担子菌類の脂質成分に関する研究 (第 5 報)

チミダレアミタおよびチカイガラタケの脂質成分

横 川 洋 子

東京都立川短期大学 (東京都昭島市東町)

Studies on the Oils of Basidiomycetes. V.

On the Oils of Chamidareamitake (*Daedaleopsis confragosa*, Schroet)
and Chakaigaratake (*Daedaleopsis tricolor* (Fr.), Bond. et Sing)

Hiroko YOKOKAWA

Tachikawa college of Tokyo (Higashi-chō, Akishima-shi, Tokyo)

The properties of the oils of *Confragosa* and *Tricolor* (Table-1), the composition of the fatty acid (Table-2) and the unsaponifiable matters were examined. These mushrooms were dried and extracted with ether. The mixed fatty acids were esterified into methyl esters with methanol and *p*-toluen sulfonic acid, then the fatty acid composition was examined by gaschromatography. The composition of conjugated polyenoic acid and total polyenoic acid were calculated from the UV absorption spectra with the mixed fatty acids and their isomerized derivatives (Table-3).

The both unsaponifiable matters were soft orange-yellow solid. The content of sterols in unsaponifiable matters was shown in (Table-4). The main sterols were purified by means of silica-gel column liquidchromatography and recrystallization, followed by analysis by gaschromatography after treatment with TMSE. The composition of sterol was ergosterol (30.1%) and 22, 23-dihydroergosterol (24.7%) for *Confragosa*, and ergosterol (8.2%) and 22, 23-dihydroergosterol (8.9%) for *Tricolor*.

1 緒 言

著者は担子菌類の脂質成分を総合的に検索する目的の研究の一環として、チミダレアミタケおよびチカイガラタケの脂質成分を研究した。チミダレアミタケ (*Daedaleopsis confragosa*, Schroet), およびチカイガラタケ (*Daedaleopsis tricolor* (Fr.), Bond. et Sing) はともに担子菌綱, ヒダナシタケ目, サルノコシカケ科, チャミタケ族に属するキノコで主として広葉樹の枯木に生じて材の白くされ病を起こす。外状はともに放射状のシワと環みぞがあり, 表面は前者は暗灰色, 後者は暗カッ色であり, 両者は常に多数が屋根瓦状に重生する。この 2 種は同科, 同族であるので, 脂肪酸組成や不ケン化物の諸性状に相違があるか否かについても検討した。なお以上 2 種の脂質成分に関する報告は見あたらないようである。

2 実験および結果

2.1 試料および脂質

チミダレアミタケは 1967 年 10 月, 東京都小金井市貫井北町の雑木林で, 桜の枯木に寄生しているものを採集した。チカイガラタケは 1968 年 8 月, 東京都練馬区関町で桜の枯木に寄生しているものを採集した。これらを細分し, 60°C の電熱乾燥機中で水分減量のなくなるまで乾燥した後, コーヒーひき機で粉碎し, エーテル抽出によって脂質を得た。つぎに脂質の約 3 倍量のアセトンを加えて, アセトン不溶部とアセトン可溶部とに分別した。アセトン可溶部を常法により約 10% エタノールカリで約 2 hr 還流加熱してケン化し, エーテル抽出によって, 混合脂肪酸のカリウム塩と不ケン化物とに分別した。以上までの量的関係およびエーテル抽出物の一般性状を Table-1 に示す。チカイガラタケの方が少しヨウ素価が高いが, そのほかはほとんど違いがない。

2.2 脂肪酸

中性脂質のケン化後, 不ケン化物を分別した混合脂肪酸のカリウム塩を 18 *N*-硫酸で酸性にして脂肪酸をエーテル抽出によって得た。これは両者とも常温で暗カッ色の液状である。それぞれの一部をとり, 1% *p*-トルエン

Table-1 Properties of each extracts.

		<i>Confragosa</i>	<i>Tricolor</i>
Dried matters (g)		883.0	620.0
Ether extracts (g)		5.1	5.2
(% to dried matters)		(0.5)	(0.8)
Aceton soluble matters (g)		4.7	4.5
Unsaponifiable matters (g)		1.2	1.2
(% to ether extracts)		(23.5)	(23.0)
Properties of ether extracts	n_D^{20} I.V.	1.4836 67.4	1.4850 88.1

スルホン酸-無水メタノール 溶液を 3 倍量加え水浴上で 1 hr 還流加熱してメチルエステルとし¹⁾、日立の KGL-2B 型の装置を用いてガス クロマトグラフィーを行なった。その重量法による解析結果を Table-2 に示す。チャミダレアミケタは飽和酸が多く、また C 数の少ないものやトリエン酸が含まれているのが特徴的である。主脂肪酸は $C_{16:0}$ (21.8%) と $C_{18:0}$ (22.5%) である。一方チャカイガラタケは不飽和酸が多く含まれ、主脂肪酸は $C_{16:0}$ (21.2%), $C_{18:2}$ (33.9%) であり、両者にかんがりの違いのあることが知られた。

Table-2 Fatty acid compositions (%).

	<i>Confragosa</i>	<i>Tricolor</i>	
$C_{10:0}$	3.1	—	Column : ϕ 4 mm $\times$ 3 m stainless steel tube packed with 10% di- ethylenglycol succinate polyester on 30~60 mesh Kacelite B Colum temperature : 210°C Helium flow rate : 50 ml/ min. Detector : Flame ionization
$C_{12:0}$	1.5	—	
$C_{14:0}$	11.1	8.7	
$C_{14:1}$	3.8	—	
$C_{16:0}$	21.8	21.2	
$C_{16:1}$	3.8	9.1	
$C_{18:0}$	22.5	11.4	
$C_{18:1}$	7.3	15.7	
$C_{18:2}$	18.1	33.9	
$C_{18:3}$	5.1	—	
$C_{20:0}$	1.1	—	

各脂肪酸を 0.5 g ずつとり、水酸化カリウム 0.5 g とエチレングリコール 2.0 g を加え、窒素ガスを通じつつ 180°C の油浴中で 15 min 加熱して異性化した。このものについて UV スペクトルを測定し、Hammond-Lundberg の式²⁾によって、ポリエン酸の含有率を求めた。また異性化前のものについても UV スペクトルを測定し、O'conner の式³⁾によって共役ポリエン酸の含

Table-3 Polyenoic acid compositions (%).

		<i>Confragosa</i>	<i>Tricolor</i>
Conjugated acids	F_2	1.6	2.5
	F_3	0.3	0.1
Isomerized derivatives	F_2	10.5	33.7
	F_3	5.6	0.2

有率を求めた。この結果を Table-3 に示す。

2.3 不ケン化物

不ケン化物は両者ともトウ黄色の軟固体であり、チャミダレアミケタは油脂の 23.5%, チャカイガラタケは油脂の 23.0% にあたる。これらのジギトニン法によるステリン含有率は総不ケン化物に対して、チャミダレアミケタケは 54.8%, チャカイガラタケは 17.1% である。またこれらの UV スペクトルをとると、273, 282 $m\mu$ に吸収極大が見られる。そこで Glover-Morton の式⁴⁾によって $d^{5,7}$ ステリンの含有率を求めた。この結果を Table-4 に示す。チャミダレアミケタは $d^{5,7}$ ステリン含有率が 51.2% と非常に多いことが知られた。

Table-4 Properties of unsaponifiable matters.

	<i>Confragosa</i>	<i>Tricolor</i>
Sterol	%	54.8
	mp (°C)	17.1
	I.V.	164.7
	S.V.	152.9
	mp of acetate (°C)	197.8
$d^{5,7}$ sterol (%)	128.1	118.1
22, 23-dihydroergosterol (%)	178.1	157.4
Ergosterol (%)	51.2	11.2
	24.7	8.9
	30.1	8.2

つぎにシリカゲル G を吸着剤、ヘキサン：エーテル＝9：1 の展開剤で薄層クロマトグラムをとると Fig.-1 のようになり、主スポットが三つあり 3 成分よりなることがわかる。このうちスポット (I) はいずれも硫酸噴霧の際に紅色を呈しステリンと考えられる。スポット (II) は比較に用いたオレイルアルコールの R_f 値と近似しアルコールと考えられる。またスポット (III) は R_f 値がほとんど 1 に近く、比較に用いたヌジョールのそれと近似し炭化水素と考えられる。

つぎにそれぞれの粗不ケン化物を分別する目的で、チャミダレアミケタ 1.0 g, チャカイガラタケ 0.9 g をそれぞれ、ヘキサンに溶かし、それらの約 5 倍量のシリカゲルを内径 30 mm, 長さ 50 cm のガラス円筒に充てんしたカラムに、それぞれ注ぎ、ヘキサンで展開して 100 ml ずつの溶出量で液体クロマトグラフィーを行なった。クロマトグラフィーの各溶出部の結果につき薄層クロマトグラムをとった。チャカイガラタケのものについて Fig.-2 に示す。これらの R_f 値より考えて区分 1~4 は炭化水素、区分 5~10 はアルコールを主として、区分 11~15 はステリンを主とすると推定される。チャミダレアミケタも液体クロマトグラフィーによる各区分の薄層クロマトグラムの結果によって、炭化水素 (I), アルコール (II) およびステリン (III) の 3 区分に分けた。

2.3.1 炭化水素

チャカイガラタケの区分 1~4 の外状は淡カッ色の液状であり、その屈折率は 1.4895 である。その IR スペ

Fig.-1 TLC of crude unsaponifiable matters.

Fig.-2 TLC of fractions from crude unsaponifiable matter by liquid chromatography (*Tricolor*).

クトルを Fig.-3 に示す。2920 ~ 2850 cm^{-1} (νCH), 1460 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} (メチル基の δCH), 720 cm^{-1} (メチレン連鎖) などの吸収が見られるほかには明りょうな吸収がなく, 比較に用いたヌジョールのそれと類似し, また 1670 ~ 1600 cm^{-1} の不飽和結合の吸収も顕著でなく, したがって鎖状飽和炭化水素を主とするものと考えられる。チャミダレアミタケの区分 (I) の IR スペクトルもチャカイガラタケのそれと一致し, 区分 (I) は鎖状飽和炭化水素を主とすると考えられる。

2.3.2 アルコール部分

チャカイガラタケの区分 5~10 の外状は淡黄色の軟固状である。薄層クロマトグラムの結果アルコールと思われるスポットのほかは 2~3 のスポットがあるので, 脱色もかねて, 再液体クロマトグラフィーを行ない, 白色針状結晶を得た。このものをメタノールより再結晶すると, 融点 70.2°C の結晶を得た。この IR 吸収スペクトルを Fig.-4 の実線に示す。3340 ~ 3300 cm^{-1} および 1050 cm^{-1} に水酸基の吸収がみられることからアルコー

Fig.-3 IR absorption spectrum of Fraction 1~4 (*Tricolor*) (liquid film). Fig.-4 IR absorption spectra of Fraction 5~10 (*Tricolor*) (KBr).

ルと考えられる。また 1720 cm^{-1} にカルボニルおよび 1280 cm^{-1} にアセチルの吸収があるのでアルコールおよびメチルケトンの混合物かメチルケトアルコールと考えられる。そこでシリカゲル G を吸着剤, ヘキサン: エーテル=9:1 で薄層クロマトグラムをとると, オレイルアルコールの R_f 値と近似するスポットのみであり, メチルケトンではなくメチルケトアルコールではないかと考えられる。つぎに無水酢酸と還流加熱してアセチル化したものの IR スペクトルを Fig.-4 の点線に示す。つぎにアセチル化物に 0.5 *N*-メタノールカリを加えて

Fig.-5 TLC of sterols.

ケン化し、ケン化価を測定すると同時に遊離のアルコールとした。このものをメタノールより再結晶すると融点 71.0°C、ケン化価 176.0 の白色針状結晶が得られた。微量のためこれ以上の追求はできなかったが、融点や IR スペクトルの結果からメチルケトアルコールではないかと考えられる。

2.3.3 ステリン

チャカイガラタケの区分 11~15 はステリンを主とすると思われる。そこでシリカゲル G を吸着剤、ベンゼン：酢酸エチル=2：1 の展開剤で薄層クロマトグラムをとると Fig.-5 のようになる。チャミダレアミタケは主スポットより R_f の値の大きいわずかなスポットが見られたが、チャカイガラタケは 1 スポットであった。

つぎにメタノールから再結晶する白色針状結晶となり、融点 152.9°C を示す。チャミダレアミタケの結晶は融点 164.7°C、ヨウ素価 197.8 を示す。チャカイガラタケの IR スペクトルを Fig.-6 の実線に示す。つぎにこれらを無水酢酸と還流加熱してアセテートとすると融点チャカイガラタケ 157.4°C、チャミダレアミタケ 178.1°C、そのケン化価 118.1、128.1 を示す白色結晶を得た。チャカイガラタケのアセテートの IR スペクトルを Fig.-6 の点線に示す。

つぎにそれぞれのステリン 10 mg を乾燥 テトラヒドロフラン 0.5 ml に溶かし、ヘキサメチルジシラジン 0.2 ml、トリメチルシリルクロリド 10 μ l を加え、密栓して振りまぜ 10 hr 放置し、上澄液を 1 μ l とりガスクロマトグラフィーを行なった⁵⁾。これらのチャートを Fig.-7 に示す。この結果を重量法により解析したものを Table-4 に示す。主ステアリンはチャミダレアミタケはエルゴステリンが総不ケン化物に対して 30.1%、チャカイガラタケは、エルゴステアリンの還元体である 22, 23 ジヒドロエルゴステリンが総不ケン化物に対して 8.9% である。

チャミダレアミタケとチャカイガラタケは同科、同族であるが、ステリン含有率、 d_4^{25} ステリン含有率にかなりの相違のあることが知られた。これはおもに生育場所および日光の照射時間などに起因しているのではないかと考えられる。

終わりに本研究にあたり御指導いただいた東京学芸大学の三橋達雄教授に深く感謝する。

昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会講演。

(昭和 44 年 10 月 14 日受理)

Fig.-6 IR absorption spectra of Fraction 11~15 (Tricolor) (KBr).

Fig.-7 GLC of sterols.

文 献

- 1) 白井, 吉富, 油化学, 11, 551 (1962)
- 2) E.G. Hammond, W.O. Lundberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 433 (1935)
- 3) R.T. O'conner *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 212 (1947)
- 4) M. Glover, J. Glover, R.A. Morton, *Biochem. J.*, **51**, 1 (1952)
- 5) 田村, 油化学, 15, 561 (1966)