

氏 名 (本籍)	和 田 知 也 (愛知県)
学 位 の 種 類	博士 (農学)
学 位 記 番 号	農博甲第69号
学 位 授 与 年 月 日	平成8年3月14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	イグチ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 助教授 廣田満 副査 静岡大学 教授 坂田完三 副査 岐阜大学 教授 長谷川明 副査 信州大学 教授 茅原紘

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。イグチ科担子菌(Boletaceae)はハラタケ目に属しており日本においてはヌメリイグチ亜科を含む4亜科、13属、98種のキノコが知られている。イグチ科キノコの成分については色素成分を中心にいくつかの報告がなされているが、それら成分と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、イグチ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アミハナイグチ属キノコ (Boletinus) を中心にイグチ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。

アミハナイグチ属を中心に各地で採集したイグチ科キノコについてメタノール抽出後、その中性及び酸性画分を主にクロマトグラフィーを繰り返すことによりテルペノイド等、各種成分を単離した。単離した化合物の構造は各種スペクトルデータ及び化学反応により明らかにした。

アミハナイグチ (*B. cavipes*) については長野県内2個所で採取したキノコ (サンプルA及びB) から4種の新規化合物を含む8種の直鎖テルペノイドを単離した。尚サンプ

ルAから6種のジテルペノイド：化合物1～6をサンプルBから2種のセスキテルペノイド：化合物7、8が得られた。またウツロベニハナイグチ（*B. asiaticus*）から2種の新規プレニルフェノール、化合物9、10を単離した。尚化合物9については4-hydroxy benzaldehyde 及び geranylgeraniol を出発物質として5段階を経てその全合成を行うことによりその構造を更に確認した。またカラマツベニハナイグチ（*B. paluster*）から化合物9を単離した。一方アミハナイグチについてはHPLCを用いて各地で採集したサンプルの成分分析を行い、各サンプルに含まれる特徴成分を決定した。

本研究で明らかになったアミハナイグチ属キノコの成分と今までに報告されているイグチ科キノコの成分とを併せて、これら化学成分とイグチ科キノコの分類との関連について考察を行い、次のようないくつかの興味深い知見を得た。

1) 共にイグチ科ヌメリイグチ亜科（*Suilloideae*）に属するアミハナイグチ（*Boletinus*）属とヌメリイグチ（*Suillus*）属キノコは共通の化学成分として直鎖のテルペノイドを含むことが判明した。他のイグチ科キノコからはこのような直鎖のテルペノイドについての報告がなく、これら化合物はイグチ科ヌメリイグチ亜科の分類を位置づける上で特徴的な化合物と考えられる。

2) 日本産アミハナイグチ属キノコ3種はその含有する成分によって、更に細かく2つのグループに分類されることが示唆された。1つは farnesol(7)や 16-hydroxygeranylgeraniol(1) のような単純なセスキテルペノイドやジテルペノイドを含有するキノコ群（アミハナイグチ）であり、もう1つは Asiaticusin A(9), B(10) のようなプレニルフェノールを含有するキノコ群（ウツロベニハナイグチ及びカラマツベニハナイグチ）である。

3) アミハナイグチ（*B. cavipes*）には少なくとも2種のケモタイプ（化学成分系）が存在することが判明した。ケモタイプについては高等植物では種々報告されているが担子菌については今回初めて見出された。

本研究において、イグチ科担子菌に含まれる化学成分とその分類に関して密接な関連のあることが見出された。今後、イグチ科のみならず他の担子菌についても化学成分を指標のその分類との関連を検討できることが期待される。

審 査 結 果 の 要 旨

平成8年2月7日、信州大学農学部24番教室において、上記6名を含む関連教官、学生多数の出席のもとに公開発表会が行われた。その後最終試験を兼ねた質疑応答が行われ、直ちに審査委員会を開いて可否案の検討がなされた。なお、審査委員は予め各自に配布された論文を発表会に先立って閲覧した。

本論文は担子菌類の化学分類学的研究の一環としてイグチ科キノコについて、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5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及びジテルペノイド並びにこれらを部分構造として有するフェノール化合物10種（化合物1～10）である。それらの化合物のうちセスキテルペノイドの1種とジテルペノイドの3種、並びにフェノール化合物2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。

そのうち新規フェノール化合物は Asiaticusin A 及び B と命名しその構造はそれぞれ各種スペクトルデータ並びに化学反応によって p-hydroxy benzoic acid の3位に geranylgeraniol が置換し、さらにその末端位がカルボキシル基である化合物及びその幾何異性体と決定した。なお、Asiaticusin A については p-hydroxy benzaldehyde 及び geranylgeraniol を出発物質として5段階を経て全合成を達成し、その構造をさらに確かめた。

第2章ではアミハナイグチ属キノコ3種のうちアミハナイグチ (*Boletinus cavipes*) について HPLC による分析を行った。第1章で単離、同定した各種化合物のうち2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が可能な方法を確認した後、各地産キノコについて HPLC 分析を行った。その結果アミハナイグチにはセスキテルペノイド又はジテルペノイドをそれぞれ特徴成分とする2つの化学成分系（ケモタイプ）の存在する事を明らかにした。

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) イグチ科アミハナイグチ属 (*Boletinus*) キノコに含まれる特徴的な化合物は直鎖のセスキテルペノイドまたはジテルペノイド、並びにそれらを部分構造としてもつプレニルフェノール類である。これらに類縁の化合物はイグチ科ヌメリイグチ属 (*Suillus*) キノコからも単離されており両属単子菌の近縁関係が化学成分からも明らかにされた。
- 2) 日本産アミハナイグチ3種は更に直鎖のテルペノイドをその特徴成分として有するアミハナイグチ (*B. cavipes*) とフェノール化合物を特徴成分とするウツロベニハナイグチ (*B. asiaticus*) 及びカラマツベニハナイグチ (*B. paluster*) の2つのグループに分類できる可能性のある事を見出した。
- 3) アミハナイグチには少なくとも2種のケモタイプ（化学成分系）の存在することが明らかとなった。1つはジテルペノイド成分系であり2つめはセスキテルペノイド成分系である。

以上、本論文は HPLC 分析等について十分な検討が行われていない点も指摘される

がイグチ科キノコから10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。またより多くのイグチ科キノコについてHPLC分析を行う事により、イグチ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全員一致で認めた。