# キノコ類のステロールに関する研究

脇 田 正 二\*

# Sterols in the Mushrooms

Shōji WAKITA\*

# Summary

- 1. About 0.4~1.0 percent of unsaponifiables were present in the mushrooms. Some of them were insoluble in coled acetone.
- Experiments were made on the properties of the unsaponifiables in the mushrooms of 207 species by means of gas chromatography. Generally, the peaks of RRT\* 0.32, 0.64, 0.69, 0.77, 0.83, 0.90, 1.00 and 1.17 were found in the unsaponifiables, under an experimental condition given by the author. Individual components of these peaks were identified by gas chromatography and combined gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). For these experiments the peak itself must be distinctly isolated from the other. The unsaponifiables of *Lentinus edodes* were prepared for the identification of the peaks of RRT 0.32, 0.77 and 0.90, the unsaponifiables of Lampteromyces japonicus were prepared for the identification of the peaks of RRT 0.32, 0.64, 0.69, 0.77, 0.90, 1.00 and 1. 17 and the unsaponifiables of Helvella crispa were prepared for the identification of the peaks of RRT 0.64 and 0.83. The matter of RRT 0.32, 0.69, 0.77, 0.83 and 1.00 was identified respectively with squalene, calciferol (D<sub>2</sub>), ergosterol, campesterol and β-sitosterol. Though the mass-chart of the peak of RRT 1.17 closely resembled that of lanosterol, the latter is not recognized to exist in a plant, and the former may be sicroaltenol- an isomer of lanosterol. Sicroaltenol is known as a plant sterol. As the mass-chart of the matter of RRT 0.90 corresponds on the whole to that of stigmasterol, the former may be stigmasterol. As the peak of RRT 0.83 is very close to the peak of RRT 0.77 (ergosterol) it is difficult to obtain the mass-chart of the former separated from the latter. In Lycium chinense the matter of the peak of RRT 0.83 is campesterol. The matter of the peak of RRT 0.83 of mushrooms will be campesterol. the mass-chart of the peak of RRT 0.64 of Typha latifolia, it is an unknown matter of molecular weight about 434. The matter of the peak of RRT 0.64 of the mushrooms will be a matter of molecular weight about 434. [\*Relative retention time for  $\beta$ -sitosterol (retention time: 11.0 min) taken as 1.00.
- 3. In due consideration of the result of the investigation of the sterols in mushrooms ergosterol was the greatest in quantity in many mushrooms, but this is not common to all mushrooms, there are many mushrooms that have much sterols other than ergosterol.
- 4. It was recognized that there was an interdependent relation between the position in the taxology of mushrooms and the quality and quantity of their sterols.

<sup>\*</sup> 家政学教室 (Dept. of Home Economics)

# 緒 言

著者らは既報<sup>11,21</sup> のごとく,クコの葉にコレステロールと推定される不ケン化物を見出して以来,既に1000種をこえる植物について,そのステロール組成を精しくしらべた。その結果,ステロール類のガスクロマトグラフ(以下GCと略す)チャートのパターンは植物の種類によって,それぞれ特徴があることを見出し,これを深く検討することは植物分類学やその他の研究の上で甚だ興味あることと思われた。このキノコのステロールに関する研究も,その一部として行ったものである。

キノコはエルゴステロールを成分として含有することに特徴があり、多数のキノコにはこれが主なステロールとして存在するが、キノコの種類によってはエルゴステロールは少く、他のステロールが多いものや、ステロールの含有量が少いものなど、さまざまで、また、このようなキノコステロールの性状は、その分類学上の位置とも関係のあることが認められた。従来、少数のキノコについて、ステロールの研究はあるが、在来の分析法によるためにエルゴステロールに関するものが殆んど³,⁴,⁵,⁶.ㄲ で、GC分析等による多数のキノコを材料とした多数のステリンに関する詳細な報告には未だ接していない。また、キノコの栄養上の価値を探究する場合には、その含有成分であるステロールを避けて論ずることはできないであろう。次にその実験結果を報告する。

# I. キノコ類の不ケン化物

# 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 207 種類のキノコ。採取後直ちに風乾し、減圧して塩化カルシウム上に保存した。
- 2. 脂質の抽出: 1.の乾燥品  $2 \sim 3g$  を乳鉢にて粉砕後,ソックスレー油脂抽出器を用い,55  $^{\circ}$   $^{\circ}$
- 3. 脂質のケン化 $^{8}$ : エーテルを除去後の脂質に0.5Nメタノール性 KOH 20ml を加え、還流冷却器をつけて沸騰水中で2時間加熱した。
- 4. 不ケン化物の分離<sup>6</sup>: 3. の試料を冷却後、分液ロートに移し、等量の石油エーテルを加えて数分間振盪後、暫時放置してから石油エーテルを分離し、残液に等量の石油エーテルを加え、前のごとく抽出して石油エーテルを分離する。このように3回抽出して石油エーテル画分を集め、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後、ロータリーエバポレィターに移し、減圧して石油エーテルを除去後、アセトン 2~3ml に溶解(材料キノコの種類によって、アセトン難溶部が若干存在した)し、GC分析及びガスクロマトグラフマススペクトロメトリィ(以下、GC-MS 分析と略す)の試料とした。
  - 5. G C 分析: 機種: 島津 G C-5A 型

カラム: Silicon OV-1, 1%,  $3mm\phi \times 2m$ , ガラス製

温度:カラム 210℃, 注入ポート 270℃

キャリアーガス: N<sub>2</sub> 60ml/min, Inlet press. 6.0kg/cm<sup>2</sup>

Detector: FID Range: 0.08V

Sens.:  $10^2 M \Omega$  Chart speed: 10 mm/min

上記条件で実験を行ったのであるが、 さらに、コレステロールの保持時間(以下 tR (min) と略す)が6.8になるように調節して GC チャートを得た。

6. 不ケン化物の定量: G C 分析でチャートに現われた不ケン化物のピークを面積 法%により測定した。但し、前記アセトン難溶部の測定は、アセトンを除去後、常法に より重量を測定した。

# 実 験 結 果

- 1. キノコには不ケン化物が少いものや、多いものなどさまざまであるが、約 0.4~ 1.1%存在した。
- 2. キノコに存在する不ケン化物のGCチャートは Fig. 1 のごとく保持時間 tR(min) 8. 4(ェルゴステロール) のピークと、2.5、3.5、4.5、5.0、5.6、5.9、7.0、7.6、9.1、9.9、11.0 及び 12.8などのピークの 1 個~数個とから成るのが、殆んどすべてのものについての共通的な特徴であった。これらピークのステロイド数  $(S. N.)^{10}$  および相対保持時間\*(RRT と略す) は Table 1 のとおりである。
  - 3. 不ケン化物のピークの中で、あるピークが不ケン化物の

 40~100%を占める場合は
 冊

 20~39%
 "
 冊

 10~19%
 "
 +

 2~9%
 "
 +

1%以下の場合を ± で表わすと Table 1 のとおりである。

#### Ⅱ. キノコ類のステロール組成

前記 RRT,  $0.23\sim1.17$  のピークのステロールを同定するために GC 分析及び GC-MS 分析を行った。これらの実験のためには、ピークがシャープであること、及びピークが他のピークとよく分離して存在することが必要であるので、この二つの条件を満足する材料として、次のキノコについて実験を行った。

# 実 験 方 法

- 1. 材料:実験 [ に用いたシイタケ, ツキヨタケ, ノボリリュウ及びツチグリなど, 不ケン化物のアセトン溶液。
  - 2. GC 分析:実験 I に同じ。
  - 3. GC-MS 分析: 機種: 島津 LKB 9000型

カラム: Silicon OV-1, 1%, 3mmø×2m, ガラス製

温度:カラム 200℃, セパレィター 277℃, 注入ポート300℃, イオン源300℃

キャリアーガス: He 30ml/min イオン化電圧: 20/70eV

加速電圧:  $3.5 \mathrm{kV}$ , トラップ電流:  $65 \mu \mathrm{A}$ 

フィルター:120Hz

Scan speed 8, paper speed 20/100 cm/sec

<sup>\*</sup>  $\beta$ -シトステロールの保持時間 (11.0分)  $\epsilon$ 1.00として、計算した場合の保持時間。

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms.

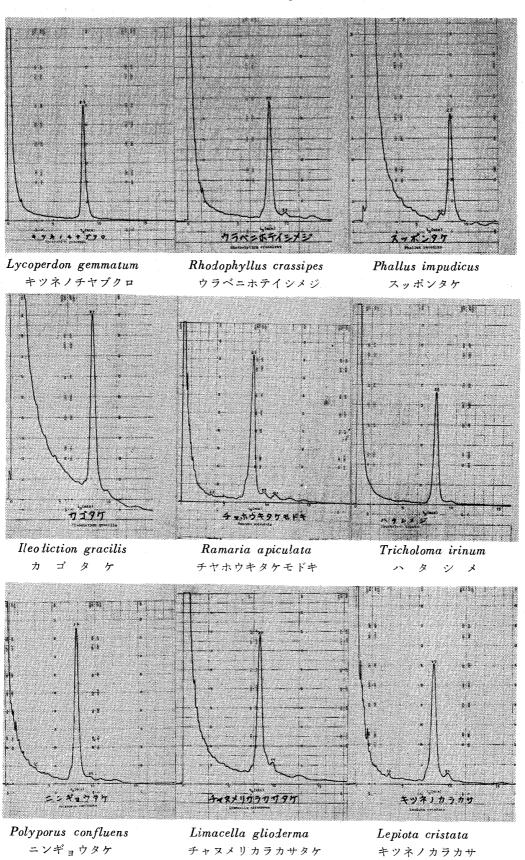


Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms. ドクササゴ 2410471 F#113 27774 Clitocybe acromelalga  $Xerocomus\ badius$ Hygrophorus cuspidatus ドクササゴ トガリベニヤマタケ ニセイロガワリ 9414-797 ヤマブラタケ 7997  $Naematoloma\ sublateritium$ Hericium erinaceum Amanita phalloides タマゴテングタケ ヤマブシタケ . . 8.8 2.1 `オオモ<sup>\*</sup>ミマケ イログフリフラモンタケ シロオータケ

Cortinarius rubicundulus

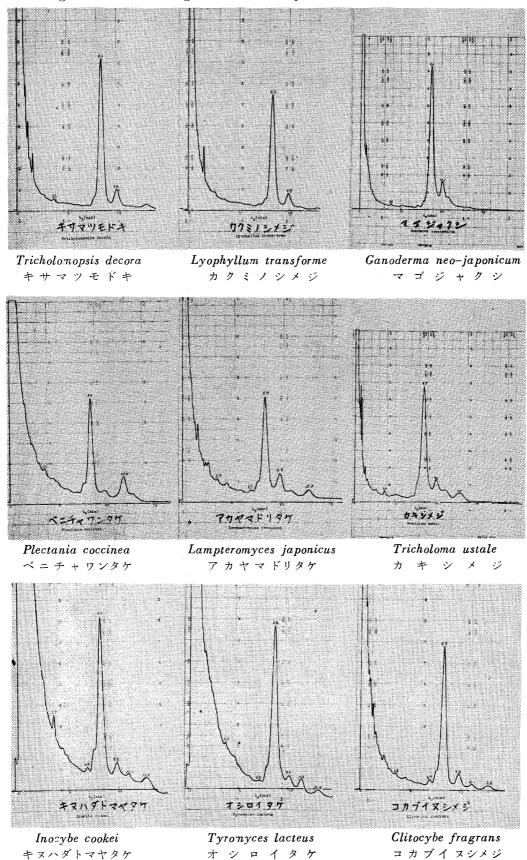
イロガワリフウセンタケ

Amanita echinocephala シロオニタケ

Catathelasma imperiale

オオモミタケ

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms.



Laetiporus sulphureus var.

miniatus

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms. 11 キナメツムマケ **マッ**ダケ Pholiota spumosa  $Armillaria\ matsutake$ Cortinarius bovinus キナメツムタケ ササナミフウセンタケ . 3.4 プラゲカワキタケ ミドリスギタケ エノキタケ Panus rudis Gymnopilus aeruginosus  $Flammulina\ velutipes$ アラゲカワキタケ ミドリスギタケ マオダジタケ トンビマ アオヅメタケ

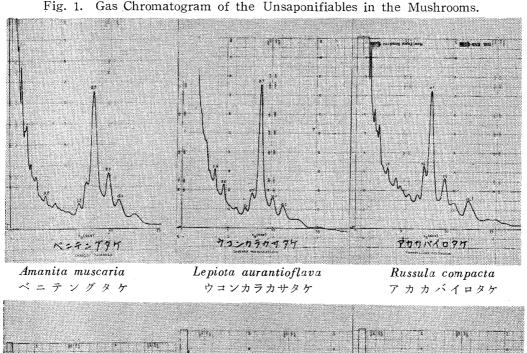
Grifola gigantea

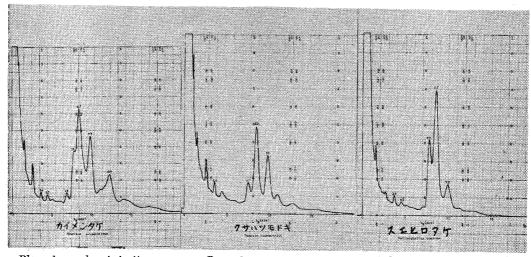
Tyromyces caesius

Fig. 1. Gas Ghromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms.

9 1 4 4 4 F 1 9 T キッコウァワタケ  $Sarcolon\ imbricatus$ Boletus violaceofuscus Xerocomus chrysenteron ムラサキヤマドリタケ キツコウアワタケ 77142795 1115-95 42F197 Boletus edulis Leucopaxillus giganteus Amanita caesarea ヤマドリタケ オオイチョウタケ オオベニタ シイクケ 乾燥スしいもの チャウロラタケ キアシア<u>09カ</u> Stereum ostea Polyporellus elegans Lentinus edodes (Dried for a Long time in the Sun) ャウロコタケ シイタケ(長い間,天日乾燥のもの)

Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms.

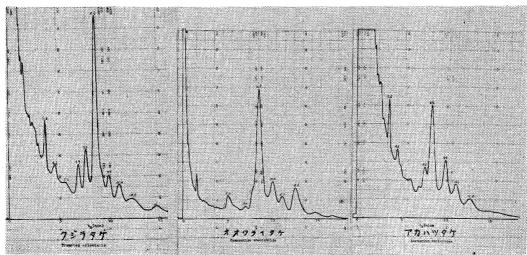




 $\it Phae olus \ schweinitzii$ カイメンタケ

Russula laurocerasi クサハツモドキ

Schizophyllum commune スエヒロタケ



Trametes orientalis クジラタケ

Gymnopilus spectabilis オオワライタケ

Lactarius akahatsu アカハツタケ

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms.

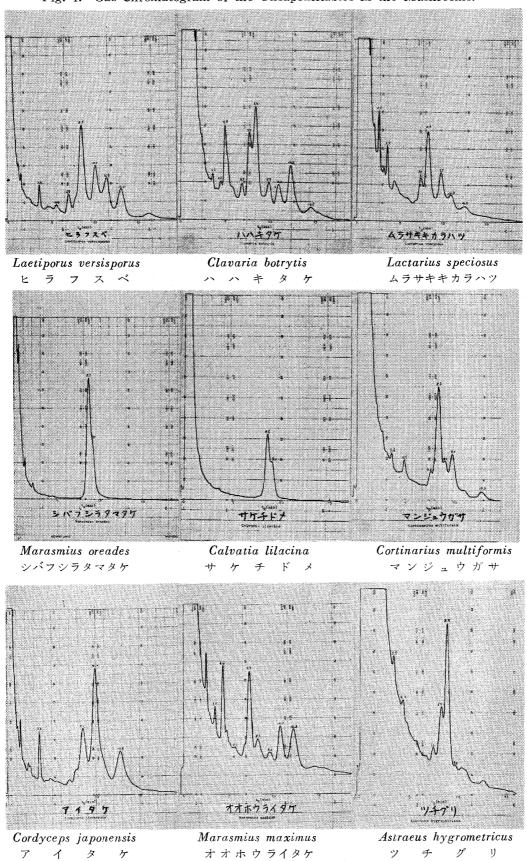


Fig. 1. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in the Mushrooms. ハラクケモドキ 21770279 イロザワリシロバツ Gloestereum incarnatum Russula metachroa Agaricus placomyces ニカワウロコタケ イロガワリシロハツ ハラタケモドキ ለተጽዕትያን Agaricus silvaticus Auricularia polytricha Ramaria formosa モリハラタケ アラゲキクラゲ ハナホウキタケ キスメリカナ ニザクリタケモドキ Hygrophorus lucorum  $Naematoloma\ gracile$ Stropharia aeruginosa キヌメリガサ ニガクリタケモドキ モエギタケ

Table 1. Distribution of the Unsaponifiables in the Mushrooms.

_								· -				%	· -			
- t	12.5	1.17	31.2	Sicro- altenol			+		+1 -			+1	H		+1	
-	11.0	1.00	30.4	\$-Sito- sterol					+1							
	9.9	0.90	30.3	Stigma- sterol		+	+	+	+	+1	H	+1	+	+	+	+
,	1.	0.83	29.8	Campe- sterol	- MR 1 1											
	χ. Ω	0.77	29.5	Ergo-	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
1	9./	0.69	29.4	Calcife- rol (D <sub>2</sub> )		·	+1	+	+	+1					+	+
t	0.7	0.64	29.2	·				+1	+1			- 1	+1	+		TOTAL TOUR SERVICE SEASON AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN
ı	5.9	0.54	28.7													
ı	5.6	0.51	28.2													
ı	p. c	0.46	27.7													
	4.5	0.41	27.3						<u> </u>		-			THE SEC I I MANUAL ON		
	3.5	0.32	26.7	Squalene						+1	+	+1	+1	+1	+1	+1
	c .2	0.23	25.3						-							
( ==== ) +	t <sub>R</sub> (min)	RRT	S.N.	Sterols			go		u(							
	/	<u>/</u> -		Mushrooms	Lycoperdon gemmatum Fr. キツネノチャブクロ	Ramaria aurea (Fr.) Quél.	Rhodophyllus crassipes Imaz. et Hongo	Catathelasma imperiale (Fr.) Sing. オオモミタケ	Cortinarius rubicundulus (Rea) Pearson イロガワリフウセンタケ	Agrocybe farinacea Hongo ッパナシフミズキタケ	Tricholoma irinum (Fr.) Kummer ハタシメジ	Hygrocybe cuspidatus Peck トガリベニヤマタケ	Tricholomopsis rutilans (Fr.) Sing. サマッモドキ	Amanita caesaréa (Fr.) Quél. タマゴタケ	A. phalloides (Fr.) Secr. タマゴテングタケ	Pholiota adiposa (Fr.) Quél. ヌメリスギタケ

Phaeolepiota aurea (Fr.) Maire コガネタケ	+					+	<b>#</b>	+		+	***************************************	
Lepiota cristata (Fr.) Quél. キッネノカラカサ	+	-			+1	+1.	#	+	+1			
Naematoloma sublateritium (Fr.) Karst.	#1				+1	+	#	 +	+1			
Ramaria flava (Fr.) Quél. ++ウキタケ	+1				+1	+	#	+	+			
Tricholomopsis decora (Fr.) Sing. $\mp  \forall  \forall  \forall  \forall  \forall  \forall  \forall  \forall  \forall  $	++					+ 1	<b>‡</b>	+		. +1	 •	
Tricholoma matsutake Sing. マッタケ	<del>  </del> 	-			+	+	#	+	+1		 	
Ganoderma neo-japonicum Imaz. マゴジャカシ	+1				+1	+	#	+	+1			
Clitocybe acromelalga Ichimura ドクササゴ	+				+ .	+	#	 +	+1	+		
Ramaria apiculata (Fr.) Donk	+		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		+  .	+	#	 +	+1	+		
Agaricus placomyces Peck ハラタケモドキ	+1				+1	+1	#	+	+	Ŧ		
Trametes lacteus (Fr.) Murr.	+1		MAN AN A		+	+	#	 +	+	+		
Inocybe cookei Bres. キヌハダトマヤタケ	+				+	+	#	 +	+	+		
Hygrocybe acutocanica (Clem.) Sing. f. japonica Hongo トガリンキミタケ	+			· .	+	+	#	 +	+	+1		
Ischnoderma resinosum (Fr.) Karst. $7-3$	+1 .		. <del>+</del> 1			+	#	 +	+1			
Panaeolus subbalteatus (Berk. et Br.) Sacc. センボンサイギョウガサ	+1	+1			+1		#	+			-	
Clitocybe candicans (Fr.) Kummer	+		H -			+	#	+		++		
Hygrophorus russula (Fr.) Quél. サクラシメジ	+	+			+1	+	. ≢	+		+1		

									-							
12.5	1.17	31.2	Sicro- altenol	+	+	+		+	+	+	+	+1				+
11.0	1.00	30.4	-Sito-Saterol	+1	+	+	+	+1	+1	+	+1	+	+	+1	+	+
9.6	0.30	30.3	Stigma- loresterol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	. +	+
9.1	0.83	29.8	Campe- sterol			-										* .
8.5	0.77	29.5	Ergo-	#	#	#	<b>#</b>	#	#	#	≢	#	#	#	#	#
7.6	0.69	29.4	Calcife- rol (D <sub>s</sub> )	+	+	+	+1	+	+	+1	+	+1	+.	. +	+1	+
7.0	0.64	29.2	200 83 11		+	+			+1	+	+	+1	+	+	. +1	+1
5.9	0.54	28.7				+						+1		+1		+
5.6	0.51	28.2			-				+		+1					
5.0	0.45	27.7				-	+						+1			
4.5	0.41	27.3		H	+	+		+	+1		+1	+1	+1		+	+1
3.5	0.32	26.7	Squa-	. H	+1	+	+1	+	+	+1	+1	+	+1	+	+	+
2.5	0.23	25.3														
t <sub>B</sub> (min)	RRT	S.N.	Sterols						et Sm.	-			Fulukawa			
			oms	Tricholoma virgatum (Fr.) Gill. ネズミンメジ	Cortinarius vibratilis (Fr.) Fr. キアブラシメジ	Rhodophyllus nitidus Quél. コンイロイッポンシメジ	Boletus edulis Fr. ヤマドリタケ	Pholiota lubrica (Fr.) Sing. チヤナメッムタケ	Kuehneromyces mutabilis (Fr.) Sing. et Sm. センボンイチメガサ	Laetiporus versisporus (Lloyd) Imaz. $E \not\supset \nearrow \nearrow \checkmark$	Amanita pantherina (Fr.) Secr. テングタケ	Corioius versicolor (Fr.) Quél. カワラタケ	Grifola obucta (Berk.) Aoshima et Fulukawa ツガマイタケ	Coriolus hirsutus (Fr.) Quél. アラゲカワラタケ	Cantharellus floccosus Schw.	Lactarius porninsis Rolland カラマツケチタケ
/ s / r			Mushrooms	Tricholoma v ネズミシメジ	Cortinarius vibra キアブラジメジ	Rhodoph = 2/4 =	Boletus (	Pholiota FFFX	Kuehnerc センボン	Laetiporu E 777.	Amanita テングタ	Corioius ve	Grifola (	Coriolus F 7 F F	Canthare of AAA	Lactarius pornin カラマツケチタケ

Cantharellus cibarius Fr. アンズタケ		+	+	-		+	+	+	#		+	+	+		
Ramaria botrytis (Pers.) Ricken ネズミタケ		-		+1		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	+1	+	#		+	+	+1		
Gymnopilus aeruginosus (Peck) Sing. オオワライタケ				+			+1	+	<b>‡</b>		+		+		
Amanita echinocephala (Vitt.) Quél. シロオニタケ	+1					<u> </u>	· · · · · ·	+1	#		+	+1	+1	07 9000	
Boletus violaceofuscus Chiuムラサキヤマドリタケ	+			+			+	+	#		+	+1	+1		
Hydnellum caeruleum (Pers.) Karst. ニオイハリタケモドキ	+	:	+	+			(22.0)	+	#		+1	+1	+	<del></del>	
Xerocomus badius (Fr.) Kühner ニセイロガワリ	+		'.	+	-		-	+	#		+	+	+		
Strobilomyces floccopus (Fr.) Karst $ \uparrow = \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $	+	+1					+1	+	<b>=</b>		+	+1	+1		
Calodon zonatus (Fr.) Karst. チャハリタケ	+1	-	+				+1	+	#		+	+1	+		
Lyophyllum transforme (Britz.) Sing. カカミノシメジ	+1	+!		-			+	+1	<b></b>		+				
Amanita vaginata (Fr.) Quél. var. alba (Fr.) Gill. yryndr	+	+					+	+	<b></b>	-	+	+1			
Russula rubra Cooke オオベニタケ	 +	+					+	+,	· <b>‡</b>		+	+	. +		
Neodictyon gracilis Berk. カゴタケ	+	+1	+1				+1	+1	#		+		+1		
Boletus rubellus Krombh. コウジタケ	+	+1	+1				+	+	#	. 5	+		+1		
Pholiota spumosa (Fr.) Sing. $\pm \mathcal{F} \times \mathcal{V} \angle \mathcal{A} \mathcal{F}$	+1	+1	+1				<b>H</b> .	+	#	-	+		+1		
Cortinarius collinitus (Fr.) Fr. ッパアブラシメジ	+	+	+			+		+	#		+	+1	+1		
Polyporus ovinus Fr. ニンギョウタケモドキ	 +1	+1	+1				· · · · ·	+1	#		+	+1	+1		

1	t <sub>R</sub> (min)	2.5	3.5	4.5	5.0	5.6	5.9	7.0	7.6	8.5	9.1	9.6	1150	12.5		
	RRT	0.23	0.32	0.41	0.46	0.51	0.54	0.64	0.69	0.77	0.83	0.00	1.00	1.17		
/	S.N.	25.3	26.7	27.3	27.7	28.2	28.7	29.5	29.4	29.5	29.8	30.3	30.4	31.2		,
Mushrooms	Sterols		Squalene						Calcife- rol (D <sub>2</sub> )	Ergo-	Campe- sterol	Stigma- lorete	-Sito- loreste	Sicro- altenol		
Macrolepiota procera (Fr.) Sing. カラカサタケ		+	+	+				+1	+	#		+	+	+		
Xerocomus subtomentosus (Fr.) Quél.		+1	+1		+		WAR THE F		+	#		+	+1			
Leccinium rugosiceps (Peck) Sing.		+	+1	+1					+1	#	-	+	+1	+		
Tricholoma ustale (Fr.) Kummer カキシメジ		H	+		+			+1	+	#	-	+	+	+		
Cortinarius sanguineus (Fr.) Fr.		+1	+1	, +1			+	H	+	#		+	H	+		
Tricholoma matsutake Sing. マッタケ菌糸		+1	+1	+1			+1	+1	+1	#		+		H		
Agrocybe arvalis (Fr.) Fayod var. tuberigena (Quél.) Konr. et Maubl.		+	+	+1				+1	+1	#		+		+		
Gymnopilus aeruginosus (Peck) Sing. ミドリスギタケ		+1	+	H				+	+	#		+	+1	H		
Clitocybe fragrans (Fr.) Quél. コガブイスシメジ		+	+1	+				+	+	#		+	+	+	-	
Naematoloma fasciculare (Fr.) Karst.		+	+1					+	+	#		+	H			
Armillarriella tabescens (Fr.) Sing. ナラタケモドキ		H	+	+				+1	+	<b>‡</b>		+	+	+		
Russula vesca Fr. チギレハツタケ		+	+	+			+	_	+	#		+ .	+	+1		
Lepiota aurantioflava Hongo ウコンカラカサタケ		+1	+	+		•	+1	+	+	#		+	+	+		

_																
_				* F												
	+	+1	+	+	+	+	+	+1	+1	+		+	+	H	+	+
	+	+1	+	+ 1	+1	+1	+	‡	+	+		+	+1	+1	+1	+
	+	+1	+	+	+	+1	+	+	#	‡	#	#	‡	‡	‡	‡
	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
-	+	+	+	+	+	+	+	+1	+					+1	+1	+
	+1			+	+1	+1	+	+!	+	+					+	H
				+1		.H	+				y.				* *	-
_																
	+1	+1	+	+	+	+1	+ .									
-	+	+1	+	+	+	+	+			+ -	<b>+</b>		` .	+1	+	+1
_	+1	+1	+	+	+	+	+	+1			H	+1	+1	+	+1	H
_	+1	+1	+1	+	+1	+1	+									
	Paxillus panuoides (Fr.) Fr. $ 4 \pm 3 \pm 9 \pm 7 $	Phallus impudicus Pers. スッポンタケ	Cortinarius aurantiofulvus Hongo コガネフウセンタケモドキ	Calvatia craniformis (Schw.) Fr.	Lactarius acris Fr.	Hygrocybe subviolaceus Peck ウベノカサ	Boletinus pictus (Feck) Peck	Camarophyllus pratensis. (Fr.) Karst. ハダイロガサ	Boletinus cavipes (Opat.) Kalchbr. アミハナイグチ	Laetiporus sulphureus (Fr.) Bond et Sing. var. miniatus (Jungh.) Imaz.	Lentinus edodes (Berk) Sing. シイタケ	Rozites flavoannulata vasilieva キショウゲンジ	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	Pholiota lenta (Fr.) Sing. シロナメッムタケ	Sarcodon imbricatus (Fr.) Karst.	Trichaloma terreum (Schaeffex) Fr. et Quel. クマシメジ

\* Retention time, t<sub>R</sub>(min)

		1 1	1	-											
					:				٠,			-			
12.5	31.2	Sicro- altenol	+	+	#	+	+		. +1	+1	+	+	+		+
11.0	30.4	8-Sito sterol	+1	+	+	+	+		+			+1	Ħ	+	+1
9.9	30.3	Stigma sterol	#	#	#	#	#	#	#	#	#	+	#	+	#
9.1	29.8	Campe- sterol						-		-					
8.5	29.5	Ergo-	#	#	#	#	* #	#	#	#	#	#	#	#	#
7.6	29.4	Calcife- rol (D <sub>2</sub> )	H	#1	+	+1	+1	+	+	+1	+	+	+	+	+
7.0	29.2		+	+			+		+1	+1		+	+1	+	+
5.9	28.7							***				····			-
5.6	28.2							+		WALLES TO SERVICE STREET					
5.0	27.7				+	+	+1			+1	+	+	+1		
4.5	27.3		+	+1	+	+1	+1	+	+1			·		+1	
3.5	26.7	Squalene	+1	+	+	+	+	+	+1	+	+	+1	+1	+	+
2.5	25.3							-	-					#	+1
t <sub>R</sub> (min)	S.N.	Sterols Mushrooms	Tyromyces caesius (Fr.) Karst. アヲゾメタケ	Rhodophyllus rhodopolius (Fr.) Quél. カサウラベニタケ	Hydnum repandum Fr. カノシタ	H. repandum Fr. var. album Quél. シロカノシタ	Microporus flabelliformis (Fr.) Kuntze $\forall \neq \forall \beta \neq \gamma$	Laccaria laccata (Fr.) Berk. et Br. キツネタケ	Hericium erinaceum (Fr.) Pers. ヤマブシタケ	Lactarius piperatus (Fr.) S.F. Gray ッチカブリ	Russula flavida Frost et Peck ウコソハツ	Suillus luteus (Fr.) S.F. Gray $\forall \lambda \lambda \gamma \lambda \neq \lambda \neq \lambda$	Panus rudis Fr. アラゲカワキタケ	Melanoleuca verrucipes (Fr.) Sing. ツブエノシメジ	Amanita vaginata var. punctata (Cleland et Cheel) Gilb. オオッルタケ

Amanita. vaginata(Fr.) Quél. var. alba(Fr.) Gill.	+1	+					+1	+1	<b>=</b>	#		+1		
Coprinus plicatilis (Fr.) Fr.	+1	+					+	+1	#	‡		+1		
Collybia acervata (Fr.) Kummer カブベニチャ	+1	+	+1				+	+	 ≢	+	H	H		
Tricholoma flavovirens (Fr.) Lundell キシメジ	+	+		+1			+1	+	<b>=</b>	+	+1	+1		
Gyroporus castaneus (Fr.) Quél.	+1	+	+					+	#	#	+	+		-
Cystoderma amianthinum (Fr.) Fayodシワカラカサタケ	+1	+	+1		-		+	+	<b>*</b>	#	+	+	+* +* +* (14.7)(15.5	+* 15.5)
Amanita verna (Fr.) Vitt. シロタマゴテングタケ	+1	+	+1	+1		+		+	<b>*</b>	#	+1	+1	,	·
Lactarius torminosus (Schaeff.) カラハッタケ	+	+	+			+	+	+		#	+1	+		
Cortinarius cinnamoneus (Fr.) S.F. Gray $\psi + \beta \gamma$	+	+ .	+			+1	+	+	 事	#	+	+		
Amanita muscaria (Fr.) S.F. Gray ペニテングタケ	+	+	+				+	+	#	#	+	+		
Flammulina verutipes (Fr.) Sing. $\pm 1 \neq 9 t$	Н	+	+1	+			+	+	· <b>*</b>	#	+	+		
Tricholoma saponaceum (Fr.) Kummer var. squanosum (Cooke) Rea ネネメメジ	+	+	+	+	-		+1	+	#	#	+	+ .	-	
Pseudocoprinus disseminatus (Fr.) Kühmer イヌセンボンタケ	+	+	+	+1			+1	+	#	#	+1	+		
Amanita virosa Secr.	+	+1	+1	+1	-		+	+	<b>*</b>	‡	+	+1		
Grifola gigantea (Fr.) Pilát トンビマイタケ	+1	+	+	+		. +1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	+	#	#	#1,	+		
Clavaria vermiculata Fr. シロソウメンタケ	+	+	H	+1	*		+	+1	<u> </u>	‡ 	#!	+	!	

\* Retention time, t<sub>R</sub>(min)

														-	
	2			<u> </u>								* 6	(14.6)	(14.6)	/ ·cr)
12.5	31.2	Sicro- altenol	+1	+1	+1		+	+	+	+	+	#	+	+	+1
11.0	30.4	8-Sito- sterol	+	+1	+1	+	+1	+	+	+1	#	+	‡	#	+
9.9	30.3	Stigma- sterol	‡	+	#	‡	#	‡	#	#	+	+	+	#	#
9.1	29.8	Campe- sterol			, .	-									
8.5	29.5	Ergo-	#	#	#	#	#	#	#	#	#	丰	#	#	#
7.6	29.4	Calcife- rol (D <sub>2</sub> )	+	+	+	#	+	+	‡	‡	‡	‡	+	+	+
7.0	29.2	:	+	+		·	+	+		+			+	+	+
5.9	28.7		+1		+1	+		+		+		+			
5.6	28.2			+	+1		+1					+		+	
5.0	27.7		+1		+	+	+					+		+1	
4.5	27.3		+1	+1	+	+	+	=	#	+	+	+	+	#	
3, 5	26.7	Squalene	+1	+1	+	+	+	#	‡	+	+	+	+	+	
2.5	25.3		+	+1	+1	+	+	+1	+	+1	#			+	
t <sub>R</sub> (min)	S.N.	Sterols	Xerocomus chrysenteron (St. Amans) Quél. キッコウアワタケ	Piptoporus betulinus (Fr.) Karst. カンバタカ	Trametes cinnabarina Fr. シュタケ	Sparassis crispa Fr. ハナビラタケ	Naematoloma squanosum (Fr.) Sing. var. thraustum (Kalchbr.) Imaz. et Hongo カバイロタケ	Lactarius speciosus (Burl.) Sacc. ムラサキキカラハツ	Lactarius deliciosus (Fr.) S.F. Gray var. japonicus Kawam.	Schizophyllum commune Fr. スエヒロタケ	Clitocybe clavipes (Fr.) Quél. ホテイシメジ	Clavaria flava (Schaetf.) Fr. ハハキタケ	Stropharia aeruginosa (Fr.) Quél. モエギタケ	Pleurocybella porrigens (Fr.) Sing. スギヒラタケ	Tubaria conspersa (Fr.) Fayod チャムクエタケ

					* t + L	(13.7)		-					* f	(21.7)		-
					,								* ( + L	(15.5)		* 6
+1	#1	+1	+1	. +	+	+	+ <del>+</del>	+	+	+	+	+	+	+	+	+
H	+1	+1	+1	+1	+	+	+	+	+	+1	+1	+	+	+1	+1	+
#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
														-		
# 1	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	≢.	#	#
+	+	+	+1	+1	+	+	+1	+1	+	+	+1	+	+	+	+	+
+1	+	+1			+1	+	+1	土	+	±	+1		+	+	. +	+
		-			+1		+1			+1	+1		+	+		+
				+1												
		+	+1		+	+	+1		+1	+				+1		+1
+1	+			Н	+	+	+	+1	+	-	+1	+.	+	+	+	+1
+	+	+	+	+	+	. +	+	+	H	+	+	+	+	+	‡	‡
+1	+1		+1		+	+	+	+1	+	+	+1	+	+1		+	.+1
	Smith	•		ers.			ji									
Armillariella mellea (Fr.) Karst. $7 \ni 3 \uparrow$	Psathyrella hydrophila (Fr.) A.H. Smith L+++ E3+	Suillus aeruginascens (Secr.) Snell.	Russula compacta Frost et Peck 7 p p 1 1 2 4 7 5 7 7 8 8 7 8 8 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	Auricularia mesenterica (Dicks.) Pers. ヒダキクラゲ	Russula lepida Fr. ヤブレベニタケ	Tricholoma portentosum (Fr.) Quél. シモフリシメジ	Coprinaceae atramentarius (Fr.) Fr. $E \bowtie \exists \beta \neq \gamma$	Russula rubra Cooke オオベニタケ	Mycena vulgaris (Fr.) Quél.	Russula pseudodelica Lange シロハツモドキ	R. sororia Fr. キチャハツ	R. laurocerasi Melz. クサハツモドキ	Stereum hirsutum Fr. Frb p n n n n	Inocybe rimosa (Fr.) Quél.	Russula delica Fr.	Polyporellus elegans (Fr.) Karst. キアシグロタケ

\* Retention time, t<sub>R</sub>(min)

					+* (15.8)		+* (17.4)	,		:			· .			
					+*	+* (14.5)	` * 🗇	`	+* (15.6)	, + <del>(14.</del> 6)						
12.5	1.17	31.2	Sicro- altenol	H	#	+	#	+	+	+	+	+	+	+	+1	
11.0	10.0	30.4	-Sito- sterol	+1	#	+	+	+	+	+	+1	+1	+1	+		+1
9.6	0.50	30.3	Stigma– sterol	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#	+	+
9.1	0.83	29.8	Campe- sterol												+1	+1
8.5	0.77	29.5	Ergo-	#	#	#	<b></b>	#	#	#	#	#	#	#	#	<b></b>
9.7	0.69	29.4	Calcife- rol (D <sub>2</sub> )	‡	#	+	‡	#	#	#	+	+		+1	+1	+1
7.0	0.64	29.5		+	+	+	+	+	+	+	H	+1.	+	+1	+	+
5.9	0.54	28.7						+			+	+1	+	+1		
5.6	0.51	28.2														
5.0	0.46	27.7		+	. <u>.</u>	+	+1	+	+1					+		
4.5	0.41	27.3		+	#	+	+	+	+	+	+	+	++	+	+1	+1
3.5	0.32	26.7	Squalene	+.	+	+	+	. +	+	+	<u>,</u> +	+	+	+	+1	+1
2.5	0.23	25.3		+	+	+	+	+			+	+1	+	+	+	+
t <sub>R</sub> (min)	RRT	S.N.	Sterols										ing.			
t <sub>R</sub>			Mushrooms	Pleurotus ostreatus (Fr.) Quél. ヒラタカ	Tricholoma albobrunneum (Fr.) Quél. マッシメジ	Russula lilacea Quél. ウスムラサキハツ	Phaeolus schweinitzii (Fr.) Pat. カイメンタケ	Tremellodon geratinosum Fr. ニカワハリタケ	Cortinarius melliolens P.D. Orton ニセマンジュウガサ	C. bovinus Fr. ササナミッパフウセンタケ	Russula nigricans Fr.	Mycena haematopus (Fr.) Quél. チシオタケ	Lampteromyces japonicus (Kawam.) Sing. $y \neq \exists \beta \neq \gamma$	Leucopaxillus giganteus (Fr.) Sing. オオイチョウタケ	Limacella glioderma (Fr.) Maire チャスメリカラカサタケ	Cortinarius mucifluus (Fr.) Fr.
			Mu	Pleurotu. ヒラタケ	Tricl	Russ	Phae 22	$Tren = \lambda$	Corti	C. b.	Russula	Myc. ≠ √;	Lam,	Leuc $\uparrow \uparrow \uparrow$	Lima + +	Corti

*::::::::::::::::::::::::::::::::::::::	+	+ + * (14.8)	+	+*	+	+ (14.8)					#	++	+		+	* +
_	+1	+	+1	+	++	<b>+</b>					+1	<b>‡</b>	+	++	+	‡ ————————————————————————————————————
-	<b>‡</b>	+	#	#	#	+			+1	+	+		=======================================	#	11341)	
	#	#	+1	+1	+	+	#	#	++	+	#	+		:	1 (1.7	
_	#	#	#	#	#	#	#	#	#	+		# "	#		=	<u> </u>
	+	#	#	+	+	+	+1		#	#	#	#	#		#	
_	+1	#	.+	+	-	+			+1	+1		#	+	+	+	<b>+</b> 
_			+1	+		<sup>1</sup> + H						+1	+		+	+
-	+	+1											- 10 - 12 - 1	·		
_	+				. +			1941			+			+1		+
	+	H	+,	+		+	<u> </u>		and the second	+1		<u> </u>	#	+	+	+
_	+	‡ 	+	+	+	+	+1	+	+	+1	<b>+</b>	+		+	+	+
	+	+1	+	+	+	+1		+				•	+	+1	+	
			Hongo													
Income anhancement Kohava	Inocyve spuderospora wodaya.	Trametes orientalis (Yas.) Imaz.	Cortinarius pseudo-purpur-ascens Hongo	C. largus Fr. フジイロタケ	C. multiformis (Secr.) Fr. マンシュウガサ	Tricholoma sejunctum (Fr.) Quél. アイシメジ	Calvatia lilacina Berk.	Marasmius oreades (Fr.) Fr.	Aleuria rheana Fuckel	Peziza venosa Pers. $h = \beta h$	Helvella crispa Fi. ノボリリュウ	Laccaria tortilis (Fr.) Boud. ヒメキツネタケモドキ	Daedalea quercina (Linn.) Fr.	Mycena roseomarginata Hongo ウスベニフチタケ	Russula foetens Fr.	Agaricus silvaticus Secr.

\* Retention time, t<sub>R</sub>(min)

	11.0 12.5	1.00 1.17	30.4 31.2	-Sito- sterol Sicro- sltenol	+	+1	+1	+1	+1	+	(15.6)	+1	+	+	+1	+	+
	1 9.9	0.83 0.90	.8 30.3	sterol Stigma– sterol	+	<b></b>	#	#	#		#	#	#	+	±	+	+
-	8.5	0.77   0.	29.5 29.	Ergo- sterol Campe-		· 非	<b>‡</b>	<b>=</b>	<b>=</b>	<b>=</b>	#	#	 ‡	<b>=</b>	=	<b>=</b>	<u> </u>
1		0.69	29.4	Calcife rol (D <sub>2</sub> )		+1	+1	+1	+	+	+	+	+	+	<b>*</b>	+	+
t	7.0	0.64	29.2		+		+1			+	+		#	+	+		+
L		0.54	2 28.7		+	+1	:					· · ·			+		
-	5.6	6 0.51	28.		_											-	
ι -			3 27.7			+1					+	+					
		0.41	27.		+	+			+	+		+		+	+	+	+
	3.5	0.32	3 26.7	Squalene	+	+	+1	+1	+	+	+1	+	+1	+	+,,	+	+
		0.23	25.3		+				+1	+	+	‡	+	+1		+	
(";") +	t <sub>R</sub> (min)	RRT	S.N.	Sterols	Tricholoma porphyrophyllum Imai ウラムラサキシメジ	Russula aurata Fr. ニシキタケ	Psathyrella velutina (Fr.) Sing. ムジナタケ	Coriolus consors (Berk.) Imaz. ニクウスバタケ	Amanita vaginata (Fr.) Quél. ツルタケ	Russula metachroa Hongo	Cantharellus floccosus Schw. ウスタケ	Lactarius volemus Fr. $\mp \pm \beta F$	Mycena pura (Fr.) Quél.	Calostoma japonicum P. Henn. カチベニタケ	Hirschioporus abietinus (Fr.) Donk シハイタケ	Suillus granulatus (Fr.) Kuntze FFT 78 F	Naematoloma epixanthum (Fr.) Karst. $\lambda \neq \gamma \cup \beta \neq \gamma$

Hebeloma mesophaeum (Pers.) Quél.  7 \$\text{7} \to									_	_	_	_		
Gloeostereum incarnatum S. Ito et Imai = h y y p = 2 & r Lyophyllum semitale (Fr.) Kühn. \(\times \) \(\times \) \(\times \) \(\times \) \(H) \) Hygrophorus lucorum Kalchbr.		+	+		-			+	#	+	+			
Lyophyllum semitale (Fr.) Kühn. $\lambda : \gamma \star \forall \star \forall \star \forall$ Hygrophorus lucorum Kalchbr.	+1	+				-		+1	#	+	+ 1		* 27	## ## (17 a) (19 9)
Hygrophorus lucorum Kalchbr.	+1	+	+				#	+	#	+	+		() 	, 13. 4,
キヌメリガサ	+	+	‡			+	+	#	=	#	+	+		-
Ramaria formosa (Fr.) Quél.	+	+ ,	+	#			+	#	‡	#	+	#		
Clavulinopsis pulchra (Peck) Corner $h \approx \vee \beta \mathcal{H}$	·	+1		-				#	‡	+1				
Lycoperdon pyriforme Pers. $A x \neq J \neq + J \neq D$	‡	#	+			+1	#	#	+	+	+	+	++	
Naematoloma gracile Hongo		+	+	+1		+1	‡	丰	‡	#	‡	+	* 4 5	
Ramaria aurea (Fr.) Quél. コガネホウキタケ		+				+1	#	+1	‡	+	#			
Agaricus campestris Fr.	·	+1	+1			+1	+	‡	+	200	+1	+		
Russula virescens (Zanted.) Fr.		#	+				+1	+1	‡	#		<b>+</b>		
Marasmius maximus Hongo	+	+	‡					#	+	+	#	<b>‡</b>	-	
Hygrophorus pantoleucus Hongo	+		+				‡	+	+	<b>事</b>	+1	+1		
Auricularia polytricha (Mont.) Sacc. アラゲキクラゲ	+	+	+	+	+ + -		+	+	.+ .	+	<b>‡</b>	+1	* 6	
Lactarius deliciosus (Fr.) S.F. Gray var.   japonicus Kawam.   7 h \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	+	+	‡		-	+		+	+	+	+	+	(14.4)	
74107287		+	‡	+		+	+	+	+	+	+	+	#* (15.6)	

\* Retention time, t<sub>R</sub>(min)

# 実 験 結 果

#### 1. エルゴステロールについて

(1) シイタケからのエルゴステロールのGC分析: エルゴステロールは Fig. 2 のごとく、tR (min), 8.4 (RRT, 0.76) で、純品試薬エルゴステロール(和光純薬)も tR (min), 8.4(RRT, 0.77) であった。前報 $^{11}$ のように、試料に微量のエルゴステロールを加えて GC 分析を行うと、二つのピークは一致した。ツキョタケ、ノボリリュウ、ツチグリなどによる結果も同様であった。

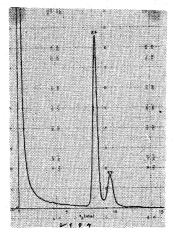


Fig. 2. Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in *Lentinus edodes*.

(2) シイタケからのエルゴステロールの GC-MS 分析: Fig. 2 のごとく tR(min), 8.4(RRT, 0.76) になったとき,質量分析を行うと,Fig. 3 (A) のマスチャートが得られた。 Fig. 3 (B) は純品試薬エルゴステロールによるマスチャートで,両者は殆んど一致した。すなわち,シイタケのエルゴステロールと推定する物質の親ピークはm/e396 で,対照の純品試薬エルゴステロール  $C_{28}H_{44}O$  分子量396 のそれと一致した。純品試薬による m/e363, 364のピークが,シイタケからの試料のものは 365, 366 にある以外は,前者のm/e68, 80, 81, 91, 93, 95, 110, 120, 131, 144, 158, 159, 172, 185, 198, 199, 212, 214, 253, 272 及び 337 など,殆んどすべて,後者のピークと一致した。また,これらの結果は,文献 $^{12}$ 記載のエルゴステロー

ルのマスチャートにほぼ一致した。ツキョタケ, ノボリリユウ, ツチグリなどによる結果も, ほぼ同様であった。

# (A) Ergosterol from Lentinus edodes

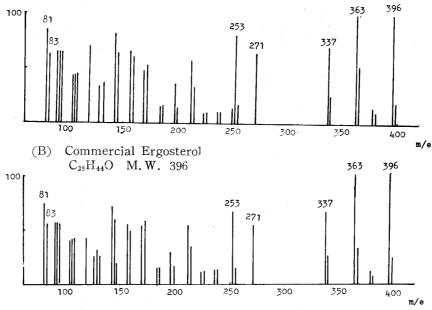


Fig. 3. Mass Spectra of the peak of  $t_R(min)$  8.5 in Fig. 2 and of the Commercial Ergosterol.

# 2. スチグマステロールについて

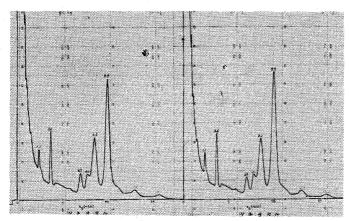


Fig. 4. (A). Gas Chromatogram of the Unsaponifiables in *Lampteromy-ces japonicus*.

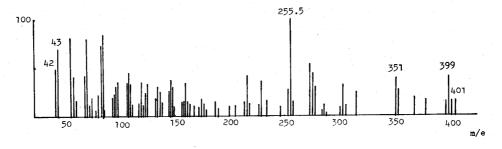
(B). In the case of adding Trace Commercial Stigmasterol in advance.

(1) ツキョタケからのスチグマステロールの GC 分析: 純品試薬スチグマステロール (和光純薬)の tR(min)は 9.9 (RRT, 0.90) であった。 Fig. 4 (A) のごとく,ツキョタケはGC分析で  $t_R(min)$ , 9.9 (RRT, 0.90) にスチグマステロールと思われるピークを示した。そこで,これと 等量の試料にスチグマステロールの純品試薬を微量加えて GC分析を行うと,Fig. 4 (B) のごとく,二つのピークは一

致した。シイタケ試料でも同様であった。

(2) シイタケからのスチグマステロールの GC-MS 分析: Fig. 2 のごとく,シイタケ試料の GC チャートが  $t_R(min)$  9.9 (RRT, 0.90) になったとき、質量分析を行うと Fig. 5 (A) の GC-MS チャートが得られた。これによると、親ピークの m/e は明確でなかったが、Fig. 5 (B) のごとく、純品試薬スチグマステロール  $C_{29}H_{48}O$  分子量412 の親ピークの m/e も明確でなかった。しかし、m/e 56、65、70、83、95、108、120、134、146、159、173、185、199、213、231、256、272、274、350、369 及び 379

#### (A) Stigmasterol from Lentinus edodes



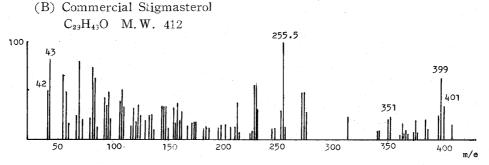


Fig. 5. Mass Spectra of the Peak of  $t_R(min)$  9.9 in Fig. 2 and of the Commercial Stigmasterol.

などのマスチャートは、シイタケからの試料も、純品試薬による結果も共に ほぼ 一致 し、また、文献120スチグマステロールのマスチャートとも、ほぼ一致した。ツキヨタケ でも同様な結果を得た。

# 3. カルシフェロール $(D_2)$ について

(1) ノボリリュウからのカルシフェロールの GC 分析:純品試薬カルシフェロール (和光純薬) の  $t_R$  (min) は 7.6 (RRT, 0.69) であった。 ノボリリユウからの試料を

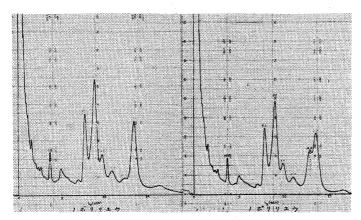


Fig. 6. (A) Gas Chromato- (B) In the case of adding gram of the Unsaponifiables in Helvella crispa.

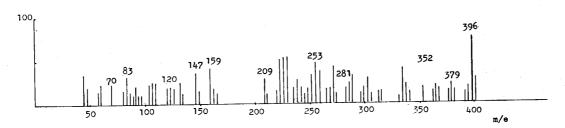
Trace Commercial Sicroaltenol in advance.

G C 分析すると、Fig. 6(A) のごとく t<sub>R</sub> (min) 7.6 にカ ルシフェロールと思われるピ ークを示した。これと等量の 試料に微量のカルシフェロー ルを加えてGC分析を行うと 二つのピークは一致した。

(2) GC-MS 分析: ノボリ リュウからの試料の t<sub>R</sub>(min) が 7.6 になったとき、質量分 析を行うと Fig. 7(A)のマス チャートが得られた。カルシ フェロール純品試薬のマスチ

ャートは Fig.7 (B) のとおりであった。Fig. 7.(A) 及び (B) を比較するに、親ピー クは共に 396 で、カルシフェロール  $C_{28}H_{44}O$  の分子量 396 に一致し、その他、m/e、 70, 83, 120, 147, 159, 209, 253, 281, 352, 363 及び 379 等は両者共に一致し、強 度比もほぼ一致した。ただ、若干、m/e 及び強度比に於て異なる点も認められた。

#### (A) Calciferol from Helvella crispa



(B) Commercial Calciferol (D<sub>2</sub>)

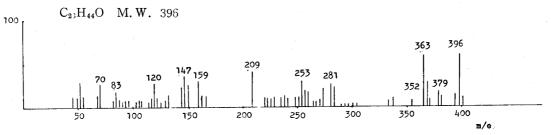
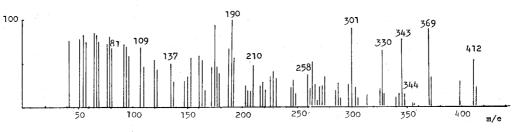


Fig. 7. Mass Spectra of the Peak of t<sub>R</sub>(min) 7.6 in Fig. 6 and of the Commercial Calcifero1.

# 4. スクワレンについて

- (1) ツキョタケからの試料のG C 分析: 純品試薬スクワレン(東京化成)の  $t_R(min)$ は 3.6 (RRT, 0.32) であった。 Fig.4 (A) のごとくツキョタケからの試料も  $t_R(min)$ , 3.6 (RRT, 0.32) にシャープなピークを生じた。ツキョタケからの試料の等量に,微量のスクワレン純品試薬を加えて GC 分析を行うと,RRT, 0.32 で二つのピークは重なった。
- (2) ツキョタケからの試料の GC-MS 分析: ツキョタケからの試料が  $t_R(min)$ , 3.6 (RRT, 0.32) になったとき質量分析を行うと、Fig. 8 (A) のマスチャートが得られた。スクワレン純品試薬によるマスチャートは Fig. 8 (B) のとおりであった。両者の親ピークの m/e は 412 で、スクワレン  $C_{80}H_{50}$  の分子量 412 に一致した。 さらに、m/e 109, 137, 190, 210, 258, 301, 330, 343, 344, 369 及び 398 等は両者共に一致し、強度比もほぼ一致した。ただ、若干 m/e 及び強度比に於て一致しないものが認められた。

# (A) Squalene from Lampteromyces japonicus



(B) Commercial Squalene  $C_{30}H_{50}$  M.W. 412

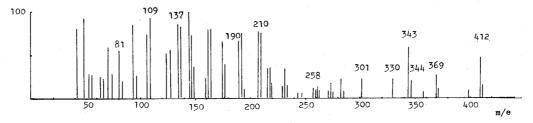


Fig. 8. Mass Spectra of the Peak of  $t_R(min)$  3.6 in Fig. 4 and of the Commercial Squalene.

#### 5. $\beta$ -シトステロールについて

 $\beta$ -シトステロール純品試薬(和光純薬)をGC 分析すると  $t_R(min)$ , 11.0 (RRT, 1.00) で,多数のキノコにも RRT, 1.00 の不ケン化物が少量ずつ存在することが認められた。

#### 6. シクロアルテノールについて

シクロアルテノール純品試薬(東京化成)をGC分析すると  $t_R(min)$ , 12.8 (RRT, 1.17) であった。Fig. 6 (A) のごとくノボリリユウの不ケン化物にも  $t_R(min)$ , 12.8 のピークが存在し、等量の試料に微量のシクロアルテノール純品試薬を加えてGC分析を行うと、二つのピークは一致した(Fig. 6(B))。なお、GC-MS分析によるマスチャートは、シクロアルテノールの異性体であるラノステロールのマスチャートにほぼ一致

Table 2. Classification of Mushrooms according to the Quality and the Quantity of their Unsaponifiables.

		Classification**									
Mushrooms	*	Ĭ	I	Ш	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Hygrophoraceae ヌメリガサ科	7		2	$\frac{4}{1}$	1	1				2	
Tricholomataceae キシメジ科	41	1	3		5	5	21 8	8	3	5	
Amanitaceae テングタケ科	11		2	$ \stackrel{5}{\sim}$ 1	2		5			1	
Agaricaceae ハラタケ科	10		2		2	1	1	:	2	2	
Coprinaceae ヒトヨタケ科	6			1			$\overline{2}$	2		1	
Bolbitiaceae オキナタケ科	2		1		1		1				
Strophariaceae モエギタケ科	-11		$\overline{2}$		2					2	
Cortinariaceae フウセンタケ科	19	1	1	82	$\overline{}_4$	1	$-\frac{5}{1}$	3	5	1	
Crepidotaceae チャヒラタケ科	1							1			
Rhodophyllaceae イッポンシメジ科	3	1		1		1					
Paxillaceae ヒダハタケ科	2				1	1					
Boletaceae イグチ科	13			1	$\frac{7}{6}$	$\overline{2}$	$-\frac{5}{2}$	1		1	
Strobilomycetaceae オニイグチ科	1				1						
Russulaceae ベニタケ科	23				$\frac{3}{3}$	2	13 3			7	
Clavariaceae ホウキタケ科	10	1	$\frac{4}{2}$	1			3			3	
Hydnaceae ハリタケ科	6			1	$\frac{3}{2}$	3					
Cantharellaceae アンズタケ科	4			1						3	
Corticiaceae コウヤクタケ科	2							1		1	

Phylacteriaceae イボタケ科	1	1	
Polyporaceae サルノコシカケ科	23	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	3
Gasteromycetes 腹菌類	5	$\overbrace{1}$ $2$	2
Heterobasidiae 異担子菌亜綱	3	2	1
Ascomycetes 子のう菌類	3	3	3

\* The number of materials for experiment.

\*\*

- The peak of  $t_R(min)$  8.5 (ergosterol) is notable and the other peaks of  $t_R(min)$  7.0, 7.6, 9.9, 11.0 and 12.8 exist less than 1%.
- I Furthermore the peak of  $t_R(min)$  3.5 increases less than 1%.
- II Furthermore the peaks of  $t_R(min)$  4.5 and 5.0 increase less than 1%.
- W Furthermore the peaks of t<sub>R</sub>(min) 2.5 and 5.6 increase less than 1%.
- V The peak of  $t_R(min)$  8.5 is notable and the other peak of  $t_R(min)$  9.9(stigmasterol) exists less than 20% and the peaks of  $t_R(min)$  3.5, 4.5, 5.0, 5.9, 7.0, 7.6, 11.0 and 12.8 exist less than 1%.
- M Furthermore the peaks of  $t_R(min)$  7.6 and the others increase less than 20% and the peaks of  $t_R(min)$  2.6 and 5.6 increase less than 1%.
- Furthermore the peaks of  $t_R(\min)$  9.9 and the others increase less than 50% in total
- The peak of  $t_R$  (min) 8.5 is notable and the peak of  $t_R$  (min) 9.1 (campesterol) is noticeable.
- IX The peaks of other than  $t_R(min)$  8.5 (ergosterol) are notable.

した。

## 7. カンペステロールについて

カンペステロール純品試薬(ガスクロ工業)をGC分析すると  $t_R(min)$ , 9.1 (RRT, 0.83) でノボリリュウなど若干のキノコに RRT, 0.83 の不ケン化物が 存在 し、微量のカンペステロール純品試薬を加えてGC分析を行うとピークは一致することが認められた。

## Ⅲ キノコの分類学上の位置とステロール組成

ステリン類がキノコにどのように存在するか、その存在の状態を9種類に分けキノコの分類学上の位置との関係を Table 2 に示した。

## 考 察

キノコの不ケン化物はGC分析によると主にRRT, 0,23, 0.32, 0.41, 0.46, 0.51, 0.54, 0.64, 0.69, 0.77, 0.83, 0.90, 1.00及び 1.17 などのピークの物質であることが認められた。GC分析及び GC-MS分析によって物質の同定を行うためには、ピークがシャープで、しかも、他のピークと離れて存在する場合に良好な結果が得られるので、このような条件に合ったキノコとしてシイタケ、ツキョタケ、ノボリリユウ及びツ

チグリなどを材料として実験を行い、次の結果を得た。

- 1. GC-MS 分析に於て、RRT、0.76 の物質のマスチャートは、エルゴステロール純品のマスチャートにほぼ一致し、然も親ピークの m/e は 396 でエルゴステロールの分子量に一致した(Fig、3)。キノコにエルゴステロールが存在することは、相当数のものについて既に認められている $^{70}$ ので、RRT、0.76 の物質はエルゴステロールである。
- 2. GC 分析に於て、キノコには RRT、0.90 の物質が少量認められることが多い。 スチグマステロール純品の RRT も 0.90 で、GC-MS 分析では、親ピークの m/e が 明確でなかったとは言え、その他の m/e 及び強度化については Fig. 5 (A) (B) のごとく、両者がほぼ一致するので、キノコに認められる RRT、0.90 の物質は恐らく、スチグマステロールであろう。
- 3. Fig. 7 のごとく GC-MS 分析を行って、カルシフェロール純品試薬とノボリリュウ不ケン化物の RRT、0.69 の物質のマスチャートを比較するに、両者の親ピークの m/e は396でカルシフェロールの分子量396に一致し、その他の m/e 及び強度比もほぼ一致した。ただ若干、m/e及び強度比が一致しないものも認められたが、これは測定条件の相違によるものと思はれるので、キノコに存在する RRT、0.69 の物質はカルシフェロール( $D_2$ )である。シイタケを天日乾燥すると、RRT、0.69 の物質の増加することが認められた。
- 4. ツキョタケの試料を GC 分析すると、RRT、0.32 にシャープなピークが認められた。スクワレン純品の RRT も 0.32 で、両者につき Fig. 8 のごとく GC-MS 分析を行うに、m/e 及び強度比共ほぼ一致した。ただ両者の m/e 及び強度比の間に 若干の相違が認められたが、これは測定条件の差によるものと思われたので、RRT、0.32の物質はスクワレンである。スクワレンはステリン形成の中間物質であることが、動物体でも植物体でも共に認められている。
- 5. キノコには RRT, 1.00 の物質が少量認められた。GC 分析で RRT の一致から  $\beta$ -シトステロールと推定したが,別の実験ではクコの葉の場合,RRT, 1.00 に顕著で, シャープなピークを認め,GC-MS 分析の結果  $\beta$ -シトステロールと決定 $^{\circ}$ したが,キノコの場合でも,RRT, 1.00 の物質は $\beta$ -シトステロールと思われる。
- 6. キノコには RRT, 1.17 の物質が少量認められた。GC-MS分析でのマスチャートはラノステロールとほぼ同様であった。しかし、ラノステロールの異性体であるシクロアルテノールは RRT, 1.17 ( $t_R(min)$ , 12.8) で殆んどラノステロールに等しく、植物体に存在し $^{140}$ , そのステリン類の代謝中間物質として推定 $^{130}$ されているので、これは恐らくシクロアルテノールであろう。
- 7. 少数のキノコには GC 分析に於て RRT, 0.83 の物質が認められた。このピークは RRT,  $0.76\sim0.77$  のエルゴステロールと常に接近しているので,GC-MS分析は困難であった。カンペステロールの RRT は0.83で,クコの葉の場合,RRT, 0.83 の物質は GC-MS 分析の結果カンペステロールであった $^{20}$ ので,キノコの場合も,RRT, 0.83の物質はカンペステロールと思われる。

前記のごとく,キノコの不ケン化物には,スクワレン,カルシフェロール  $(D_2)$ ,エルゴステロール,カンペステロール, $\beta$ -シトステロール,及びシクロアルテノール(或はラノステロール)その他のステロールが存在し,一般にはエルゴステロールがとくに

著量に存在するものが多いが、エルゴステロール以外のステロールが多いものも総数の 18%あった。ノボリリュウはエルゴステロールの殆んど認められない唯一のキノコであった。カンペステロールは比較的少数(7%)のキノコにその存在が認められた。その他、Table 1 のごとく、25種のキノコは RRT、1.29, 1.34, 1.40, 1.43, 1.46, 1.58 及び 1.97 など、保持時間の比較的長い不ケン化物を含有しており、とくに、マツシメジ、カイメンタケ、チャウロコタケ、モリハラタケ、ウスベニフチタケ及びシワカラカサタケにはこのような不ケン化物 2 種類を含有していることが認められた。

また、さらに検討すべき問題はあるが Table 2 が示すように、キノコの分類学上の位置と、そこに存在するステリンとは、質的及び量的に密接な関係のあることが認められた。すなわち、不ケン化物をその特徴から 9 種類に分類するとき、1-4はエルゴステロールが、とくに著量に存在する点で共通であり、5-7はエルゴステロールは著量に存在するが、他のステロールも多い点が共通しているので、共通しているものを、それぞれ一括すれば、例えば、ヌメリガサ科のキノコには、エルゴステロールだけが顕著に存在するものが多く、ヒトヨタケ科のキノコには、エルゴステロールも多いが、他のステロールも多い傾向があり、ベニタケ科のキノコも、同様な傾向があるものと、ステロール含量の少いものが50%位の割合で存在するなど、キノコの種類によって、それに存在するステロールが推定できるという興味ある事実が明らかとなった。

# 要 約

207種のキノコの不ケン化物を GC 分析及び GC-MS 分析で検討し、スクワレン、カルシフェロール、エルゴステロール、カンペステロール、 $\beta$ -シトステロール、シクロアルテノールその他少数の未知物質を検出した。一般にエルゴステロールはキノコの主なステロールであるが、その他のステロールが多いキノコも相当数あり、ステロール含量の比較的少いキノコも少数あった。なお、キノコに存在するステロールの種類などはキノコの種類と深い関係のあることが認められた。

終りに、キノコの鑑定につき御教示を載いた今関六也博士、前横浜国立大学教授故今井三子博士、神奈川県林業試験場技官七宮清氏、貴重な試薬を分与して載いた日本大学理工学部教授松本太郎博士、通産省高分子科学研究所技官田中芳雄博士、GC-MS分析の機会を与えられた本学環境科学研究センター並びに分析につき御援助載いた猪子正憲氏に深く感謝致します。なお本研究には食品学栄養学研究室を巣立たれた諸君の積極的な協力があったことを付言させて戴きます。

- 1. 脇田正二:農化,投稿中
- 2. 脇田正二:環境化学研究センター紀要,第3巻 P. (1977)
- 3. 宫道悦男:植物成分研究法, P.447 (1970), 広川書店
- 4. 木島正夫,柴田承二,下村孟,東丈夫:薬用植物大事典 P.162, 223, 341(1962), 広川書店
- 5. 稲垣 勲:植物化学, P.141 (1958). 医歯薬出版 K. K.
- 6. 刈米達夫:植物化学, P.155 (1969), 広川書店
- 7. 平尾子之吉:日本植物成分総覧(第3巻) P.728~788 (1956), 佐々木書店
- 8. 山川民夫,西沢一俊,寺山宏,安藤鋭郎:生化学研究法(第1巻) P.93 (1967),朝倉書店
- 9. 舟阪渡,池川信夫:最新ガスクロマトグラフィー(第1巻) P.311~314 (1970),広川書店
- 10. W.J.A. Vandenheuvel, E.C. Horning: Biochim, Biophys, Acta, 64, 416~429 (1962).
- 11. 脇田正二:農化,50,373 (1976).

- 12. E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F.W. Mclafferty: Registry of mass spectral data, Vol. 6 and 7 (1974). JOHN WILEY & SONS.
- 13. 津田恭介:ステロイド, P.150 (1972), 朝倉書店
- 14. T. Itoh, T. Tamura and T. Matsumoto: Lipids, 9, No. 3, 173 (1974).