

氏 名 (本 籍)	古 旗 賢 二 (京都府)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第 3 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 1 4 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 及 び 専 攻	連合農学研究科 生物資源科学専攻
研究指導を受けた大学	信州大学
学 位 論 文 題 目	ベニタケ科担子菌の化学分類学的研究
審 査 委 員	主査 信 州 大 学 教 授 柴 田 久 夫 副査 信 州 大 学 教 授 林 康 夫 副査 静 岡 大 学 教 授 伊 奈 和 夫 副査 信 州 大 学 教 授 茅 原 紘 副査 岐 阜 大 学 教 授 長谷川 明

論 文 の 内 容 の 要 旨

担子菌の分類は、従来形態学的及び生態学的特徴から行われている。一方担子菌の生産する二次代謝生物には多くの特徴的な物質が存在し、それら化学成分と分類との間には密接な関連があることが推察される。以上の観点から最近、いわゆる化学分類学的研究が分類学上有効な手段として取り入れられつつある。ベニタケ科担子菌(Russulaceae) 2 属のうちチチタケ属キノコ(Lactarius)の成分についてはラクタラン骨格及びグアイアン骨格を持つセスキテルペンを中心に多くの報告がなされているが、分類との関連についての知見は余り得られていない。本研究は、ベニタケ科担子菌の化学分類学的研究の一環として、化学成分についてあまり報告のないベニタケ属キノコ(Russula)を中心に幅広くベニタケ科キノコの化学成分の検索を行い、その分類と化学成分との関連について考察することを目的として行ったものである。

比較的採集しやすいキノコ 9 種 (ベニタケ属 6 種、チチタケ属 3 種) について、メタノール抽出後、その中性画分を主にクロマトグラフィーを繰り返し行うことにより、6 種のキノコから主としてラクタラン骨格を持つ 1 1 種のセスキテルペンを単離し、その構造を決定した。そのうちドクベニタケ(R. emetica)から得られた新規化合物、II は β , γ エポキシラクトンを部分構造に持つラクタランセスキテルペンであった。又、すべてのキノコから ergosterol 関連のステロールを 8 種単離し、その構造を明らかにした。そのう

ち、チチタケ (*L. volemus*) から得られた新規化合物 (II) は volemolide と命名し各種スペクトデータによりヘプタノルエルゴスタン骨格を有するステロールと推定した。又、化合物 II の誘導体を ergocalciferol から合成することにより、本化合物の立体構造を含めた構造を確認した。一方、ベニタケ科キノコ 20 種を含む多くのキノコについて HPLC 分析を行い、各種ステロールの存在を確認した。

以上の結果、キノコの成分と分類との関連で次のようなことが明らかとなった。

1) ベニタケ科キノコはこの科の特徴的成分の一つと考えられているラクタランセスキテルペンを比較的多量に含むキノコと、殆ど含まないものに分類することができる。

2) ラクタランセスキテルペンはその部分構造の特徴からフラン化合物、ラクトン化合物及びラクトール化合物の 3 つの化合物群に分けることができる。今回検索を行ったキノコに報告されているキノコのデータを加えて考察すると、フラン化合物のみを含むキノコ、フラン化合物と共にラクトン化合物を含むキノコ及び 3 つの化合物群を共に含むキノコに分類することができる。

1, 2) の結果をふまえて分類との関連を考察すると、ベニタケ属の多くはラクタランセスキテルペンを含んでいてもフラン化合物のみである。一方、チチタケ属キノコはラクタランセスキテルペンを比較的多量に含み、しかも、ラクトン化合物や、ラクトール化合物を含むキノコが多い。これらラクタラン化合物の生合成過程を考慮に入れると、チチタケ属はラクタランセスキテルペンのうちより代謝が進んだラクトンやラクトール化合物を含む点でベニタケ属と区別できる。

3) 化合物 (I) はラクトン化合物からラクトール化合物へと代謝される際の間代謝物の一つと考えられる。チチタケ属のキノコの中にはラクトンから更に新たに化合物 (I) の様なエポキシラクトン化合物を含んで代謝の進んだキノコ群が存在する可能性があり、チチタケ属内の更に詳細な分類を探る上で、化合物 I は興味深い化合物である。

4) ベニタケ科キノコ化合物各種ステロールの含有量と各ステロールの相対比を調べた結果、化合物 II を含め、ergosterol より代謝の進んだステロールの割合が比較的高いキノコがあることが判明した。特にチチタケ属の中のツチカブリ節に属するキノコは、ステロールの中でも比較的代謝が進んでいる化合物の割合が他のキノコに比べ特異的に高いことが明らかとなった。又、代謝の進んだステロールを含むキノコはラクタランセスキテルペンのうちでも代謝の進んだラクトンやラクトール化合物を同時に含むという興味深い結果が得られた。

以上、従来ベニタケ科キノコは乳液を含むか否かによりチチタケ属とベニタケ属に分類されていたが本研究の結果を踏まえて考察すれば新しい視点からの分類法が確立されることが期待される。尚、化合物 II はベニタケ科以外の数種のキノコすべてに含まれていた。このように化合物 II は ergosterol と同様、キノコに広く存在すると考えられることから、ベニタケ科だけでなくキノコの分類と化学成分との関連を探る上で興味深い化合物と考えられる。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は担子菌類の化学分類学的研究の一環としてベニタケ科キノコについて、従来の分類では不十分なところを解明することを目的として行ったものである。各種キノコに含まれる二次代謝産物（主としてテルペン類）に注目しその単離並びに同定を行った後、得られた結果をまとめてキノコの分類との関係について考察を試みている。論文は本論の第1章及び2章並びに結果及び考察から構成されてされており、その内容は以下のように要約される。

本論第1章では比較的入手しやすいベニタケ科キノコ9種についてそのメタノール抽出物に含まれるテルペノイドの単離並びに構造決定を行った。構造を決定したのはセスキテルペノイドが11種およびステロール8種の化合物である。それらの化合物のうちセスキテルペノイドの1種とステロールの1種は新規化合物であり、後述するようにキノコの分類との関連で注目すべき化合物である。

新規セスキテルペノイドの構造は各種スペクトルデータ並びに化学反応によって 7β , 13β -epoxy- 3α -methoxy- 8α -hydroxylactaran-5,13 lactone と決定された。一方新規ステロールは volemolide と命名され、その構造は各種スペクトルデータによって 1,2,3,4,5,10,19 heptanorergosta- 9α -methoxy-7,22-diene-6,9-lactone と推定された。又本化合物の立体配置も含めた構造は ergocalciferol を出発物として6段階を経て合成された誘導体との照合により更に確かめられた。

第2章ではベニタケ科キノコ20種を含む多くのキノコについてHPLC分析を行った。第1章で単離、同定したステロールのうち8種について、それらが少量のキノコサンプルからでも検出、定量が可能な方法を確認した後、各種キノコについてHPLC分析を行った。その結果キノコにの種類によって含有成分並びに含有量にかなり差異の有ることを見出した。

結果及び考察では本論第1章及び第2章で得られた結果をふまえて幾つかの興味有る考察を行っている。

- 1) ベニタケ科キノコに含まれる特徴的な化合物とされるラクタランセスキテルペノイドについて考察するとベニタケ属キノコはフラン型化合物のみを含むものが多いのに比べてチチタケ属のキノコはフランより代謝の進んだと推察されるラクトンあるいはラクトール型化合物を含むものが多いことから両属のキノコは区別できる。
- 2) 新規セスキテルペノイドはラクトンからラクトール型化合物への中間代謝産物と推察され本化合物の有無により更に詳細な分類が可能で有る。
- 3) 新規ノルステロール、Volemolide を含むステロール類の分析によりベニタケ科の中でも特にチチタケ属のより詳細な分類が可能である。
- 4) 新規ノルステロール、volemolide はベニタケ科キノコのみでなくキノコに広く存在すると推察され、キノコの分類との関連を探る上で非常に興味有る化合物と考えられる。

以上のように、本論文はベニタケ科キノコから今までに報告されたことの無いタイプの化合物、volemolide を含む2種の新規化合物の構造を明らかにするとともにそれらが分類上重要な物質である事を示唆した。またより多くのベニタケ科キノコについてセスキテルペノイドやステロール等の分析を行う事により、ベニタケ科キノコのより詳細な分類が可能である事を示唆した事は高く評価される。よって本審査委員会は、本論文が博士の学位論文として十分価値のあるものと認めた。