

# キノコ類のビタミン B<sub>1</sub> 破壊に関する研究

脇田 正二

## Thiamine-Destruction by Mushrooms

By

Shōji WAKITA

### Summary

This thesis aims at making inquiries into the thiamine-destruction by mushrooms.

1. Experiments were made on the distribution of thiamine-decomposing factors in mushrooms of 410 species or so belonging to *Agaricales*, *Aphyllorales*, *Gasteromycetes* and *Ascomycetes*. The author has obtained some evidences which will suggest that the thiamine-decomposing enzyme called "thiaminase" is widely distributed in mushrooms. And some of these mushrooms could decompose 300~900  $\mu\text{g}$  of thiamine per 0.1 g of their dry matters under an experimental condition given by the author. In result, he has come to find that these thiamine-decomposing factors are strong, particularly in strains such as *Russulaceae*, *Strophariaceae*, *Cortinariaceae* and *Tricholomataceae*.

2. Experiment were made on the properties of the thiamine-decomposing factors in twenty-five species of mushrooms, of which 0.1 g of dried stuff was observed to destroy 130~900  $\mu\text{g}$  of thiamine under the same experimental conditions as those in the previous experiment. The results obtained are summarized as follows.

(1) Almost all the thiamine-decomposing factors of the mushrooms lost their activity when they were heated at 70°C for one hour, but in *Boletus rubellus*, a factor was detected, which was so stable as not to lose its activity even when it was heated at 100°C for one hour.

(2) In the seven species of the mushrooms used in the experiment, such as *Lactarius piperatus*, *Hygrocybe acutocanica* and so on, a factor was detected, of which thiamine-decomposing activity was remarkably increased by adding aniline.

(3) The extract of *Laetiporus versisporus* notably increased its decomposing power of thiamine, when it was heated at 45°C for one hour.

(4) At least, two or more different thiamine-decomposing factors were detected to exist together in several of the mushrooms.

3. Experiments were made on the thiamine-decomposed products by *Lae-*

*tiporus versisporus*, *Lactarius piperatus* and *Boletus rubellus*.

As above-mentioned, many mushrooms destroyed thiamine, and the thiamine destruction of most of them including *Laetiporus versisporus* were not stimulated in addition of pyridine. Thiamine-decomposing activities by *Boletus rubellus* and *Lactarius piperatus* were remarkably stimulated by adding pyridine. When acetone was added to an extract of the mushroom in the ratio of 3 (the former) to 1 (the latter), two kinds of activity were found both in the precipitate and in the filtrate. Thiamine-decomposed products by these mushrooms were studied by means of gaschromatography. The results obtained are summarized as follows.

(1) 4-Methyl-5- $\beta$ -hydroxyethyl thiazole was found mainly in the ether soluble part of the thiamine-decomposed products.

(2) 2-Methyl-4-amino-5-hydroxymethyl pyrimidine was found mainly in the butanol soluble part of the thiamine-decomposed products.

(3) In case of *Lactarius piperatus*, besides a big peak of 4-Methyl-5- $\beta$ -hydroxyethyl thiazole, some small peaks of unknown substances were found in the chromatogram; however, in the case of adding pyridine in advance in an extract of the mushroom, only one peak of pyrithiamine was found instead of the small peaks of varying retention time.

(4) In case of *Boletus rubellus*, pyrithiamine was not observed in the chromatogram, in the case of adding pyridine in advance to an extraction made from the mushroom. Retention time of the main products produced in the experiment was 3.2 and 11 minutes (pyrithiamine, 2.7) under the experimental condition given by the author.

(5) In case of *Laetiporus versisporus*, peaks of some other unknown substances were found in the chromatogram.

## 緒 言

ビタミン B<sub>1</sub> (以下 B<sub>1</sub> と称す) をこわす物質が, ある種の動植物体に存在することは古くから知られており, とくに魚類<sup>1)</sup> 貝類<sup>2,3,4)</sup> シダ類<sup>5)</sup> および大腸菌の一種<sup>6,7)</sup> などについては精細な研究がある。

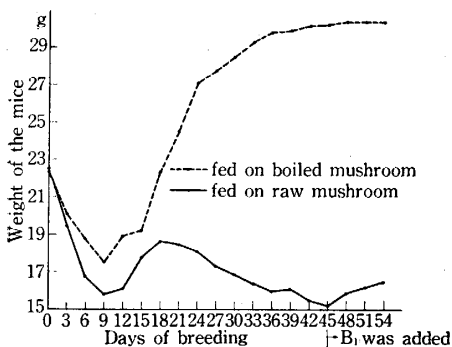


Fig. 1. The growth of mice fed on *Lactarius piperatus*.

著者はキノコ類の栄養に関する実験を行なううち, 或種のキノコはマウスの生育にマイナスの効果を与える<sup>8)</sup> ことを認めた (Fig. 1)。このようなキノコを食べれば適当に痩せることができるであろうと考え, 興味をもってその原因をしらべたところ, このようなキノコには B<sub>1</sub> をこわす物質があることを見出した。キノコに B<sub>1</sub> 破壊作用があることは当時だれも気付いていなかったようであった。その日以来, 著者は周囲の人達の協力を得て各地か

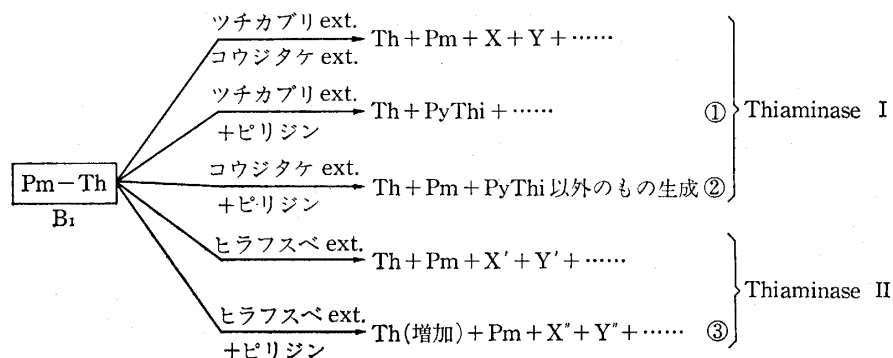
Table 1. Classification of wild mushrooms prepared for the test

	Family	Genus	Species
BASIDIOMYCETES (担子菌類)	32	134	399
Homobasidiae (同担子菌亜綱)	29	131	395
Hymenomycetes (菌じん類)	22	119	381
Gasteromycetes (腹菌類)	7	12	14
Heterobasidiae (異担子菌亜綱)	3	3	4
ASCOMYCETES (子のう菌類)	5	10	15
Total	37	144	414

ら多数のキノコを集め、B<sub>1</sub> 破壊に関する実験を行なった。幸いにも当時いろいろとご指導を戴いた故今井三子博士はキノコの分類学者として世界的に著名であった。10数年を経て400種以上のキノコ (Table 1) の B<sub>1</sub> 破壊を詳細に調査することができた (Table 2)。

多数のキノコについて B<sub>1</sub> 破壊をしらべていくと、B<sub>1</sub> 破壊はきわめて複雑であることを知った。すなわち、キノコから抽出した B<sub>1</sub> 破壊物質の中には硫酸アンモニウムやアセトンで容易に沈殿するもの、そうでないもの、加熱によって容易に効力が消失するもの、そうでないもの、B<sub>1</sub> 破壊作用が pH と関係の深いもの、そうでないもの、アニンやピリジンなどの有機塩基によって反応が著しく促進されるもの、有機塩基の影響を殆んど受けないもの、など。

キノコによって B<sub>1</sub> がこわれるとき何が生成するか? このことについて、著者らは研究の初期からペーパークロマトグラフ法によってしらべてきた。しかし、この方法では、野生キノコのような少量の材料しか得られない場合の B<sub>1</sub> 分解物の探索は困難で、好ましい成果は得られなかった。最近に至り B<sub>1</sub> 分解生成物の検出がガスクロマトグラフ法によって可能であることを見出し、これにより詳細に実験を行なった結果、キノコ類の B<sub>1</sub> 分解には大略次の三通りがあることを認めた。



① の分解形式をツチカブリ型、② の分解形式をコウジタケ型、③ の分解形式をヒラフスベ型と呼ぶ。

動物や植物の B<sub>1</sub> 破壊酵素 (Thiaminase) のうち、有機塩基の存在で塩基置換を行なうものを Thiaminase I と称し、塩基置換は行なわないで、Pyrimidine 基と Thiazole

基の間を切断するものを Thiaminase II と呼んでいるが、著者らのキノコによる研究によれば、Thiaminase I には前記のごとく二種類あることが認められたのである。キノコ類の B<sub>1</sub> 破壊に関しては将来さらに多くのことが見出されるであろうが、ここでは、著者なりに、いままでの専門雑誌での断片的な研究報告に若干補足して、

- I. キノコ類における B<sub>1</sub> 破壊因子の分布<sup>12)</sup>
  - II. B<sub>1</sub> 破壊因子の性状<sup>36)</sup>
  - III. キノコ類による B<sub>1</sub> 分解生成物<sup>37)</sup> の順に
- 従来殆んど認識されていなかったキノコ類の B<sub>1</sub> 破壊について、報告する次第である。

## I. キノコ類における B<sub>1</sub> 破壊因子の分布

### 実験方法

1. 材料： 関東，中部両地方を主とし，殆んど各地域で採取したもので，新鮮で虫害の少ないものを用いた。
2. 材料の処理： 材料に付着した汚れはブラシで除き，薄く切断し 40°C 以下で風乾，塩化カルシウム上に保存した。
3. B<sub>1</sub> 破壊因子の浸出： 採取後 2～3 カ月以内のキノコ乾燥物 0.1 g を乳鉢にとり，少量の石英砂を加え，pH 6.0 の磷酸緩衝液 8 ml を少量宛加えて搗碎し，遠心分離して上清をとり供試液とした。
4. B<sub>1</sub> 破壊因子の測定： 前記の上清に B<sub>1</sub> 液 2 ml (150 μg) を加え，45°C の湯浴中に 60 分間放置後冷却し，残存する B<sub>1</sub> を比色法を用いて測定した。若干のキノコは後述の理由により，あらかじめキノコ粉砕物に 10 倍のアセトンを加えて 3 回洗浄後，前記のごとく搗碎し浸出液を作った。

### 実験結果

実験の結果は Table 2 のごとくである。

### 考察

Table 2 からは，B<sub>1</sub> 破壊因子活性 (B<sub>1</sub> 分解能<sup>13)</sup>) の有無ないし強弱とキノコの分類上の位置<sup>9,10,11)</sup> との間に決定的な関係を認め得ないにしても，少なくとも分類上の位置から，あるキノコの B<sub>1</sub> 破壊因子活性の程度を推定することができる。すなわち，ベニタケ科，フウセンタケ科，モエギタケ科およびシメジ科のキノコには活性の強いものが多いが，ハラタケ科，イグチ科，ホウキタケ科および腹菌類のキノコには活性の弱いものが多い。この活性はキノコの保存期間の経過につれて低下するので，材料には新鮮なものを用いるべきである。同種のキノコでも生育場所，採取時期などによって活性の異なることが予想されたので，これについて実験を行なったところ，同種のキノコ間に顕著な差異はなく，本表のごとき表現を用いれば，それぞれのキノコの平均的活性を示し得ると考える。腹菌類には皮部と内容部，若いキノコと老ねたもの間に顕著な活性の相違が認められるが，この菌は他の一般のキノコとはいろいろ異なっているので，前記

Table 2. Occurrence of Thiaminase in Mushrooms

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
BASIDIOMYCETES 担子菌類		
Homobasidiae 同担子菌亜綱		
Hymenomycetes 菌じん類		
Hygrophoraceae スメリガサ科		
1) <i>Hygrophorus russula</i> (Fr.) Quél. サクラシメジ Edible	+	±
2) <i>H. capreolarius</i> (Kalchbr.) Sacc. ヒメサクラシメジ	+++	+++
3) <i>H. erubescens</i> (Fr.) Fr. オオサクラシメジ Edible	±	+
4) <i>H. hypothejus</i> (Fr.) Fr. シモフリヌメリガサ	+	+
5) <i>Camarophyllus virgineus</i> (Fr.) Karst. オトメノカサ	++	+
6) <i>Hygrocybe ovina</i> (Fr.) Kühn. オオヒメノカサ	+	+
7) <i>H. miniata</i> (Fr.) Karst. アカスマベニタケ	+++	-
8) <i>H. subviolaceus</i> Peck ウバノカサ	+	+
9) <i>H. lilacinogriseus</i> Hongo ウバノカサモドキ	+	+
10) <i>H. cuspidatus</i> Peck トガリベニヤマタケ	+	+
11) <i>H. pantoleucus</i> Hongo シロヒガサ	++	+
12) <i>H. lucorum</i> Kalchbr. キヌメリガサ	+	+
13) <i>H. leucophaeus</i> (Fr.) Gill. ブナヌメリガサ	+++	+++
14) <i>H. laeta</i> (Fr.) Karst. ナナイロヌメリタケ	+	+
15) <i>H. acutocanica</i> (Clem.) Sing. f. <i>japonica</i> Hongo トガリツキミタケ	+++	+++
16) <i>H. arbustivus</i> Fr. コクリノカサ	-	-
17) <i>H. amoena</i> (Lasch) Ricken アケボノタケ	+	+
18) <i>H. conica</i> (Fr.) Karst. アカヤマタケ Edible	+	+
19) <i>H. psittacina</i> (Fr.) Karst. ワカクサタケ	+	+
20) <i>H. cantharellus</i> (Schw.) Lge. ベニヒガサ	++	+
Tricholomataceae キンメジ科		
21) <i>Lyophyllum aggregatum</i> (Secr.) Secr. ホンシメジ Edible	+++	+++
22) <i>L. semitale</i> (Fr.) Kühn スミゾメシメジ Edible	±	±
23) <i>L. cinerascens</i> (Konr.) Konr. et Maubl. シヤカンシメジ Edible	+	+
24) <i>L. transforme</i> (Britz.) Sing. カクミノシメジ Edible	++	+
25) <i>L. ulmarium</i> (Fr.) Kühner シロタモギタケ Edible	±	±
26) <i>Laccaria laccata</i> (Fr.) Berk. et Br. キツネタケ Edible	+++	+++
27) <i>L. amethystina</i> (Fr.) Berk. et Br. ウラムラサキ Edible	+++	+++
28) <i>L. laccata</i> var. <i>proxima</i> (Boud.) Maire オオキツネタケ Edible	+++	+++
29) <i>L. tortilis</i> (Fr.) Boud. ヒメキツネタケモドキ	+++	+++
30) <i>Clitocybe clavipes</i> (Fr.) Quél. ホテイシメジ Edible	+++	+++
31) <i>C. candicans</i> (Fr.) Kummer シロヒメカヤタケ	+	+
32) <i>C. fragrans</i> (Fr.) Quél. コカブイヌシメジ Edible	+	+
33) <i>C. geotropa</i> (St. Amans.) Quél. オオイヌシメジ Edible	+	+
34) <i>C. infundibuliformis</i> (Fr.) Quél. カヤタケ Edible	±	+
35) <i>C. acromelalga</i> Ichimura ヤケドキノコ Poisonous	+	+
36) <i>Lampteromyces japonicus</i> (Kawam.) Sing. ツキヨタケ Poisonous	+	±
37) <i>Tricholomopsis rutilans</i> (Fr.) Sing. サマツモドキ Edible?	++	+++

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
38) <i>T. platyphylla</i> (Fr.) Sing. ヒロヒダタケ Edible	++	+
39) <i>T. decora</i> (Fr.) Sing. キサマツモドキ	++	++
40) <i>Collybia confluens</i> (Fr.) Quél. アマタケ Edible	+++	+++
41) <i>C. dryophila</i> (Fr.) Quél. モリノカレバタケ Edible	±	+
42) <i>C. acervata</i> (Fr.) Kummer カブベニチャ	+++	+
43) <i>C. erythropus</i> (Fr.) Kummer カレバタケ Edible	+	+
44) <i>Lepista nuda</i> (Fr.) W.G. Smith ムラサキシメジ Edible	±	±
45) <i>L. subnuda</i> Hongo コムラサキシメジ Edible	+++	+++
46) <i>Pleurocybella porrigens</i> (Fr.) Sing. スギヒラタケ Edible	+	±
47) <i>Omphalina rustica</i> (Fr.) Quél. ヒメサカズキタケ	+++	+
48) <i>Armillariella mellea</i> (Fr.) Karst. ナラタケ Edible	+	±
49) <i>A. tabescens</i> (Fr.) Sing. ナラタケモドキ Edible	+	+
50) <i>A. ectypa</i> (Fr.) Sing. ヤチヒロヒダタケ Edible	+	+
51) <i>Tricholoma flavovirens</i> (Fr.) Lundell キシメジ Edible	+	+++
52) <i>T. matsutake</i> Sing. マツタケ Edible	+	±
53) <i>T. robustum</i> (Fr.) Ricken マツタケモドキ Edible	+++	++
54) <i>T. portentosum</i> (Fr.) Quél. シモフリシメジ Edible	+	+
55) <i>T. saponaceum</i> (Fr.) Kummer var. <i>squamosum</i> (Cooke) Rea ミネシメジ Edible	+	+
56) <i>T. s.</i> (Fr.) Kummer var. <i>saponaceum</i> ミドリシメジ	+	+
57) <i>T. ustale</i> (Fr.) Kummer カキシメジ Poisonous?	+	+
58) <i>T. albobrunneum</i> (Fr.) Quél. マツシメジ Edible?	+	+
59) <i>T. irinum</i> (Fr.) Kummer ハタシメジ Edible	+	+
60) <i>T. acerbum</i> (Fr.) Quél. オオニガシメジ	+	+
61) <i>T. album</i> (Fr.) Quél. シロシメジ Edible	+++	+++
62) <i>T. virgatum</i> (Fr.) Gill. ネズミシメジ	+	+
63) <i>T. porphyrophyllum</i> Imai ウラムラサキシメジ	+++	+++
64) <i>T. sejunctum</i> (Fr.) Quél. アイシメジ Edible	+	+
65) <i>T. muscarium</i> Kawamura ハエトリシメジ Edible	+	+
66) <i>T. orirubens</i> Quél. ケシヨウシメジ Edible	+	+
67) <i>Cantharellula umbonata</i> (Fr.) Sing. ハイイロサカズキタケ Edible	++	++
68) <i>Melanoleuca verrucipes</i> (Fr.) Sing. ツブエノシメジ Edible	+	+
69) <i>M. melaleuca</i> (Fr.) Murr. コザラミノシメジ Edible	±	±
70) <i>Hohenbuehelia serotina</i> (Fr.) Sing. ムキタケ Edible	±	±
71) <i>Leucopaxillus giganteus</i> (Fr.) Sing. オオイチヨウタケ Edible	+++	+
72) <i>Panellus stipticus</i> (Fr.) Karst. ワサビタケ	±	-
73) <i>Schizophyllum commune</i> Fr. スエヒロタケ	±	-
74) <i>Panus rudis</i> Fr. アラゲカワキタケ Edible	+	+
75) <i>P. conchatus</i> (Fr.) Fr. カワキタケ	±	±
76) <i>Pleurotus ostreatus</i> (Fr.) Quél. ヒラタケ Edible	±	-
77) <i>P. cornucopiae</i> (Pers.) Rolland タモギタケ Edible	+	+
78) <i>Xerula pudens</i> (S.F. Gray) Sing. アンナガタケ (ピロウドツエタケ)	+	+
79) <i>Lentinus lepideus</i> Fr. マツオオジ Edible	+++	++

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
80) <i>Lentinus edodes</i> (Berk.) Sing. シイタケ Edible	±	±
81) <i>Oudemansiella radicata</i> (Fr.) Sing. ツエタケ Edible	+	+
82) <i>O. mucida</i> (Fr.) Hoehnel スメリツバタケ Edible	+	+
83) <i>Marasmiellus erythropus</i> Fr. カレバタケ Edible	+	+
84) <i>M. fibula</i> (Fr.) Sing. ヒナノヒガサ	+	±
85) <i>Flammulina velutipes</i> (Fr.) Sing. エノキタケ Edible	±	±
86) <i>Macrocyttidia cucumis</i> (Fr.) Heim クリイロムクエタケ	+	+
87) <i>Pseudohiatula esculenta</i> (Fr.) Sing. ssp. pini Sing. マツカサキノコモドキ Edible	+	±
88) <i>P. ohshimae</i> (Hongo et Matsuda) Hongo et Matsuda スギエダタケ Edible	+	+
89) <i>Marasmius siccus</i> (Schw.) Fr. ハリガネオチバタケ	±	±
90) <i>M. cohaerens</i> (Fr.) Quél. ミヤマオチバタケ	±	±
91) <i>M. maximus</i> Hongo オオホウライタケ	+	+
92) <i>M. oreades</i> (Fr.) Fr. シバフタケ	±	±
93) <i>M. purpureostriatus</i> Hongo スジオチバタケ	±	+
94) <i>M. graminum</i> (Libert) Berk. et Br. ヒメホウライタケ	+	±
95) <i>Baeospora myosura</i> (Fr.) Sing. ニセマッカサシメジ	±	+
96) <i>Catathelasma imperiale</i> (Fr.) Sing. オオモミタケ Edible	+	+
97) <i>Mycena haematopus</i> (Fr.) Quél. チシオタケ	±	±
98) <i>M. pura</i> (Fr.) Quél. サクラタケ Edible	±	±
99) <i>M. galericulata</i> (Fr.) Quél. クヌギタケ Edible	±	±
100) <i>M. roseomarginata</i> Hongo ウスベニフチタケ	±	±
101) <i>M. vulgaris</i> (Fr.) Quél. ハイイロナメアシタケ	+	±
102) <i>M. osmundicola</i> Lange シロコナカブリ	±	+
103) <i>M. subaquosa</i> A. H. Smith シロサクラタケ	±	+
104) <i>M. polygramma</i> (Fr.) S. F. Gray アンナガタケ	+	±
105) <i>M. paralactea</i> Imai シラウメタケ	+	+
106) <i>M. filipes</i> (Fr.) Kummer ニオイアシナガタケ	+	+
107) <i>Xerompharina campanella</i> (Fr.) Kühner et Maire ヒメカバイロタケ	±	±
108) <i>X. caudicinalis</i> (Fr.) Kühner et Maire キチヤホウライタケ	±	±
Amanitaceae テングタケ科		
109) <i>Amanita caesaréa</i> (Fr.) Quél. タマゴタケ Edible	±	+
110) <i>A. pantherina</i> (Fr.) Secr. テングタケ Poisonous	±	±
111) <i>A. muscaria</i> (Fr.) S. F. Gray ベニテングタケ Poisonous	±	+
112) <i>A. phalloides</i> (Fr.) Secr. タマゴテングタケ Poisonous	±	±
113) <i>A. fuliginea</i> Hongo クロタマゴテングタケ	±	±
114) <i>A. muscaria</i> (L.) Fr. キテングタケ	±	+
115) <i>A. vaginata</i> (Fr.) Quél. ツルタケ Edible	±	±
116) <i>A. vaginata</i> (Fr.) Quél. var. <i>alba</i> (Fr.) Gill. シロツルタケ Edible	±	±
117) <i>A. farinosa</i> Schw. ヒメコナカブリツルタケ	+	+
118) <i>A. echinocephala</i> (vitt.) Quél. シロオニタケ	±	+
119) <i>A. spissacea</i> Imai ヘビキノコモドキ	±	+
120) <i>A. virosa</i> Secr. ドクツルタケ Poisonous	+	+

Mushrooms		Thiamine-destruction*	
		Cap	Stem
121)	<i>Amanita pseudoporphyria</i> Hongo コテングタケモドキ Poisonous?	+	±
122)	<i>A. verna</i> (Fr.) Vitt. シロタマゴテングタケ Poisonous	+	±
123)	<i>A. longistriata</i> Imai タマゴテングダケモドキ	±	±
124)	<i>A. vaginata</i> var. <i>punctata</i> (Cleland et Cheel) Gilb. オオツルタケ Edible?	+	+
125)	<i>Limacella glioderma</i> (Fr.) Maire チヤヌメリカラカサタケ Edible	+	+
126)	<i>Volvariella volvacea</i> (Fr.) Sing. var. <i>nigricans</i> (Kawam.) Hongo クロフクロタケ	±	±
127)	<i>Pluteus atrofuscus</i> Hongo クロベニヒダタケ	±	±
128)	<i>P. nanus</i> (Fr.) Kummer ヒメベニヒダタケ	+	±
129)	<i>P. cervinus</i> (Secr.) Quél. シカタケ Edible	+	+
130)	<i>P. leoninus</i> (Fr.) Quél. ベニヒダタケ	±	±
Agaricaceae ハラタケ科			
131)	<i>Macrolepiota procera</i> (Fr.) Sing. カラカサタケ Edible	±	±
132)	<i>Leucocoprinus lutea</i> (Fr.) Godfrin キツネノハナガサ	±	±
133)	<i>Phaeolepiota aurea</i> (Fr.) Maire コガネタケ Edible	+	+
134)	<i>Agaricus arvensis</i> Fr. シロオオハラタケ Edible	±	±
135)	<i>A. placomyces</i> Peck ハラタケモドキ Edible	+	+
136)	<i>A. campestris</i> Fr. ハラタケ Edible	+	±
137)	<i>A. subrutilescens</i> (Kanffm.) Hotson et Stuntz ザラエノハラタケ	+	+
138)	<i>A. silvaticus</i> Secr. モリハラタケ Edible	+	±
139)	<i>Lepiota cristata</i> (Fr.) Quél. キツネノカラカサ	±	+
140)	<i>L. aurantioflava</i> Hongo ウコンカラカサタケ	+	+
141)	<i>L. acutesquamosa</i> (Weinm.) Gill. オニタケ Edible	+	+
142)	<i>L. castanea</i> Quél. クリイロカラカサタケ Poisonous?	+	+
143)	<i>L. clypeolaria</i> (Fr.) Quél. ワタカラカサタケ Edible	±	±
144)	<i>L. japonica</i> Kawam. et Hongo アカキツネガサ	±	±
145)	<i>L. subcitrifolia</i> Hongo キヒダカラカサタケ	±	±
146)	<i>L. cygnea</i> Lange シロヒメカラカサタケ	+	±
147)	<i>L. praetervisa</i> Hongo ナカグロヒメカラカサタケ	+	+
148)	<i>Melanophyllum echinatum</i> (Fr.) Sing. アカヒダカラカサタケ	+	±
149)	<i>Cystoderma amianthinum</i> (Fr.) Fayod シワカラカサタケ Edible	+	+
Coprinaceae ヒトヨタケ科			
150)	<i>Coprinus atramentarius</i> (Fr.) Fr. ヒトヨタケ Edible	+	+
151)	<i>C. plicatilis</i> (Fr.) Fr. ヒメヒガサヒトヨ	+	+
152)	<i>C. micaccus</i> (Fr.) Fr. キララタケ Edible	+	+
153)	<i>C. insignis</i> Peck (?) ザラミノヒトヨタケモドキ	+	+
154)	<i>Pseudocoprinus disseminatus</i> (Fr.) Kühner イヌセンボンタケ	+	±
155)	<i>Psathyrella velutina</i> (Fr.) Sing. ムジナタケ Edible?	+	+
156)	<i>P. candolleana</i> (Fr.) A. H. Smith イタチタケ Edible	+	+
157)	<i>P. hydrophila</i> (Fr.) A. H. Smith ムササビタケ Edible	+	+
158)	<i>P. spadiceogrisea</i> (Fr.) Maire アシナガイタチタケ Edible	+	±
159)	<i>Panaeolus subbalteatus</i> (Berk. et Br.) Sacc. センボンサイギヨウガサ	+	+



Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
160) <i>Panaeolus fimicola</i> (Fr.) Quél. マグソタケ	±	+
161) <i>P. papilionaceus</i> (Fr.) Quél. ワライタケ Poisonous	±	±
Bolbitiaceae オキナタケ科		
162) <i>Bolbitius coprophilus</i> (Peck) S. Ito オキナタケ	++	+++
163) <i>Agrocybe pediades</i> (Fr.) Fayod ハタケキノコ Edible	±	±
164) <i>A. erebia</i> (Fr.) Kühner ツチナメコ Edible	++	+++
165) <i>A. praecox</i> (Fr.) Fayod フミツキタケ Edible	+	±
166) <i>A. arvalis</i> (Fr.) Fayod var. <i>tuberigena</i> (Quél.) Konr. et Maubl. タマムクエタケ	+	+
167) <i>Conocybe tenera</i> (Fr.) Fayod コガサタケ	++	+
168) <i>C. antipoda</i> (Lasch) Kühn. ネナゴコガサタケ	++	++
169) <i>C. blattaria</i> (Fr.) Kühn. ツチイチメガサ	++	+
Strophariaceae モエギタケ科		
170) <i>Stropharia aeruginosa</i> (Fr.) Quél. モエギタケ Edible?	±	±
171) <i>Naematoloma sublateritium</i> (Fr.) Karst. クリタケ Edible	++	++
172) <i>N. fasciculare</i> (Fr.) Karst. ニガクリタケ Poisonous	+++	+++
173) <i>N. epixanthum</i> (Fr.) Karst. カチグリタケ	+++	+++
174) <i>N. squamosum</i> (Fr.) Sing. var. <i>thraustum</i> (Kalchbr.) カバイロタケ Edible	+	±
175) <i>N. terrii luteum</i> (Hongo) Hongo キサケツバタケ	++	++
176) <i>N. gracile</i> Hongo ニガクリタケモドキ	+	+
177) <i>Pholiota squarrosa</i> (Fr.) Quél. スギタケ Edible	±	±
178) <i>P. nameko</i> (T. Ito) S. Ito et Imai ナメコ Edible	++	++
179) <i>P. terrestris</i> Overh. ツチスギタケ Edible	+++	+++
180) <i>P. lubrica</i> (Fr.) Sing. チャナメツムタケ Edible	++	++
181) <i>P. lenta</i> (Fr.) Sing. シロナメツムタケ Edible	++	++
182) <i>P. spumosa</i> (Fr.) Sing. キナメツムタケ Edible	++	+++
183) <i>P. astragalina</i> (Fr.) Sing. アカツムタケ	±	+
184) <i>P. adiposa</i> (Fr.) Quél. スメリスギタケ Edible	+	++
185) <i>P. flammans</i> (Fr.) Quél. ハナガサタケ	+	++
186) <i>Kuehneromyces mutabilis</i> (Fr.) Sing. et Sm. センボンイチメガサ	+++	—
Cortinariaceae フウセンタケ科		
187) <i>Inocybe rimosa</i> (Bull.) Fr. アセタケ Poisonous	+++	+++
188) <i>I. fastigiata</i> (Fr.) Quél. オオキヌハダトマヤタケ	+++	+++
189) <i>I. sphaerospora</i> Kobayasi タマアセタケ	+	+
190) <i>I. subvaticosa</i> Imai ( <i>I. neomicrospora</i> Kobay.) ユキトマヤタケ	+	+
191) <i>I. kobayasi</i> Hongo コバヤシアセタケ	++	+++
192) <i>I. umbratica</i> Quél. シロニセトマヤタケ	+	+
193) <i>I. maculata</i> Boud. シラゲアセタケ	+++	+++
194) <i>I. lanuginella</i> (Schroet.) Lange ハイチャトマヤタケ	+++	++
195) <i>I. asterospora</i> Quél. カブラアセタケ	+	+
196) <i>I. cookei</i> Bres. キヌハダトマヤタケ	±	±
197) <i>I. macrosperma</i> Hongo オオミアセタケ	±	±

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
198) <i>Hebeloma sacchariolens</i> Quél. ヒメワカフサタケ	±	±
199) <i>H. sinuosum</i> (Fr.) Quél. ナミワカフサタケ	+	±
200) <i>Rozites caperata</i> (Fr.) Karst. ショウゲンジ Edible	+	+
201) <i>R. flavoannulata</i> Vasilieva キンヨウゲンジ	+	±
202) <i>Cortinarius elatior</i> Fr. アブラシメジ Edible	±	±
203) <i>C. vibratilis</i> (Fr.) Fr. キアブラシメジ	±	±
204) <i>C. cinnamomeus</i> (Fr.) S.F. Gray ササタケ Edible	+	+
205) <i>C. sanguineus</i> (Fr.) Fr. アカタケ	+	+
206) <i>C. turmalis</i> Fr. オオツガタケ Edible	+	+
207) <i>C. pseudopurpurascens</i> Hongo フウセンタケモドキ Edible?	+	+
208) <i>C. bovinus</i> Fr. ササナミツバフウセンタケ	+	+
209) <i>C. pholideus</i> (Fr.) Fr. ササクレフウセンタケ Edible	+	+
210) <i>C. aurantiofulvus</i> Hongo コガネフウセンタケモドキ	+	+
211) <i>C. mucifluus</i> (Fr.) Fr. スメリササタケ Edible	+	+
212) <i>C. collinitus</i> (Fr.) Fr. ツバアブラシメジ Edible?	+	+
213) <i>C. multiformis</i> ( Secr. ) Fr. マンジュウガサ	+	+
214) <i>C. melliolens</i> P.D. Orton ニセマンジュウガサ Edible?	+	+
215) <i>C. rubicundulus</i> (Rea) Pearson イロガワリフウセンタケ	+	+
216) <i>C. variicolor</i> (Fr.) Fr. フジイロタケモドキ Edible	+	+
217) <i>C. watamukiensis</i> Hongo ワタムキツバフウセンタケ	+	+
218) <i>C. subalboviolaceus</i> Hongo ウスムラサキフウセンタケ	+	+
219) <i>Gymnopilus aeruginosus</i> (Peck) Sing. ミドリスギタケ	+	+
220) <i>G. penetrans</i> (Fr.) Murr. キツムタケ	+	+
221) <i>G. liquiritiae</i> (Fr.) Karst. チャツムタケ	+	+
222) <i>G. spectabilis</i> (Fr.) A.H. Smith オオワライタケ Poisonous	+	±
Crepidotaceae チャヒラタケ科		
223) <i>Tubaria furfuracea</i> (Fr.) Gill チャムクエタケモドキ	+	+
224) <i>Crepidotus sulphurinus</i> Imaz. et Toki フジチャヒラタケ	±	-
225) <i>C. mollis</i> (Fr.) Kummer チャヒラタケ	±	-
Rhodophyllaceae イツポンシメジ科		
226) <i>Rhodophyllus rhodopolius</i> (Fr.) Quél. クサウラベニタケ Poisonous	+	+
227) <i>R. crassipes</i> Imaz. et Hongo ウラベニホテイシメジ Edible	+	±
228) <i>R. sinuatus</i> (Fr.) Sing. イツポンシメジ Poisonous	+	+
229) <i>R. salmoneus</i> (Peck) Sing. アカイボガサタケ	±	-
230) <i>R. bloxamii</i> (Berk et Br.) Romagn. ウスムラサキイツポンシメジ	+	+
231) <i>R. ater</i> Hongo コキイロウラベニタケ	+	+
232) <i>R. mammosus</i> (Fr.) Quél. コモミウラモドキ	+	+
233) <i>R. hirtipes</i> (Fr.) Lange ミイノモミウラモドキ	+	+
234) <i>R. nitidus</i> Quél. コンイロイツポンシメジ	+	+
235) <i>R. acutoconicus</i> Hongo トガリウラベニタケ	±	±
Paxillaceae ヒダハタケ科		
236) <i>Paxillus panuoides</i> (Fr.) Fr. イチヨウタケ	±	-

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
Gomphidiaceae クギタケ科		
237) <i>Gomphidius rutilus</i> (Fr.) Lundell et Nannfeldt クギタケ Edible	卅	+
Boletaceae イグチ科 (アマタケ科)		
238) <i>Phylloporus rhodoxanthus</i> (Schw.) Bres. キヒダタケ Edible	卅	+
239) <i>Gyroporus castaneus</i> (Fr.) Quél. クリイロイグチ Edible	+	+
240) <i>Suillus luteus</i> (Fr.) S.F. Gray スメリイグチ Edible	+	+
241) <i>S. granulatus</i> (Fr.) Kuntze チチアワタケ Edible	+	+
242) <i>S. bovinus</i> (Fr.) Kuntze アミタケ Edible	+	+
243) <i>S. grevillei</i> (Klotzch) Sing. ハナイグチ Edible	卅	卅
244) <i>S. aeruginascens</i> (Secr.) Snell シロスメリイグチ Edible	+	+
245) <i>Xerocomus chrysenteron</i> (st. Amans) Quél. キツコウアワタケ Edible	+	+
246) <i>X. subtomentosus</i> (Fr.) Quél. アワタケ Edible	卅	+
247) <i>X. badius</i> (Fr.) Kühner. ニセイロガワリ Edible	卅	卅
248) <i>Tylophilus felleus</i> (Fr.) Karst. ニガイグチ	±	±
249) <i>Pulveroboletus retipes</i> (Berk. et Curt.) Sing. キアミアシイグチ	+	+
250) <i>Boletus edulis</i> Fr. ヤマドリタケ Edible	卅	卅
251) <i>B. rubellus</i> Krombh. コウジタケ Edible	卅	卅
252) <i>B. violaceofuscus</i> Chiu ムラサキヤマドリタケ Edible	+	+
253) <i>B. pulverulentus</i> Opat. イロガワリ	+	+
254) <i>B. erythropus</i> Fr. オオウラベニイロガワリ	+	+
255) <i>B. regius</i> Krombh. アカジコウ (アケボノヤマドリタケ)	+	+
256) <i>Leccinum rugosiceps</i> (Peck) Sing. アカヤマドリタケ Edible	+	卅
257) <i>L. aurantiacum</i> S.F. Gray キンチヤヤマイグチ	+	+
258) <i>L. scabrum</i> (Fr.) S.F. Gray ヤマイグチ	±	+
259) <i>Boletellus mirabilis</i> (Murr.) Singer オオキノボリイグチ	+	+
260) <i>Boletinus cavipes</i> (Opat.) Kalchbr. アミハナイグチ Edible	卅	+
261) <i>B. pictus</i> (Peck) Peck ベニハナイグチ Edible	+	+
Strobilomycetaceae オニイグチ科		
262) <i>Strobilomyces floccopus</i> (Fr.) Karst. オニイグチ Edible	+	卅
263) <i>Porphyrellus fusisporus</i> (Kawam.) Imaz. et Hongo ヤシヤイグチ	±	±
264) <i>Boletellus russellii</i> (Forst) Gilb セイタカイグチ Edible?	卅	+
265) <i>Pulveroboletus auriflammeus</i> (Berk et Curt.) Sing. ハナガサイグチ	+	+
266) <i>P. retipes</i> Sing. キアミアシイグチ	±	±
Russulaceae ベニタケ科		
267) <i>Russula delica</i> Fr. シロハツ Edible	±	±
268) <i>R. nigricans</i> Fr. クロハツ Edible	卅	卅
269) <i>R. densifolia</i> (Secr.) Gill. クロハツモドキ	卅	卅
270) <i>R. foetens</i> Fr. クサハツ	卅	+
271) <i>R. cyanoxantha</i> (Schw.) Fr. カワリハツ Edible	卅	卅
272) <i>R. laurocerasi</i> Melz. クサハツモドキ	+	+
273) <i>R. vesca</i> Fr. チギレハツタケ Edible	+	+
274) <i>R. aurata</i> Fr. ニシキタケ Edible	卅	卅
275) <i>R. metachroa</i> Hongo イロガワリシロハツ	卅	卅

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
276) <i>Russula pseudodelica</i> Lange シロハツモドキ Edible	±	±
277) <i>R. senesis</i> Imai オキナクサハツ	≡	≡
278) <i>R. virescens</i> Fr. アイタケ Edible	≡	≡
279) <i>R. emetica</i> (Schaeff.) Fr. ベニハツ	≡	+
280) <i>R. rubra</i> Cooke オオベニタケ	≡	≡
281) <i>R. fragilis</i> (Pers.) Fr. コベニタケ	≡	≡
282) <i>R. punctata</i> (Gill.) Maire. ムラサキカスリタケ	≡	+
283) <i>R. flavida</i> Frost et Peck ウコンハツ	+	+
284) <i>R. lactea</i> Fr. ユキハツ	+	+
285) <i>R. lilacea</i> Qué. ウスムラサキハツ	+	+
286) <i>R. subnigricans</i> Hongo ニセクロハツ Poisonous?	≡	+
287) <i>R. xerampelina</i> ( Secr.) Fr. ニオイベニハツ Edible	+	≡
288) <i>R. sanguinea</i> Fr. チシオハツ	+	+
289) <i>Lactarius volemus</i> Fr. チチタケ Edible	≡	≡
290) <i>L. flavidulus</i> Imai キハツダケ Eeible	±	±
291) <i>L. piperatus</i> (Fr.) S.F. Gray ツチカブリ Edible	≡	≡
292) <i>L. hatsudake</i> Tanaka ハツタケ Edible	±	+
293) <i>L. laeticolorus</i> (Imai) Imaz. アカモミタケ Edible	≡	≡
294) <i>L. torminosus</i> (Schaeff.) Fr. カラハツダケ	+	+
295) <i>L. speciosus</i> (Burl.) Sacc. ムラサキキカラハツ	+	+
296) <i>L. porninsis</i> Rolland カラマツチチタケ	+	+
297) <i>L. lignyotus</i> Fr. クロチチタケ	≡	+
298) <i>L. hygrophoroides</i> Berk. et Br. ヒロハチチタケ Edible	≡	≡
299) <i>L. sakamotoi</i> Imai ヒメアイイロチチタケ	+	≡
300) <i>L. chrysorrheus</i> Fr. キチチタケ Edible	+	+
301) <i>L. vellereus</i> Fr. ケシロハツタケ	≡	≡
302) <i>L. trivialis</i> (Fr.) Fr. キハダチチタケ	+	+
303) <i>L. subzonarius</i> Hongo ニオイワチチタケ	+	+
304) <i>L. griseus</i> Peck. ハイイロチチタケ	+	+
Clavariaceae ホウキタケ科		
305) <i>Clavulinopsis helveola</i> (Fr.) Corner キソウメンタケ	+	-
306) <i>C. pulchra</i> (Peck) Corner カベンタケ	±	-
307) <i>C. fusiformis</i> (Fr.) Corner ナギナタタケ	+	-
308) <i>C. miyabeana</i> (S. Ito) S. Ito ベニナギナタタケ	+	-
309) <i>Clavaria amethystina</i> Fr. ムラサキホウキタケ Edible	±	-
310) <i>C. botrytis</i> Pers. ネズミタケ Edible	±	-
311) <i>C. grandis</i> Pk. サキジロホウキタケ	+	-
312) <i>C. vermicularis</i> Fr. シロソウメンタケ	+	-
313) <i>Clavulina cristata</i> (Fr.) Schroet. カレエダタケ	+	-
314) <i>Ramaria flava</i> (Fr.) Qué. キホウキタケ Edible?	+	-
315) <i>R. formosa</i> (Fr.) Qué. ハナホウキタケ Edible?	±	-
316) <i>R. stricta</i> (Pers.) Qué. チャホウキタケ	+	-
317) <i>R. apiculata</i> (Fr.) Donk チャホウキタケモドキ	±	-

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
318) <i>Ramaria aurea</i> (Fr.) Quél. コガネホウキタケ Edible?	+	-
319) <i>Sparassis crispa</i> Fr. ハナビラタケ	±	-
Hydnaceae ハリタケ科		
320) <i>Hydnum repandum</i> Fr. カノシタ	±	+
321) <i>H. repandum</i> Fr. var. <i>album</i> Quél. シロカノシタ	+	+
322) <i>Hericium erinaceum</i> (Fr.) Pers. ヤマブシタケ Edible	++	-
323) <i>H. laciniatum</i> (Leers) Banker サンゴハリタケ Edible	+	-
Cantharellaceae アンズタケ科		
324) <i>Cantharellus cibarius</i> Fr. アンズタケ Edible	±	±
325) <i>C. floccosus</i> Schw. ウスタケ	+++	+++
326) <i>C. pallidus</i> Lloyd シロアンズタケ	+	+
327) <i>C. cinereus</i> Fr. アクイロウスタケ	+	+
328) <i>C. minor</i> Pk. ヒナアンズタケ	±	+
329) <i>C. infundibuliformis</i> (Scop.) Fr. ミキイロウスタケ	±	±
330) <i>Craterellus aureus</i> Berk et Curt. トキイロラツパタケ Edible	+	-
331) <i>C. cornucopioides</i> (Fr.) Pers. クロラツパタケ Edible	+	-
Corticiaceae コウヤクタケ科		
332) <i>Gloeostereum incarnatum</i> S. Ito et Imai ニカワウロコタケ	+	-
333) <i>Sparassis crispa</i> Fr. ハナビラタケ	+	-
334) <i>Stereum ostrea</i> (Bl. et Nees) Fr. チャウロコタケ	+	-
Phylacteriaceae イボタケ科		
335) <i>Boletopsis leucomelas</i> (Fr.) Fayod クロカワ Edible	++	++
336) <i>Calodon zonatus</i> (Fr.) Karst. チャハリタケ	+	-
337) <i>Hydnum septentrionale</i> Fr. ハリヒラタケ	+++	-
338) <i>Sarcodon aspratus</i> (Berk.) S. Ito コウタケ Edible	±	±
339) <i>S. imbricatus</i> (Fr.) Karst. シシタケ	±	+
Polyporaceae サルノコシカケ科		
340) <i>Coriolus consors</i> (Berk.) Imaz. ニクウスバタケ	+	-
341) <i>C. versicolor</i> (Fr.) Quél. カワラタケ	±	-
342) <i>C. hirsutus</i> (Fr.) Quél. アラゲカワラタケ	+	-
343) <i>Cryptoporus volvatus</i> (Pk.) Hubb. ヒトクチタケ	+	-
344) <i>Daedaleopsis styracina</i> (P. Henn. et Shir.) Imaz. エゴノキタケ	+	-
345) <i>Favolus alveolarius</i> (Fr.) Quél. ハチノスタケ	+	-
346) <i>Fomes fomentarius</i> (Fr.) Kickx ツリガネタケ	±	-
347) <i>Fomitopsis insularis</i> (murr.) Imaz. レンガタケ	±	-
348) <i>F. pubertatis</i> (Lloyd) Imaz. ホウネンタケ	±	-
349) <i>F. rosea</i> (Fr.) Karst. バライロサルノコシカケ	+	-
350) <i>Ganoderma lucidum</i> (Fr.) Karst. マンネンタケ	±	-
351) <i>G. neo-japonicum</i> Imaz. マゴジヤクシ	±	±
352) <i>Gloeophyllum saepiarium</i> (Fr.) Karst. キカイガラタケ	+	-
353) <i>Hirschioporus abietinus</i> (Fr.) Donk シハイタケ	+	-
354) <i>H. fusco-violaceus</i> (Fr.) Donk ウスバシハイタケ	±	-
355) <i>H. versatilis</i> (Berk.) Imaz. シラゲタケ	+	-

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
356) <i>Hymenochaete mougeotii</i> (Fr.) Cke. アカウロコタケ	+	-
357) <i>Inonotus cuticularis</i> (Fr.) Karst. カワウソタケ	+	-
358) <i>Ischnoderma resinosum</i> (Fr.) Karst. ヤニタケ	+	-
359) <i>Laetiporus sulphureus</i> (Fr.) Bond. et Sing. var. <i>miniatus</i> (Jungh.) Imaz. マスタケ Edible (young)	+	-
360) <i>L. versisporus</i> (Lloyd) Imaz. ヒラフスベ	+	-
361) <i>Microporus affinis</i> Kuntze ツヤウチワタケ	±	-
362) <i>M. flabelliformis</i> (Fr.) Kuntze ウチワタケ	+	-
363) <i>Phaeolus schweinitzii</i> (Fr.) Pat. カイメンタケ	±	-
364) <i>Piptoporus betulinus</i> (Fr.) Karst. カンバタケ	±	-
365) <i>Polyporus caeruleoporus</i> Peck. アオロウジ Edible?	+	+
366) <i>P. dispansus</i> Lloyd コウモリタケ	+	-
367) <i>P. frondosus</i> (Fl. Dan.) Fr. マイタケ	+	+
368) <i>P. ovinus</i> Fr. ニンギヨウタケモドキ Edible	+	+
369) <i>Polycorellus elegans</i> (Fr.) Karst. キアシグロタケ	+	+
370) <i>P. picipes</i> (Fr.) Karst. アングロタケ	+	-
371) <i>Polyozellus multiplex</i> (Underw.) Murr. カラストタケ	+	-
372) <i>Rigidoporus ulmarius</i> (Fr.) Imaz. ニレサルノコシカケ	±	-
373) <i>Trametes cinnabarina</i> Fr. シユタケ	±	-
374) <i>T. orientalis</i> (Yas.) Imaz. クジラタケ	±	-
375) <i>T. orientalis</i> (Yas.) Imaz. sp. ウズラタケ	+	-
376) <i>T. sanguinea</i> (Fr.) Lloyd ヒイロタケ	+	-
377) <i>Tyromyces caesius</i> (Fr.) Karst. アオゾメタケ	±	-
378) <i>T. guttulatus</i> (Pk.) Murr. シミガタセンベイ	±	-
379) <i>T. lacteus</i> (Fr.) Murr. オシロイタケ	±	-
380) <i>Grifola obucta</i> (Berk.) Aoshima et Fulukawa ツガマイタケ	+	-
Mucronoporaceae キコブタケ科		
381) <i>Phellinus gilvus</i> (Fr.) Pat. ネンドタケ	±	-
Gasteromycetes 腹菌類		
Clathraceae アカカゴタケ科		
382) <i>Ileodictyon gracilis</i> Berk. カゴタケ	+	-
Phallaceae スツポンタケ科		
383) <i>Mutinus caninus</i> (Pers.) Fr. キツネノロウソク	±	-
384) <i>Phallus impudicus</i> Pers. スツポンタケ	+	-
Rhizopogonaceae ショウロタケ科		
385) <i>Rhizopogon rubescens</i> (Tul.) Tul. ショウロ Edible	±	-
Lycoperdaceae ホコリタケ科		
386) <i>Calvatia craniformis</i> (Schw.) Fr. ノウタケ Edible (Young)	±	-
387) <i>C. lilacina</i> Berk. サケチドメ Edible (Young)	±	-
388) <i>Lycoperdon gemmatum</i> Fr. キツネノチャブクロ Edible (Young)	±	-
389) <i>L. pyriforme</i> Pers. タヌキノチャブクロ Edible (Young)	+	-
Sclerodermataceae ニセショウロタケ科		
390) <i>Astraeus hygrometricus</i> (Pers.) Morgan ツチグリ	+	-

Mushrooms	Thiamine-destruction*	
	Cap	Stem
391) <i>Geaster fimbriatus</i> Fr. シロツチグリ	+	-
392) <i>Scleroderma cepa</i> Pers. タマネギモドキ	+	-
Nidulariaceae チヤダイゴケ科		
393) <i>Crucibulum vulgare</i> Tul. ツネノチヤダイゴケ	+	-
394) <i>Pisolithus tinctorius</i> (Pers.) Coker et Couch コップタケ	+	-
Calostomataceae クチベニタケ科		
395) <i>Calostoma japonicum</i> P. Henn. クチベニタケ	+	-
Heterobasidiae 異担子菌亜綱		
Tremellaceae シロキクラゲ科		
396) <i>Tremellodon gelatinosum</i> (Scop.) Fr. ニカワハリタケ Edible	±	-
Auriculariaceae キクラゲ科		
397) <i>Auricularia mesenterica</i> (Dicks.) Pers. ヒダキクラゲ Edible	±	-
398) <i>A. polytricha</i> (Mont.) Sacc. アラゲキクラゲ Edible	+	-
Dacryomycetaceae アカキクラゲ科		
399) <i>Dacryomyces aurantius</i> (Schw.) Farlow アカキクラゲ	++	-
ASCOMYCETES 子のう菌類		
Geoglossaceae テングノメシガイ科		
400) <i>Cudonia circinans</i> Fr. ホテイタケ	++	-
401) <i>C. japonica</i> Yasuda ゴンゲンタケ	+++	-
402) <i>Leotia lubrica</i> Fr. ズキンタケ	+	-
Helvellaceae ノボリリュウ科		
403) <i>Helvella crispata</i> Fr. ノボリリュウ	++	+
404) <i>H. ephippioides</i> Imai ナガエノケノボリリュウ	+	+
405) <i>H. elastica</i> Fr. アシボソノボリリュウ Edible	+	+
Pezizaceae チヤワシタケ科		
406) <i>Aleuria aurantia</i> (Fr.) Fuckel ヒイロチャワシタケ	+	-
407) <i>A. rheana</i> Fuckel キンチャワシタケ	±	-
408) <i>Macropodia macropus</i> (Pers.) Fuckel ナガエノチャワシタケ	+	-
409) <i>Peziza domiciliana</i> Cooke ナヤノシロチャワシタケ	+	-
410) <i>P. vesiculosa</i> Fr. オオチャワシタケ	±	-
411) <i>Plectania coccinea</i> (Scop.) Fuckel ペニチャワシタケ	++	-
412) <i>Rhizina inflata</i> (Schaeff.) Karst. ツチクラゲ	±	-
Helotiaceae ビヨウタケ科		
413) <i>Bulgaria inquinans</i> Fr. ゴムタケ Edible	+	-
Hypocreaceae ヒボクレア科		
414) <i>Cordyceps sobolifera</i> B. et Br. セミタケ	-	+

\* Thiamine-destruction by mushrooms was appeared with the weight ( $\mu\text{g}$ ) of thiamine destroyed by 0.1g of mushrooms (D.W.) in 60 minutes pH 6.0 at 45°C.

In the case of over 150 $\mu\text{g}$ of thiamine was destroyed	+++
" 100~149 $\mu\text{g}$ "	++
" 50~ 99 $\mu\text{g}$ "	+
" under 49 $\mu\text{g}$ "	-

のような差異が生ずるものと思われる。カベシタケ、キツネノエフデおよびカラハツタケなどでは、 $B_1$  定量の際キシロール層に特異な赤黄色が移るので、比色法での  $B_1$  定量は不可能であるが、あらかじめ、キノコ粉末をアセトン処理すれば、支障なく  $B_1$  の定量ができる。活性の強いキノコには、アセタケ、イツボンシメジおよびニガクリタケのごとく有毒キノコと呼ばれるものもあるが、コウジタケ、アイタケおよびホテイシメジのごとく食用キノコとして親しまれているものもある。これらのキノコは栄養障害をおこす<sup>8)</sup> 恐れがあるのでよく加熱してから食用に供すべきである。

## II. $B_1$ 破壊因子の性状

### 実験方法

1. 材料：実験に供したキノコは、アカヌマベニタケ、トガリツキミタケ、キツネタケ、ホテイシメジ、カブベニチヤ、ハリガネオチバタケ、ツルタケ、シカタケ、カチグリタケ、ニガクリタケ、ツチスギタケ、アセタケ、ショウゲンジ、イツボンシメジ、コウジタケ、ヤマドリタケ、オオベニタケ、コベニタケ、アイタケ、オキナクサハツ、ツチカブリ、チチタケ、ウスタケ、ヒラフスベおよびツチグリの 25 種類である。新鮮な材料を乾燥し、傘茎より成るキノコは傘部を用いた。キノコ抽出液をつくるには孔径 1 mm のフルイを通過したキノコ粉末に、20~30 倍の Michaelis 燐酸緩衝液 (pH 6.6, 以下緩衝液と称す) を少量ずつ加えて乳鉢で磨碎し、遠心分離 (3,500 rpm, 3 min.) して上清を得、これを実験に供した。

2.  $B_1$  破壊因子活性の測定方法：キノコ抽出液 2 ml, 緩衝液 5 ml,  $B_1$ -HCl 2 ml (150  $\gamma$ ) を加え、40°C で 30 分間 incubate 後、冷却、残った  $B_1$  をジアゾ法で定量して  $B_1$  破壊量を求め、これを  $B_1$  破壊因子活性として表わした。

### 実験結果

#### 1. $B_1$ 破壊因子の抽出

ツチカブリ粉末 1 g にエーテルを加えて洗い、残渣に 3°C の緩衝液 20 ml を加え、ホモジナイザーで 1 分間処理後、遠心分離して上清 (1) を得る。同様な操作をくり返して 6 回抽出 (1~6) し、7 回以後は 40~45°C の緩衝液 20 ml を加えて同様に処理し、遠心分離して上清 (7~9) を得た。この抽出液 (1~9) について、その 1~2 ml をとり  $B_1$  と反応せしめ、抽出液の  $B_1$  破壊因子活性を求めた。1 回目抽出液の  $B_1$  破壊因子活性に対する、以後の抽出液の活性は Fig. 2 のとおりである。計算によれば、1 回目の抽出液は  $B_1$  4620  $\gamma$  をこわす活性を有するが、2~9 回の合計は 4,290  $\gamma$  をこわす活性がある。故に 1 回目の抽出液には全体の 51.9% の活性がある。

#### 2. 抽出液の透析

前記実験 1 で得た 1 回目の抽出液を A, 2~9 回の抽出液を B とし、A には緩衝液を加えて B と同体積にしたのち、A, B をそれぞれセロファン囊に入れ、1 夜流水透析した。A, B 両液について、透析前の  $B_1$  破壊因子活性に対する透析後の活性を求めると、それぞれ 97.8%, 85.7% であった。



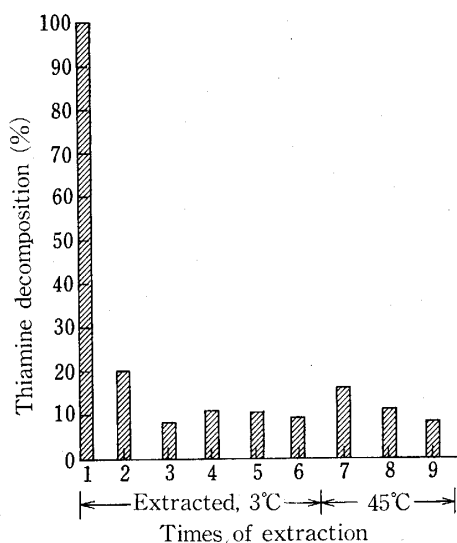


Fig. 2. Extraction of Thiamine destroying factor from *Lactarius piperatus*.

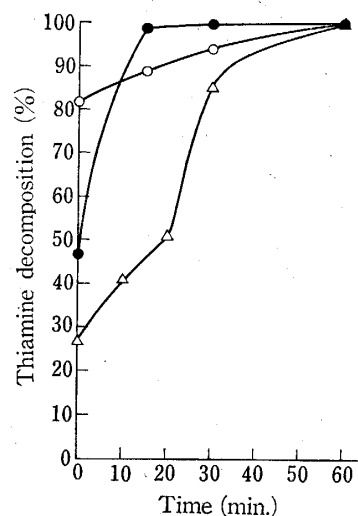


Fig. 3. Rate of Thiamine decomposition by the extract of mushrooms.

● *Lactarius piperatus*  
○ *Amanita vaginata*  
△ *Boletus rubellus*

### 3. B<sub>1</sub> 破壊の速度

ツチカブリ、ツルタケ、コウジタケおよびヒラフスベについて B<sub>1</sub> 破壊の速度をしらべた。各抽出液を適当に稀釈し、稀釈液 2 ml が 40°C、30 分間に約 120  $\gamma$  の B<sub>1</sub> をこわすように調製した。

稀釈液 2 ml に緩衝液 5 ml 加えたものを用意し、また、B<sub>1</sub> 液 2 ml を別の沈殿管に用意する。両液の変化を防ぐために氷冷しておき、両液を混合すると同時に 40°C の湯浴上で加温し、この温度に一定時間保つ。反応後 10% メタリン酸 2.5 ml を加えて反応を止め、残有 B<sub>1</sub> 量を測定した。60 分後の B<sub>1</sub> 破壊量に対する各時間後の破壊率は Fig. 3 のとおりである。

### 4. B<sub>1</sub> 破壊因子活性と pH との関係

キノコ粉末 1 g に水を加えて磨砕し、抽出液 20 ml を得る。その 2 ml ずつに、pH 5.0, 6.0, 7.0 および 7.4 の緩衝液および B<sub>1</sub> を加え、湯浴中で反応せしめ、冷却後 B<sub>1</sub> を定量してその減量を算出、対照として、緩衝液に B<sub>1</sub> を加えたものにつき実験を行ない、その減量を算出し、前者との差を B<sub>1</sub> 破壊因子活性とした。

ツチカブリでは pH 6.4 の場合活性が最もつよい。このときの活性に対する pH 5.0, 6.0, 7.0 および 7.4 の活性は、それぞれ 55.0, 98.3, 93.0% および 74.0% であった。至適 pH はキノコによって異なり、ツチカブリやツルタケでは pH 6.5 付近であるが、コウジタケでは pH 6 および pH 7.4 (対照の B<sub>1</sub> 破壊が著しいので、これ以上については実験を行なわなかった) の 2 点に認められた。ヒラフスベでは、活性は pH の影響をあまり受けない。ホテイシメジでもこれに似た結果を別の実験で得た (Fig. 4)。

### 5. B<sub>1</sub> 破壊因子水溶液の安定性と pH との関係

ツチカブリ抽出液に緩衝液を加えて、pH 6.6 (新鮮なツチカブリ抽出液は 6.6 付近で

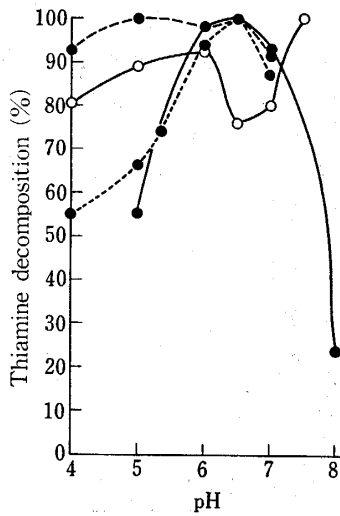


Fig. 4. Relation between the Thiamine decomposing factor and its pH.

- Lactarius piperatus
- Amanita vaginata
- - - Laetiporus versisporus
- Boletus rubellus

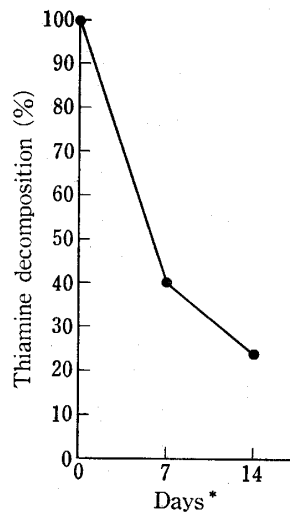


Fig. 5. Degradation of the activity of Thiamine decomposing factor with the time.

\* Keep 32°C, in the dark.

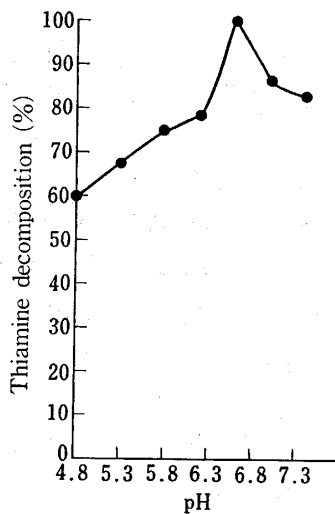


Fig. 6. Relation between the stability of Thiamine decomposing factor and its pH.

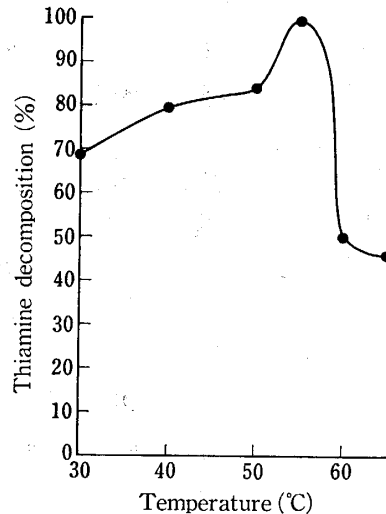


Fig. 7. Relation between the stability of Thiamine decomposing factor and its temperature.

ある)とし、少量のトルオールを加え、密栓して暗所に 32°C で静置し、実験開始時、7日および14日後にそれぞれ一定量を取り出し、B<sub>1</sub> および緩衝液を加えて反応後 B<sub>1</sub> を定量し、その減量を算出した。結果は Fig. 5 のとおりで、最初の活性に対し、7日後には 40% に、14日後には 22% に減少した。そこで、このような水溶液の安定性は pH とどのような関係にあるかを知るために次の実験を行なった。すなわち、6本の試験管に、ツチカブリ抽出液を 2 ml ずつ入れ緩衝液を加えて、それぞれ pH 4.8, 5.3,

6.2, 6.6 および 7.0 とし, 少量のトルオールを加えて密栓, 32°C で 14 日間暗所に静置後 pH 6.6 にし, B<sub>1</sub> を加え湯浴中で反応後 B<sub>1</sub> を定量し, その減量を算出した。Fig. 6 は pH 6.6 の活性に対する他の pH における活性を示したもので, B<sub>1</sub> 破壊因子活性は pH 6.6 付近の処理で比較的安定であることが認められた。

#### 6. 至適温度

ツチカブリ粉末 1 g に緩衝液を少量ずつ加えて磨碎, 遠心分離し, 抽出液 20 ml を得, これを 10 本の試験管に 2 ml ずつ入れ, そのうち半数の 5 本は 1 時間煮沸後対照として用い, それぞれ緩衝液および B<sub>1</sub> を加え湯浴中で 40, 50, 55, 60°C および 65°C に 30 分間保ち, 直ちに氷冷後 B<sub>1</sub> を定量してその減量を算出し, これから対照の B<sub>1</sub> の減量を差引いて, B<sub>1</sub> 破壊因子によってこわれた B<sub>1</sub> 量を求めた。結果は Fig. 7 のとおりで, 55°C のとき B<sub>1</sub> 破壊量最も多く, これに対して 50°C では 84%, 60°C では 50% の B<sub>1</sub> が破壊した。

#### 7. 耐熱性

抽出液 2 ml が, 40°C 30 分間に B<sub>1</sub> 120  $\gamma$  をこわすように調製したツチカブリ, ホテイシメジ, ヒラフスベおよびコウジタケの抽出液各 2 ml に緩衝液を加え, 45, 55, 60, 70, 80, 90°C および 100°C の湯浴中に, 0~60 分間静置後冷却, それぞれに B<sub>1</sub> 120  $\gamma$  を加えて 40°C, 30 分間反応せしめたのち氷冷し, B<sub>1</sub> を定量してその減量を求め, 処理前の B<sub>1</sub> 破壊因子活性を基準にして処理後の活性を求めると, コウジタケは耐熱性はなほ強く, 100°C 処理の場合でも 52% に減るに過ぎない。ツチカブリは 70°C ではほとんど変化がないが, 100°C では活性がほとんど認められない。ホテイシメジは B<sub>1</sub> 破壊因子活性のつよいキノコであるが, 耐熱性はなほ弱く, 45°C 処理では 61% の活性が残るが, 60°C で処理すれば, 活性はほとんど認められない。興味あることは, ヒラフスベの場合, 55°C 処理では活性が 96% に減るが, 45°C 処理では 120% に増加する。別の実験では, 50°C で処理する場合, 50 分後には 220% に増加することを認めた。同様な結果が 60°C 処理のコウジタケにも見出された (Table 3)。

#### 8. B<sub>1</sub> 破壊因子の促進剤, 阻害剤

キノコ粉末 0.005~0.025 g に相当する抽出液に緩衝液および B<sub>1</sub> を加え, さらに芳

Table 3. Heat endurance of Thiamine destructive factor

Temperature	45	55	60	70	80	90	100
Mushrooms	Thiamine destruction (%)*						
Boletus rubellus コウジタケ	100	100	106	58	53	53	52
Lactarius piperatus ツチカブリ	100	100	100	100	87	61	0
Naematoloma epixanthum カチグリタケ	—	—	8	5	0	0	0
Collybia acervata カブベニチャ	—	—	44	31	—	8	0
Pholiota terrestris ツチスギタケ	—	—	72	34	19	6	0
Amanita vaginata ツルタケ	100	100	100	56	0	0	0
Laetipolus versisporus ヒラフスベ	119	96	66	0	0	0	0
Clitocybe clavipes ホテイシメジ	61	7	0	0	0	0	0

\* The thiamine destruction of the extract of raw mushroom, 100.

香族アミン、複素環式化合物および SH 化合物を最終濃度  $10^{-3}$  M になるように、それぞれ加えて攪拌、湯浴中で反応せしめ、対照 ( $B_1$  溶液に芳香族化合物、複素環式化合物または SH 化合物を加えたもの) の結果と比較して  $B_1$  破壊因子活性を測定した。

(1) 芳香族アミンの影響: アニリン、O-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸はツチカブリ、ホテイシメジ、コウジタケの  $B_1$  破壊に対し著しく促進的に作用し、とくにアニリンは顕著であった。同様の結果は、トガリツキミタケ、シカタケ、ハリガネオチバタケ、キツネタケおよびヤマドリタケなどに別の実験で見出した。これらの芳香族アミンは、オオベニタケに対しては阻害的に作用し、とくにアニリンは阻害が著しい。アニリン添加で活性を著しく増すキノコでも、チロシン、フェニールアラニンおよびメタニトロアニリンなどでは、アニリンほどの促進作用は認められなかった (Table 4)。

Table 4. Effect of the aromatic compounds on the thiamine destroying factor (%)

Mushrooms	Aromatic compounds*				
	Aniline	O-amino benzoic acid	m-amino benzoic acid	m-nitro aniline	Phenyl-alanine
Lactarius piperatus ツチカブリ	1.633	1.466	1.333	87	109
Amanita vaginata ツルタケ	57	94	83	90	100
Russula rubra オオベニタケ	0	14	14	100	100
Collybia acervata カブベニチャ	57	93	80	93	100
Naematoloma epixanthum カチグリタケ	94	46	57	197	183
Pholiota terrestris ツチスギタケ	71	92	107	78	120
Naematoloma fasciculare ニガクリタケ	125	111	100	65	108
Clitocybe clavipes ホテイシメジ	1.490	1.240	1.190	—	—
Laetiporus versisporus ヒラフスベ	72	—	—	—	—
Boletus rubellus コウジタケ	1.500	1.240	1.190	—	—

\* The last concentration,  $10^{-3}$  M.

(2) 複素環式化合物の影響: ピリジン、キノリンはツチカブリ、ホテイシメジ、コウジタケに対し著しく促進的に作用した。ピリドキシリン、ニコチン酸、ヒスチジン-HCl もこの傾向がある。別の実験で、トガリツキミタケ、シカタケ、ハリガネオチバタケ、キツネタケ、ヤマドリタケに同様な結果を得た。ニガクリタケ、カブベニチャも、これらの化合物によって若干促進的に作用をうけた (Table 5)。

(3) SH 化合物の影響: SH 化合物はキノコの  $B_1$  破壊に対し、阻害的に作用する場合が多い。ツチカブリはグルタチオンにより、ニガクリタケ、ツチスギタケは L-システイン-HCl、グルタチオンにより、カブベニチャはグルタチオンによって、とくに阻害的に作用をうけた (Table 6)。

#### 9. $B_1$ 破壊因子の沈殿

(1) 硫酸アンモニウムによる場合: ツチカブリ粉末 1g に蒸留水 20 ml を少量ずつ加えて磨砕、遠心分離して上清を得る。これに冷飽和硫酸溶液を少しずつ攪拌しながら加えて、硫酸 1/10 飽和に達せしめ、遠心分離して沈殿 (1/10 飽和) と上清に分ける。上清に冷飽和硫酸溶液を前のごとく加え、2/10 飽和に達せしめて遠心分離し、沈

Table 5. Effect of the heterocyclic compounds on the thiamine destroying factor (%)

heterocyclic compounds* Mushrooms	pyri- dine	niacin	pyri- doxin	quino- line	2-methyl, 4-amino, 5-hydroxy methyl pyrimidine
Lactarius piperatus ツチカブリ	17.000	775	6.000	13.000	2.420
Amanita vaginata ツルタケ	82	84	92	92	99
Russula rubra オオベニタケ	29	98	109	70	114
Naematoloma fasciculare ニガクリタケ	300	167	167	286	110
N. epixanthum カチグリタケ	88	113	109	100	122
Pholiota terrestris ツチスギタケ	78	61	84	65	90
Collybia acervata カブベニチャ	307	190	284	270	138
Clitocybe clavipes ホテイシメジ	4.300	—	—	1.100	—
Laetiporus versisporus ヒラフスベ	71	—	—	85	—
Boletus rubellus コウジタケ	4.300	—	—	1.100	—

\* The last concentration, 10<sup>-3</sup> M.

Table 6. Effect of the SH- compounds on the Thiamine destroying factor (%)

SH-compounds* Mushrooms	L-cistein-HCL	glutathion	Sodium thiosulfate
Lactarius piperatus ツチカブリ	98	0	100
Amanita vaginata ツルタケ	72	72	83
Russula rubra オオベニタケ	85	70	35
Naematoloma fasciculare ニガクリタケ	0	0	86
N. epixanthum カチグリタケ	28	86	103
Pholiota terrestris ツチスギタケ	0	0	78
Collybia acervata カブベニチャ	31	0	8

\* The last concentration, 10<sup>-3</sup> M.

殿 (2/10 飽和) と上清に分ける。このごとく、硫酸の 3/10 飽和~7/10 飽和による沈殿を順次分離し、各フラクションに緩衝液および B<sub>1</sub> を加えて反応せしめ、B<sub>1</sub> 破壊因子活性を測定した。結果は Fig. 8 のとおりで、B<sub>1</sub> 破壊因子は 5/10 飽和~6/10 飽和でよく沈殿した。

(2) アセトンによる場合： ツチカブリ粉末 1g に緩衝液を加えて磨砕、遠心分離して上清 20 ml を得る。これに 10 ml の冷アセトンを加えて攪拌後遠心分離し、沈殿と上清に分ける。上清に 10 ml の冷アセトンを加え、前のごとくして沈殿を分離する。このように、上清に順次 10 ml の冷アセトンを加えて沈殿を分離し、沈殿に緩衝液および B<sub>1</sub> を加えて反応せしめ、B<sub>1</sub> 破壊因子活性を測定した。結果は Fig. 9 のとおりで、キノコ抽出液に等量のアセトンを加えるとき B<sub>1</sub> 破壊因子がよく沈殿した。

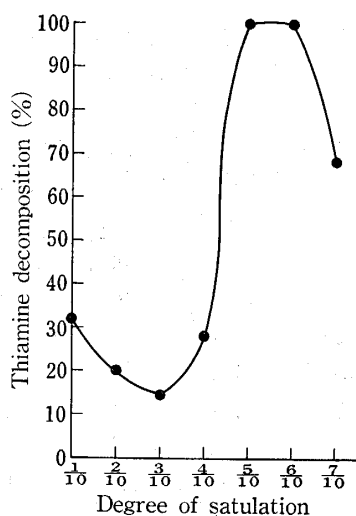


Fig. 8. Precipitation of the Thiamine decomposing factor by ammonium sulfate.

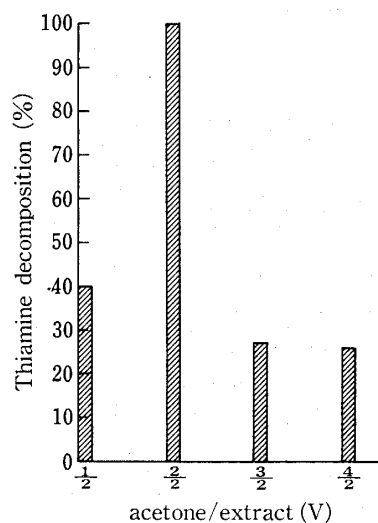


Fig. 9. Precipitation of the Thiamine decomposing factor by acetone.

Table 7. Fractionation of the Thiamine destroying factor of *Boletus rubellus* by acetone

Extract : Acetone	Aniline	Activity of thiamine destroying factor	
		precipitate*	Filtrate**
1 : 1	-	8	44
	+	116	96
1 : 2.5	-	10	25
	+	147	25

\* Heat feeble factor. \*\* Heat stable factor.

#### 10. B<sub>1</sub> 破壊因子の分別

(1) コウジタケの場合: コウジタケ粉末 0.5 g に緩衝液 15 ml を少量ずつ加えて磨碎し, 遠心分離して上清を得る。これを 2 等分し, 一部にはアセトンを等容積, 他の一部には 2.5 容積を加えて遠心分離し, 沈殿, 上清ともに減圧してアセトンを除いたのち, それぞれ緩衝液 10 ml を加えて溶解する。これらの溶液一定量をとって 2 等分し, 一部にはアニリンを最終濃度  $10^{-3}$  M となるごとく加え, 他の一部とともに B<sub>1</sub> 2 ml を加えて反応せしめたのち, B<sub>1</sub> を定量してその破壊量を求め, B<sub>1</sub> 破壊因子活性とした。結果は Table 7 のごとく, 2.5 容積のアセトンを加えて沈殿と上清に分ける場合, アニリンによって B<sub>1</sub> 破壊力を増す因子は上清には存在せず, 沈殿に集まることを認めた。また Table 3 のごとく, コウジタケ B<sub>1</sub> 破壊因子のうち約 1/2 は耐熱性が高いが, アニリンの存在で活性が増すのは, 耐熱性の低い因子であることを別の実験で認めた。

(2) ヒラフスベの場合: ヒラフスベ抽出液を 45~50°C で 30~50 分間加熱すると

きは、B<sub>1</sub> 破壊因子活性の著しく増すことが認められるが、新しく調製した抽出液に、その5容積のアセトンを加えて遠心分離 (4,000 rpm, 10 min.) し、沈殿と上清に分けるときは、Fig. 10のごとく沈殿は耐熱性低く、45°C、20分間の加熱で著しく活性が減るが、上清は耐熱性が比較的高く、45°Cで40分間加熱する場合、活性の著しく増すことが認められた。

### 考 察

キノコ B<sub>1</sub> 破壊因子の至適 pH は一般には 6~6.5 で、魚貝類<sup>14)</sup>、植物<sup>15,5)</sup> Thiaminase の至適 pH、5~6 よりやや高く、細菌 Thiaminase<sup>16)</sup> の至適 pH、8~9、唾液 Thiaminase<sup>17)</sup> の至適 pH、8.5 より低い。しかし、コウジタケとヒラフスベでは、それぞれ、pH 6.0、pH 7.4 付近および pH 5.0、pH 6.5 で B<sub>1</sub> 破壊が顕著である。これらのキノコには複数個の B<sub>1</sub> 破壊因子が混在する (Table 7, Fig. 10) ために、こ

のような現象を示すのであろうが、ある種のキノコで活性が pH の影響を受けることの少ないのは、こうしたことが原因と思われる。2種以上の B<sub>1</sub> 破壊因子の混在は、サツマイモの葉<sup>18,19)</sup>、ワラビ<sup>20)</sup>、カラスガイ<sup>21)</sup> などに見出され、前2者には透析性の因子が認められている。キノコ抽出液の透析実験により、ツチカブリやコウジタケにも透析性因子の存在が若干推定される。抽出液の B<sub>1</sub> 破壊は速やかに進行する。実験によれば、ヒラフスベの場合、60分後の破壊量に対し、実験開始直後、80% の B<sub>1</sub> が破壊する。B<sub>1</sub> 破壊因子には、耐熱性の弱いホテイシメジ、ヒラフスベ、シイタケ<sup>22)</sup>、比較的強いツチカブリ、さらに強い因子の存在するコウジタケなどがある。コウジタケの B<sub>1</sub> 破壊因子活性の 2/3 以上は耐熱因子によっている (Table 7)。この因子はアニリン添加で活性を増さないが、pH 6 以下で B<sub>1</sub> 破壊をつよく示すので、シダ類などに見出された耐熱因子 (SF)<sup>23,24)</sup> とは異なるものであろう。ヒラフスベ抽出液は、45~50°C で 30~50 分間加温するとき活性が著しく増加した。加熱により活性が増すのはアセトン 5 容積添加の上清で、沈殿にはこの作用がなかった (Fig. 10)。一定の加温が活性を増すことについては、あるいはライソソーム<sup>25)</sup> のごとき存在も考えられたので、別の実験で、キノコ抽出液を常法に従い、ドライアイス-アセトンで急冷処理を数回行なったのち、抽出液の活性を測定したが、活性の増加は認められなかった。

魚貝類、ワラビ、ケイトウ、ヒトの腸内に見出された細菌 (BMM, CKL) の Thiaminase<sup>26)</sup> は、アニリンやピリジンによって活性を著しく増すが、キノコに存在する B<sub>1</sub> 破壊因子も、とくにつよく B<sub>1</sub> を破壊する 25 種類のうち、前記 8 種類に同様な傾向が認められた。ペーパークロマトグラフ法による別の実験で、B<sub>1</sub> 分解物中にチアゾール

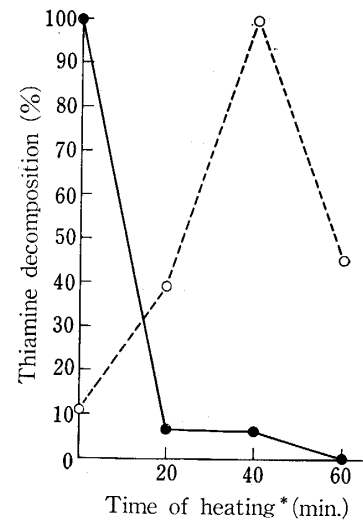


Fig. 10. Relation between heating of the extract of *Laetiporus versisporus* and its activity of thiamine decomposition.

—○— Filtrate  
—●— Precipitate } 5 times the quantity of acetone was added.  
\* 45°C

に相当する物質が認められるので、これらは Thiaminase<sup>26)</sup> に属すものと思われる。残りの 17 種類は、アニンやピリジンによって活性を増すことは認められないが、B<sub>1</sub> 分解物をペーパークロマトグラフ法で分離した結果からは Thiaminase II<sup>26)</sup> に属すとも思われなかったが、後述のガスクロマトグラフ法の導入により、このうち 1 部は Thiaminase II によることが判明した。また、これらキノコの B<sub>1</sub> 破壊が B<sub>1</sub> の磷酸エステル化によるものであれば、TMP<sup>27)</sup>, TDP<sup>28)</sup>, TTP<sup>29)</sup> などの生成が考えられるが、反応液に磷酸緩衝液を加えて活性が増すことは認め得なかった。

### III. キノコ類による B<sub>1</sub> 分解生成物

#### 実験方法

1. 供試キノコ：ツチカブリ (*Lactarius piperatus*) は 1973 年 10 月、農林省林業試験場浅川分場の尾根のスタシイの樹下で採集。コウジタケ (*Boletus rubellus*) は 1973 年 7 月～8 月、鎌倉市大船の住宅地内のスタシイ、タブノキ、サザンカなどの樹下で採集。ヒラフスベ (*Laetiporus versisporus*) は 1973 年 7 月、前記スタシイに発生したものを採集。直ちに細切して天日乾燥し、塩化カルシウム上に保存した。

2. 供試液の調製：酵素液および B<sub>1</sub> 分解液は次のごとくしてつくった。すなわち、キノコ乾燥品 25 g を粉碎し、これに 20 倍 (V/W) の N/10 磷酸緩衝液 (pH 6.5) を加え、ワーリングブレンダーで 1 分間処理後遠心分離 (2,500 rpm.) して上清をとり、さらに同じ緩衝液少量で沈殿を洗い、同様に遠心分離して上清をとり、初めの上清と合併し 420 ml を得、これを A, B, C に 140 ml 宛 3 等分し、B<sub>1</sub>-HCl 塩 5 mg を水 10 ml にとかし、A にはピリジン 0.2 ml を加えて攪拌後、B<sub>1</sub>-HCl 塩溶液 5 ml を加え、B には B<sub>1</sub>-HCl 塩溶液だけ 5 ml を加え、C にはピリジンだけ 0.2 ml を加え、それぞれにトルオール少量を加えたのち、藤田らの方法<sup>30)</sup> により、45°C の湯浴中に、ときどき攪拌しながら 8 時間おく。反応液の 1 部をとり、チオクロム法で B<sub>1</sub> の反応のないことを確かめてから、残りの反応液をロータリーエバポレーターを用い、60°C 以下で 30 ml に濃縮する。これに 4 倍 (V/V) のエタノール (99.8%) を加えて攪拌し、一夜冷蔵庫内に静置後ろ過し、ろ液を 60°C 以下で濃縮してシロップ状とする。これにバリタ水を加えて pH 9 とし、遠沈して沈殿を除く。上清をソックスレーにて 55°C で 24 時間エーテル抽出する。エーテル抽出液はエーテルを除去後、エタノールを加えてとかし、溶液 0.5 ml を得、これをエーテル抽出部としてガスクロマトグラフの分析に供した。エーテル抽出後の残液は IN 硫酸を加えて酸性とし、遠沈して沈殿を除き、硫酸水銀を加え攪拌して生ずる沈殿を遠沈して除き、上清に硫化水素を通して遠沈し、上清を得る。これに 1/2 量 (V/V) のブタノールを加え、暫時振盪してブタノール層を除く。残液にバリタ水を加えて pH 9 とし、遠沈して沈殿を除く。上清に等量のブタノールを加えて分液ロートに移し、10 分間振盪後一夜静置する。ブタノール層を集め 70°C で減圧留去してブタノールを除去後、エタノールを加えてとかし溶液 0.5 ml を得、これをブタノール抽出部として分析に供した。

3. アセトンによる活性部の分別

キノコ粉末 25 g を前記 2 と同様に磷酸緩衝液で処理して得た上清を 45°C で減圧濃



縮して、抽出液 200 ml を得、これに 4 倍 (V/V) の冷アセトンを加え、暫時放置後 6,000 rpm. で 5 分間遠心分離し、沈殿と上清に分ける。沈殿部を N/10 磷酸緩衝液 (pH 6.5) にとかし、60 ml にしたのち、A, B, C に 3 等分し、前記 2 と同様に A には B<sub>1</sub> とピリジンを、B には B<sub>1</sub> を、C にはピリジンを加えて反応させたのち、エーテル抽出部と、ブタノール抽出部に分離し、それぞれエタノールにとかして溶液 0.5 ml を得、分析に供した。

コウジタケでは上清部についても実験を行なった。すなわち、冷アセトンを加え、6,000 rpm. で遠心分離したのち、上清部は直ちに 50°C 以下で減圧濃縮してシロツプ状とし、N/10 磷酸緩衝液 (pH 6.5) にとかし、3 等分したのち沈殿部と同様に処理して実験を行なった。

#### 4. Pyriithiamine の調製

藤田ら<sup>31)</sup>の方法に準じ、2-Methyl-4.5-bromomethyl-pyrimidine HBr 3 mg をガラス管に入れ、少量のピリジンを加えて混合したのち、封管し、乾燥器中で 120°C, 30 分間処理後内容物を取り出し、減圧してピリジンを除去後、少量のエタノールにとかし、上清をガスクロマトグラフ法の試料とした。

#### 5. Gaschromatography

Model: GC-5A (Shima.)

Column: Neopentylglycol succinate (以下 NPGS と呼ぶ) 1% on Chromosorb-W (60/80 mesh), または Silicon OV-17 (以下 OV-17 と呼ぶ) 1.5% on shimalite-W (80/100 mesh), 2.0 m×3 mm ID (glass column)

Temp.: 120°C, 145°C, 170°C, 190°C など

Carrier Gas: N<sub>2</sub> 60 ml/min. Inlet Press. 6.0 kg/cm<sup>2</sup>

Detector: FID

Range: 0.08 V

Sens.: 10<sup>2</sup>

Chart Speed: 10 mm/min.

#### 6. Thiazole (Th), Pyrimidine (Pm), Pyriithiamine (PyThi) の同定法

OV-17 (微極性) および NPGS (強極性) を用いた時のクロマトグラムの Rt の一致およびマイクロシリンジに 2 μl ほどの被験試料を入れたのち、予想する物質 (Th, Pm, PyThi など) を微量 (ピークが僅かに増大する程度) 入れ、一度に注入してピークが増大することを確認、二つの結果から同定した。

### 実験結果

1. Th の生成<sup>26,32)</sup> Th は主としてエーテル可溶部に認められた。OV-17 を用い、120°C で処理すると、ツチカブリ、コウジタケおよびヒラフスベによる試料にはそれぞれ Rt. 4.6 分の付近に Th 相当するピークを生じた (Fig. 11, 12, 13)。また NPGS を用い、146°C で処理するとそれぞれ Rt. 3.4 分の付近に Th に相当するピークを生じた。ピリジンを加えた場合、ツチカブリ、コウジタケおよびヒラフスベ沈殿部の試料には Th の生成が多く認められた (Fig. 14, 15, 16)。

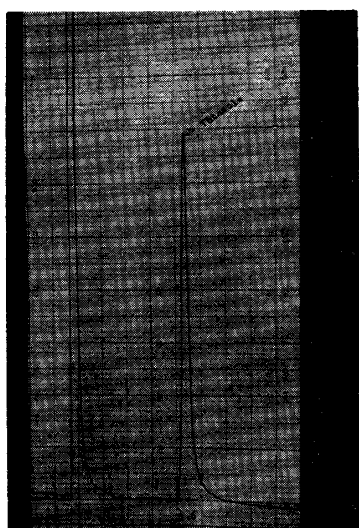


Fig. 11. Thiamine-decomposed product (Th) by the ext. of *Lactarius piperatus* (OV-17, 120°C).

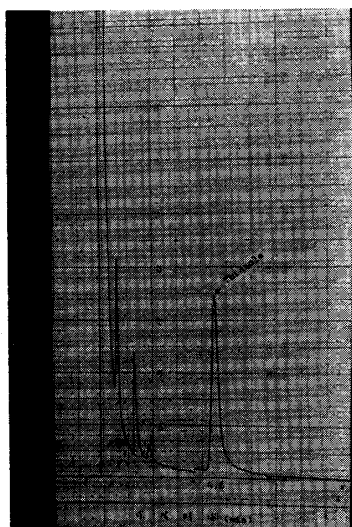


Fig. 12. Thiamine-decomposed product (Th) by the ext. of *Boletus rubellus* (OV-17, 120°C).

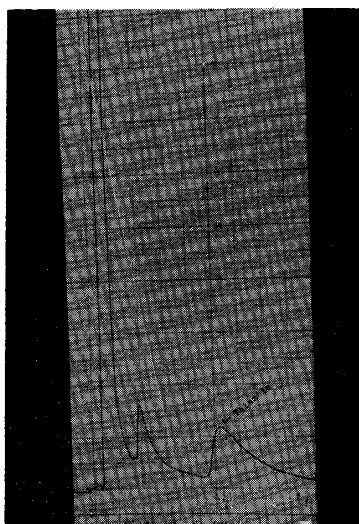


Fig. 13. Thiamine-decomposed product (Th) by the ext. of *Laetiporus versisporus* (OV-17, 120°C).

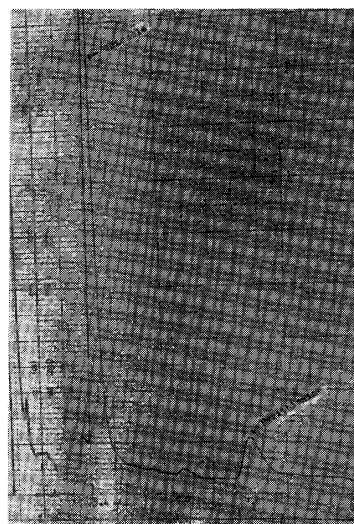


Fig. 14. Thiamine-decomposed products (Th, PyThi and others) by the ext. of *Lactarius piperatus* when pyridine was added (NPGS, 146°C).

2. PyThi の生成<sup>31)</sup> ピリジンを加えた試料ではツチカブりの場合 PyThi を生成した。すなわち、NPGS を用い 146°C で処理すると抽出液のエーテル可溶部は、Rt 9.6 分に PhThi に相当する大きなピークを、その他に小さな数個のピークを生じた (Fig. 14)。沈殿部による試料を OV-17 を用い、170°C で処理すると Rt 3.1 分に PyThi に相当するピークを、その他に小さな 2, 3 個のピークを生じた (Fig. 17)。ピリジンを加えない場合は Th のピークの外に、数個の小さなピークを生じた (Fig. 18)。

コウジタケの試料は、上清も沈殿も PyThi とは異なる Rt のピークを生じた。

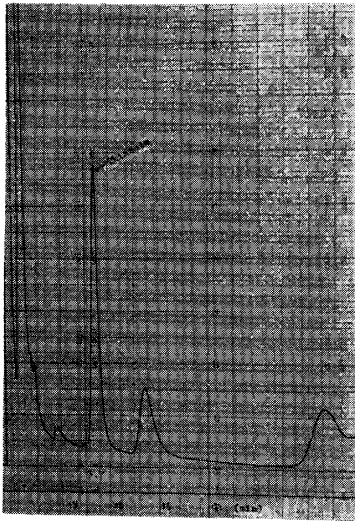


Fig. 15. Thiamine-decomposed products (Th and others) by the ext. of *Boletus rubellus* when pyridine was added (NPGS, 146°C).

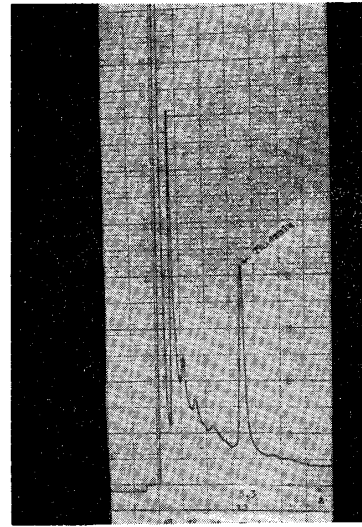


Fig. 16. Thiamine-decomposed products (Th and others) by the ext. of *Laetiporus versisporus* when pyridine was added (NPGS, 146°C).

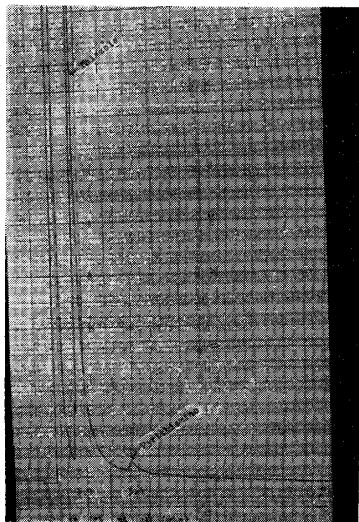


Fig. 17. Thiamine-decomposed products (Th and PyThi) by the acetone ppt. of *Lactarius piperatus* when pyridine was added (OV-17, 170°C).

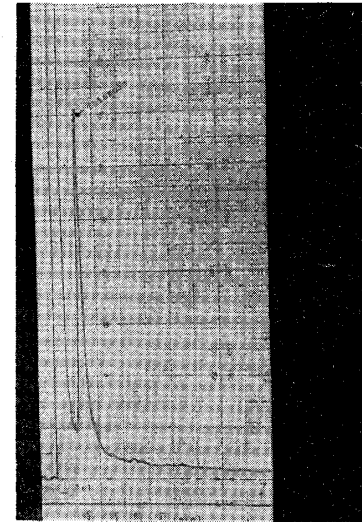


Fig. 18. Thiamine-decomposed products (Th and others) by the acetone ppt. of *Lactarius piperatus* (OV-17, 170°C).

NPGS 146°C で処理した結果は Fig. 15 のごとく、Rt 5.1 および 12.1 分 (PyThi は 9.6 分) に未知物質のピークを生じた。ヒラフスベでも PyThi の生成は認められなかった。

3. Pm の生成<sup>26,32)</sup> Pm は主として塩基性でブタノールに溶出する。ツチカブリ、コウジタケおよびヒラフスベはそれぞれ OV-17 を用い、190°C で処理すると Rt 1.6 分 (Fig. 19, 20) に、また、NPGS 190°C では Rt 3.3 分の付近に Pm 相当するピー

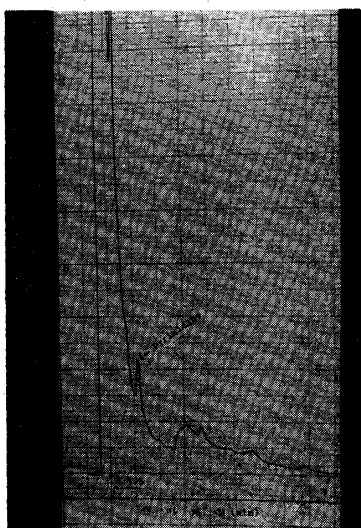


Fig. 19. Thiamine-decomposed product (Pm) by the ext. of *Boletus rubellus* (OV-17, 190°C).

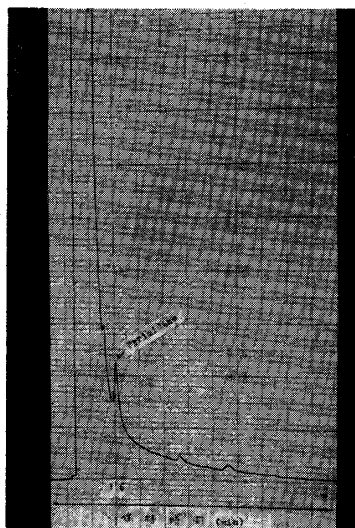


Fig. 20. Thiamine-decomposed product (Pm) by the ext. of *Laetiporus versisporus* (OV-17, 190°C).

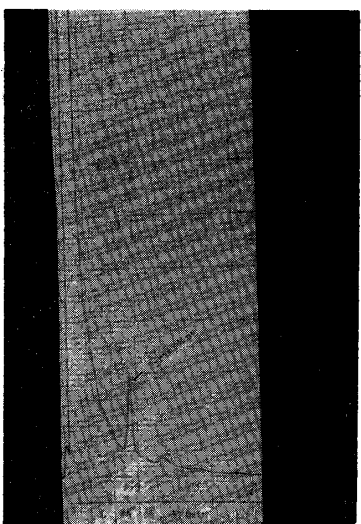


Fig. 21. Thiamine-decomposed product (Pm) by the acetone ppt. of *Lactarius piperatus* (NPGS, 190°C).

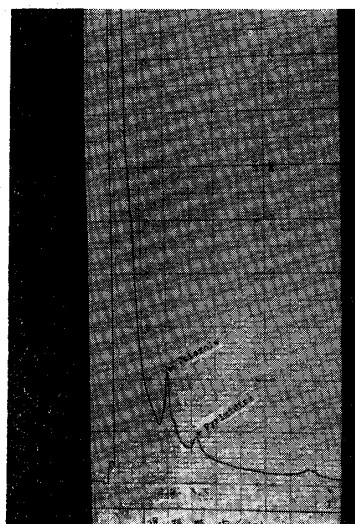


Fig. 22. Thiamine-decomposed products (Pm and Th) by the acetone ppt. of *Laetiporus versisporus* (NPGS, 190°C).

クを生じた (Fig. 21, 22)。ツチカブリ沈殿部はピリジンを加えるとき、Pm の生成は疑わしい (Fig. 24)。コウジタケ沈殿部による Pm の生成は、ピリジンを加えるときは減少することが認められたが、上清部ではこのような違いは見出されなかった。ヒラフスベの沈殿部では、ピリジン添加の場合、Th 生成の著しく増加するのが認められた (Fig. 23)。

4. その他の生成 ツチカブリ抽出液および沈殿のエーテル可溶部を NPGS, 146°C で処理すると、Rt 3.4分 (Th), 9.6分 (PyThi) の他に、Rt 7.0分その他に少量ながら未知物質のピークを生じた (Fig. 14)。コウジタケ抽出液および沈殿のエーテル可溶部

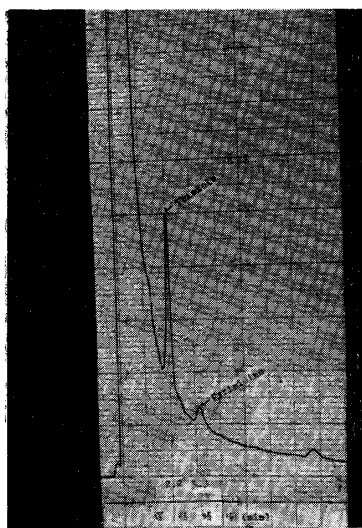


Fig. 23. Thiamine-decomposed products (Pm and Th) by the acetone ppt. of *Laetiporus versisporus* when pyridine was added (NPGS, 190°C).

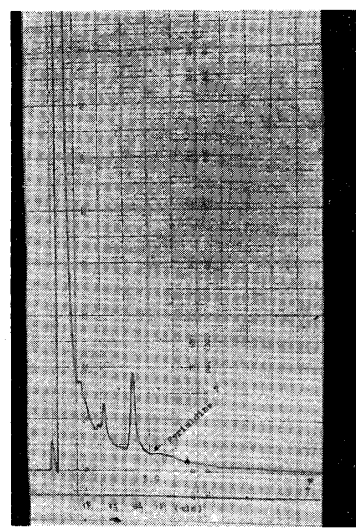


Fig. 24. Thiamine-decomposed product (Pm?) by the acetone ppt. of *Lactarius piperatus* when pyridine was added (NPGS, 190°C).

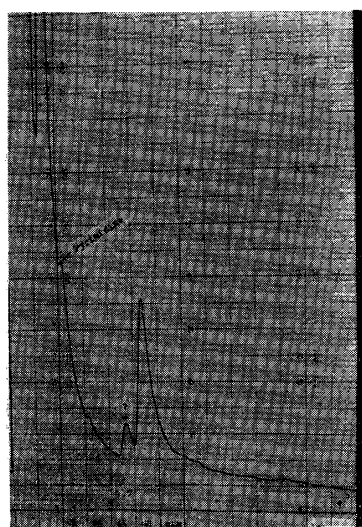


Fig. 25. Thiamine-decomposed products (Pm and others) by the acetone ppt. of *Boletus rubellus* (OV-17, 170°C).

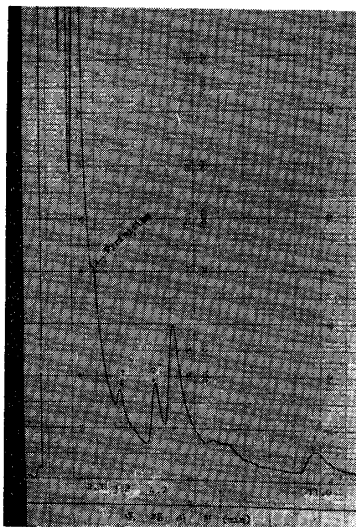


Fig. 26. Thiamine-decomposed products (Pm and others) by the acetone ppt. of *Boletus rubellus* when pyridine was added (OV-17, 170°C).

を, OV-17, 170°C で処理すると Rt 4.7分に未知物質のピークを生じ (Fig. 25), ピリジンを加えた試料では Rt 3.2 および 11分に新たに未知物質のピークを生じた (Fig. 26)。沈殿部だけのクロマトグラフは Fig. 27 である。ヒラフスベ抽出液および沈殿のエーテル可溶部を, OV-17, 170°C で処理するときは Rt 3.5 (Th, 1.2, Pm, 2.3) その他に未知物質のピークを生じた (Fig. 28)。

前記の結果を一括して Table 8 に示した。

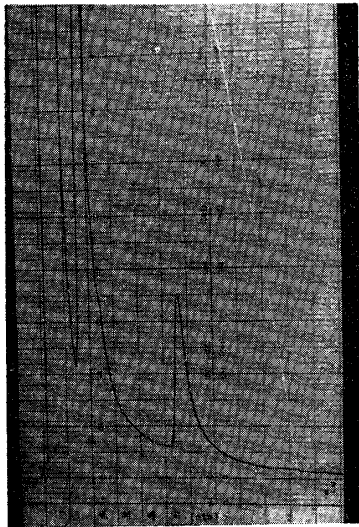


Fig. 27. Chromatograph (contrast): Acetone ppt. of *Boletus rubellus* (OV-17, 170°C).

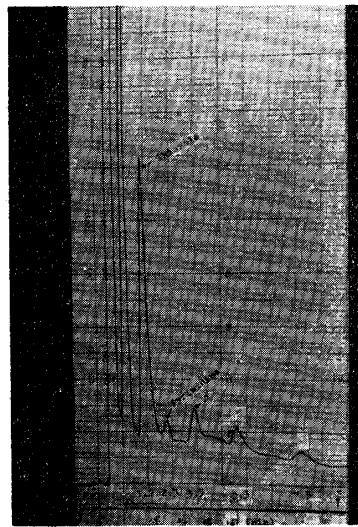


Fig. 28. Thiamine-decomposed products (Th, Pm and others) by the ext. of *Laetiporus versisporus* (OV-17, 170°C).

Table 8. Thiamine-Decomposed products by *Lactarius piperatus*, *Boletus rubellus* and *Laetiporus versisporus*

Mushrooms	Fraction	Substrate	Decomposed products	Thiaminase type
ツチカブリ <i>Lactarius piperatus</i>	Extraction	B <sub>1</sub>	Th, Pm and others	I PyThi appeared with pyridine added.
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th, Pm and PyThi	
	Acetone ppt.	B <sub>1</sub>	Th, Pm and others*	
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th, Pm?*** PyThi	
コウジタケ <i>Boletus rubellus</i>	Extraction	B <sub>1</sub>	Th, Pm and others	I PyThi did not appear with pyridine added.
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th, Pm and others	
	Acetone ppt.	B <sub>1</sub>	Th and Pm	
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th (increase), Pm (decrease) and others	
	Acetone filtrate	B <sub>1</sub>	Th and Pm	
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th and Pm	
ヒラフスベ <i>Laetiporus versisporus</i>	Extraction	B <sub>1</sub>	Th, Pm and others	II?
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th, Pm and others	
	Acetone ppt.	B <sub>1</sub>	Th, Pm and others	II Thiaminase destruction was not stimulated by pyridine. Th was much found with pyridine added.
		B <sub>1</sub> +Pyridine	Th (increase), Pm and others	

\* Almost all of them turned into PyThi with pyridine added.

\*\* Pm, decreased extremely.

## 考 察

さきに著者はツチカブリやコウジタケ抽出液による B<sub>1</sub> 破壊は、ペーパークロマトグラフ法での検討により Thiaminase I によるものと推定したが、ガスクロマトグラフ法での精細な分析結果を得て、両者の間には顕著な差異のあることを見出した。すなわち、ツチカブリではピリジンの添加により活性が著しく増加し、Th<sup>26,32</sup> の生成を増し PyThi<sup>31</sup> を生成するのに対し、コウジタケはピリジンにより活性を増し、Th の生成を増すが、PyThi は生成することなく、他の未知物質を生ずることである。塩基置換を行なう細菌アノイリナーゼによる実験でも、反応液中にピリジンを加えるとき、ピリジンとの置換を行なわない Pm-X の存在することが認められ<sup>33</sup> ている。これがコウジタケによる生成物と同様なものであるか否かは詳らかでないが、興味深い現象である。このように、ツチカブリの試料に見出された PyThi は、コウジタケの試料には全く見出されないが、塩基置換を行なう結果 B<sub>1</sub> を分解し、Th を生ずる事実から言うならば明らかに Thiaminase I に属するものである。ツチカブリ抽出液のアセトン沈殿部は、ピリジン不在のときは少量の数種未知物質を生ずるが、ピリジンを加えるときは PyThi を生成し、未知物質のピークは消滅する。ハマグリによる研究<sup>34</sup> でも同様な事実が認められている。ツチカブリやコウジタケ抽出液のアセトン上清部には、沈殿部と異った作用が見出された。すなわち、上清部はピリジンによって活性が増加せず Th と Pm<sup>26,32</sup> を生成する。おそらく、上清部には Thiaminase II が存在するのであろう。

ヒラフスベではピリジンの添加によって B<sub>1</sub> 破壊が増加しないので、ペーパークロマトグラフ法による検討では、これによる B<sub>1</sub> 破壊は Thiaminase II によるものと推定したのであるが、これによって生成するはずの Th や Pm の存在が明らかでなかった。ガスクロマトグラフ法の採用により Th や Pm の生成は B<sub>1</sub> の減少に比べて比較的少なく、とくに Pm の生成は少ないことが見出された。すなわち、B<sub>1</sub> は単に Th と Pm に分解するのではなく、Th や少量の Pm を生成するとともに、数種類の比較的少量の未知物質を生成するのであった。しかも、Th の生成はピリジンを添加する場合とくに増加することが認められた。ヒラフスベによる B<sub>1</sub> 破壊はピリジンによってとくに促進されることはないので、Th の増加は二次的な生成—すなわち、B<sub>1</sub> はピリジンの存在により分解が促進され、Th を生成するのではなく、B<sub>1</sub> 分解物がピリジンの作用によって Th を生成する、と考えられる。塩基置換を行なわない細菌アノイリナーゼによる B<sub>1</sub> 分解でも、アニリンの存在でアニリノチアミンを生ずるが、これは恐らく二次的な生成であろうという報告<sup>35</sup> がある。

最後にキノコの採取につき便宜を与えられた農林省林業試験場浅川分場、キノコの鑑定につき御教示をいただいた今関六也博士、前本学教授故今井三子博士および神奈川県林業試験場主任研究員七宮清氏、ならびに 4-Methyl-5-β-hydroxyethyl thiazole, 2-Methyl-4-amino-5-hydroxymethyl pyrimidine および 2-Methyl-4,5-bromomethyl-pyrimidine HBr その他を恵与された京都大学農学部満田研究室に深堪の謝意を表します。なお本研究の遂行には食品学栄養学研究室を巢立たれた多数の諸君の積極的な協力があったことを付言致します。

## 文 献

- 1) 藤田秋治, 小塚俊一, 山崎健子, 上西 薫, 長谷川栄一: 生化学, 22, 207 (1950).
- 2) 藤田秋治, 沼田 勇: 同上, 18, 339 (1944).
- 3) R. R. SEALOCK and H. S. WHITE: *J. Biol. Chem.*, 181, 393 (1949).
- 4) R. R. SEALOCK and N. C. DAVIS: *J. Biol. Chem.*, 177, 987 (1949).
- 5) 松井 清: ビタミン, 5, 594 (1952).
- 6) C. CHANG: 同上, 3, 174 (1950).
- 7) 松川男児, 三沢博人: 同上, 4, 159 (1951).
- 8) 脇田正二: 未発表.
- 9) 今関六也, 本郷次雄: 原色日本菌類図鑑 (1957).
- 10) 今関六也, 本郷次雄: 続原色日本菌類図鑑 (1965).
- 11) 川村清一: 原色日本菌類図鑑 (1955-67).
- 12) 脇田正二: 農化, 42, 97 (1968).
- 13) 藤田秋治: 化学の研究, 7, 145 (1950).
- 14) 小西 薫: 生化学, 22, 45 (1950).
- 15) 岡本武士郎: 同上, 24, 103 (1952).
- 16) 木村 廉, 青山寿一, 廖 道雄: ビタミン, 5, 51 (1952).
- 17) 安田秦三: 同上, 6, 17 (1953).
- 18) 藤田秋治, 能勢善嗣, 倉谷一雄: 同上, 5, 155 (1952).
- 19) 三浦運一, 藤原元典, 松井清夫, 渡辺 弘: 同上, 4, 139 (1951).
- 20) 岡本武士郎: 同上, 6, 33 (1953).
- 21) 川崎 尚, 佐藤 武, 能勢善嗣: 同上, 16, 745 (1959).
- 22) 川崎正弘, 小野忠義: 同上, 37, 44 (1968).
- 23) 藤田秋治, 能勢善嗣, 岡本武士郎: 同上, 4, 138 (1951).
- 24) 岡本武士郎: 同上, 6, 26 (1953).
- 25) 小笠原八十吉: 農化, 40, 347 (1966).
- 26) 藤田秋治, 能勢善嗣, 倉谷一雄: ビタミン, 6, 233 (1953).
- 27) D. E. GREEN, D. HERLBERT and V. SAUBRAHMANYAN: *J. Biol. Chem.*, 138, 327 (1941).
- 28) 二宮春忠: ビタミン, 4, 1 (1950).
- 29) F. KUBOWITZ and W. LUETTGENS: *Biochem. Z.*, 308, 170 (1941).
- 30) 藤田秋治, 長谷川栄一: ビタミン, 2, 90 (1949).
- 31) 藤田秋治, 能勢善嗣, 上田 潔: ビタミン, 3, 100 (1950).
- 32) 池畑秀夫: 同上, 10, 233 (1956).
- 33) 村田希久, 森田淳子: 生化学, 28, 490 (1956).
- 34) 上田 潔: 同上, 29, 437 (1957).
- 35) 藤田秋治, 能勢善嗣: ビタミン, 4, 462 (1951).
- 36) 脇田正二: 農化, 44, 57 (1970).
- 37) 脇田正二: 同上, 50, 373 (1976).