験および抽出成分の寄与，木材誌，16: 213~218
79. Yaga, S. 1973 Termiticidal Activity of Immature Fruit Juice from Papaya, 木材誌, 19: 349~350
80. 屋我嗣良 1975 沖縄産材の抗蟻性について（第2報）センダン材の抗蟻性フククション, 木材誌, 21: 113~119
81. 屋我嗣良 1976 沖縄産材の抗蟻性について（第3報）塩類処理と抗蟻値, 木材誌, 22: 532~536
82. 屋我嗣良, 金城一彦, 仲宗根平男 1976 イヌマキ古材の抗蟻性について, 木材工業, 31: 64~65
83. 屋我嗣良 1976 沖縄産材の抗蟻性について（第8報）ヘツカニガキの抗蟻性について, 第26回日本木材学会大会研究発表要旨, 241
84. 屋我嗣良 On the termite-resistance of Okinawa timbers (XI) (未発表)
85. 屋我嗣良 1977 沖縄産材の抗蟻性について（第4報）ヘツカニガキ (*Adina racemosa* Mig.) の殺蟻成分, 木材誌, 23: 594~600
86. 屋我嗣良 1978 沖縄産材の抗蟻について（第5報）抽出成分とプロトゾア, 木材誌, 24: 123~126

Summary

Tremendous species of termites live in the tropical areas. As termites have brought about severe economic damages, investigations on termites woods interaction had been made by several workers.

The first of this chemical investigation on termite-resistant wood was reported by M. Oshima, who isolated termiticidal oily substance from *Callitris glauca* in 1919. Afterwards, many termiticidal substance from tropical wood species had been reported by G. N. Wolcott, W. Sandermann and others.

Description on the termite-resistant wood species in the temperate area of Japan was made by H. Watanabe and coworkers and this was followed by isolation and identification of numerous termiticidal substances by T. Kondo and I. Saeki and coworkers.

In this theses, the relative values of antitermitic activities of 18 kinds of subtemperate timbers grown in the Okinawa islands and two kinds of timbers in the temperate area of Japan against the subterranean termite, *Coptotermes formosanus* Shiraki were estimated. A method for termite tests by H. Watanabe and coworkers was to say, that each test termite in

the form of small block was exposed usually to attacking by termites including 300 workers and 30 soldiers at room temperature and relative humidity of ca. 98%. After feeding for 40 days, the percentage of weight loss of timber due to the termite attack was determined.

Now, the author has proposed an alternative test methods, in which the antitermitic values were measured by weight loss of a group termites during test periods for two weeks. These two methods were adopted to calculate the antitermitic values quantitatively.

Wood materials for the termite test were prepared and examined in the forms of small block, shaving and meal respectively. Very differently from the results in the two former, antitermitic activities of Sendan (*Melia azedarach* L.), Hetsuka-nigaki (*Adina racemosa* Miq.), Ji-sugi (a local species of *Cryptomeria japonica* D. Don), and Inumaki (*Podocarpus macrophyllus* Lamb) were remarkable only in the case of wood meals. Furthermore, the names of the wood species disclosed here agreed completely with those of the termite-resistant wood species for construction handed down to nowadays in the Okinawa islands. It was therefore, believed that the termite test of woods for construction was more adequate to performing in the form of wood meal than in those of small block and shaving, and further the termite-proof value of woods for construction appeared after long periods of weathering would be dependent mainly upon chemical factor, namely extractives in the wood.

The termite-resistance of Sendan and Hetsuka-nigaki was, therefore, investigated on the basis of above experimental results. The relative termite-resistance was different in different part of Sendan trees. Although the methanol extractives from the barks were more effective on the termite-resistance than those from the leaves, woods and seeds, the woods were chosen and examined because of its economic importance. It was shown that the termite-resistance of the Sendan wood should be attributed to the neutral fraction of the methanol extractives which could be divided into three active fractions. Among them, one with higher polarity and the highest activity contained both nimbolin A, a known limonoid and an unknown compound, C₂₃H₃₈O₅ as major substances causing termite-resistance of the Sendan wood.

Extractives from Hetsuka-nigaki was then examined for the next species. As in the case of Sendan tree, extractives from the barks were more active than those from leaves and woods. The termiticidal substances from the wood as well as bark were found to be in the acetone solubles, from which β -sitosterol, noreuganin, crystalline scopoletin and scopolin were isolated by the method of chromatography. Out of these compounds, scopoletin and scopolin were shown to be main termiticidal substances and noreuganin to be less active.

One of the traditional method of wood preservation in the Okinawa islands was based upon soaking woods in the sea water. Termite-proof value of the Okinawa timbers impregnated with sea water as well as various aqueous solution of inorganic salts including 27 species were estimated and compared. Impregnation of the wood meal with sea water was shown to be very effective as expected. Among inorganic salts, HgCl₂, barium salts, and MgCl₂ were most effective.

Termite-resistance of new wood meals of Inumaki, one of the most and important wood in the Okinawa islands, and that of very old wood meals of the same species which were used as coffins about 1225 and 2510 years ago respectively were compared from the view point of weathering. The longer the period of weathering, the less amount of Inumakilactone A, the most termiticidal substance from Inumaki wood, were contained in each sample. This explained well the order of decrease in termite-proof value of the weathered sample. As described above, the termite-resistance of wood is contributed mainly to the extractives from wood. Further investigations were made on the relationship between the termite-resistance of the various wood extractives and the number of protozoa survived in the intestine of a termite. Commercially available synthetic insecticides were also examined for comparison. Both the extractives and the commercial insecticides decreased the number of protozoa. Especially, the order of decreased number of large type protozoa (*Pseudotrichonympha grassii* Koidzumi) was similar to that of the termite-proof value of the extractives as well as the commercial insecticides. Therefore, estimation of the number of large type protozoa can be used as a method of termite test.