

食用キノコのスフィンゴ脂質
—— I. エリンギ, *Pleurotus eryngii* の
遊離セラミドおよびセレブロシド ——

糸 乗 前^{1*}・卯 田 昌 代¹・山 脇 沙 帆¹
青 木 一 弘²・杉 田 陸 海¹

Studies on Sphingolipids of Edible Fungi

—— I. Characterization of Free Ceramides
and Cerebrosides in *Pleurotus eryngii* ——

Saki ITONORI^{1*}, Akiyo UDA¹, Saho YAMAWAKI¹
Kazuhiro AOKI² and Mutsumi SUGITA¹

Abstract

Free ceramides (Cer-1 and Cer-2) and cerebrosides (glucocerebrosides, CMH-1 and CMH-2) were isolated from the Eringi mushroom, *Pleurotus eryngii* by successive column chromatography on ion exchange Sephadex (QAE-Sephadex), magnesium silicate (Florisil) and silicic acid (Iatrobeads). By gas-liquid chromatography (GC), gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS) and matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS), their structures were characterized as; Cer-1 : *N*-palmitoyl- (16.7%), *N*-stearoyl- (14.0%), *N*-behenoyl- (19.2%) and *N*-lignoceroyl-phytosphingosines (27.7%); Cer-2 : *N*-2'-hydroxybehenoyl- (22.6%) and *N*-2'-hydroxylignoceroyl-phytosphingosines (60.5%); CMH-1 : 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypentadecanoyl- (13.8%) and 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypalmitoyl-nonadecaspingadienines (71.2%); and CMH-2 : 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypentadecanoyl- (15.3%) and 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypalmitoyl-phytosphingosines (84.7%).

Keywords: Fungal sphingolipid, Free ceramide, Cerebroside, Edible fungi (*Pleurotus eryngii*)

本研究の一部は第42回日本油化学会年会(平成15年9月18-19日, 名古屋)で発表。

¹ 滋賀大学教育学部化学教室 (Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Education, Shiga University, 2-5-1 Hiratsu, Otsu, Shiga 520-0862)

² 京都大学大学院生命科学研究科 (Division of Integrated Life Science, Graduate School of Biostudies, Kyoto University)

* 連絡者: 糸乗前 (Corresponding author: Saki Itonori, E-mail: itonori@sue.shiga-u.ac.jp)
(2003年10月3日受理)

1. 結 言

菌類 (fungi) は、主として吸収型の従属栄養を行う真核生物の一群で、ツボカビ門、接合菌門、子囊菌門および担子菌門の4大系統群に分類されるカビ・キノコ・酵母類の総称であり¹⁾、これらには、スフィンゴ脂質として遊離セラミド、セレブロシドおよび高分子性リン糖脂質の存在することが知られている²⁾。キノコ類の遊離セラミドおよびセレブロシドについては、それらの化学組成が調べられているが³⁻⁵⁾、大西らの精力的な研究により、それぞれの代表的な分子種が、*N*-2'-ヒドロキシリグノセロイル-4-ヒドロキシスフィンガニンおよび1-*O*-グルコシル-*N*-2'-ヒドロキシパルミトイル-9-メチルトランス-4, トランス-8-スフィンガジエンインであることが特徴付けられている⁶⁻⁸⁾。

本論文では、食用キノコの1種であるエリンギ (*Pleurotus eryngii*) の中性スフィンゴ脂質画分を精査して、単離に成功したそれぞれ2種類のセラミドおよびセレブロシドの化学構造について述べる。

2. 実 験

2.1 エリンギよりセラミドおよびセレブロシド画分の調製

実験材料として用いたエリンギ (*P. eryngii*) は、食用としての市販品(ホクト社製)で、石突き部を除去したものである (Fig. 1)。細断したエリンギ (約2 kg, 湿重量) に1 Lの水を加えてホモジナイズした後、凍結乾燥し、乾燥重量にして約200 gを得た。このものを3 Lのクロロホルム-メタノール (2:1および1:1, 以下、容比を示す) でそれぞれ2回抽出を行った後、全ての抽出液を合して溶媒を減圧留去した (粗脂質画分, 収量: 約34 g)。次いで、得られた粗脂質画分の半量 (約17 g) を用いて、QAE-セファデックス陰イオン交換カラムクロマトグラフィー (OH⁻型, 4 × 30 cm) に処した。カラムからの溶出溶媒として、それぞれカラム容積の3倍容のクロロホルム-メタノール



Fig. 1 Fungus, *Pleurotus eryngii* used for the present study.

ー水 (30:60:8) および1 M 酢酸アンモニウム (メタノール溶液) を用いた¹⁰⁾。このクロマトグラフィーで前者の溶媒によって溶出された担体への非吸着性の画分 (中性の脂質画分, 収量: 約11.8 g) をアセチル化し、フロリシカラムクロマトグラフィー (2 × 50 cm) で分画を行った¹¹⁾。カラムからの溶出には、それぞれカラム容積の3倍容の ①:ヘキサン-ジクロロエタン (1:4), ②:ジクロロエタン, ③:ジクロロエタン-アセトン (1:1), ④:ジクロロエタン-メタノール (9:1), ⑤:ジクロロエタン-メタノール (1:1) および ⑥:クロロホルム-メタノール-水 (2:8:1) を順次用いた。それぞれの溶出画分の溶媒を留去後、脱アセチル化してセラミドおよびセレブロシドの存否を薄層クロマトグラフィー (TLC, 後述) で検したところ、セラミドは①のヘキサン-ジクロロエタン (1:4) 溶出画分に、一方、セレブロシドは③のジクロロエタン-アセトン (1:1) 溶出画分に存在することが認められた。各溶出画分のおおよその収量は ①, 5.8 g; ②, 3 mg; ③, 170 mg; ④, 10 mg; ⑤, 20 mg; および⑥, 590 mg であった。

2.2 セラミドおよびセレブロシドの分画

フロリシカラムクロマトグラフィーによる分画で得た5.8 gのセラミド画分 (①ヘキサン

ージクロロエタン (1:4) 溶出画分) に 300 mL の冷ヘキサンを加えて洗浄を行った (冷却遠心分離で可溶部を除去した)。得られた沈殿部 (0.87 g) をイアトロビーズ (6 RS-8060) カラムクロマトグラフィー (2 × 60 cm) によって ①: クロロホルム (200 mL) ~ クロロホルム-メタノール (90:10, 210 mL) の濃度勾配溶出, 次いで ②: クロロホルム-メタノール-水 (80:20:1, 200 mL) の溶出で分画した。カラムからの溶出液は 3 mL ずつ分取して, 薄層クロマトグラフィーでセラミドの存否を検した。一方, フロリシルカラムクロマトグラフィーによる分画で得た 170 mg のセレブロシド画分は前述のイアトロビーズカラムクロマトグラフィー (1 × 45 cm) によってそれぞれ 100 mL の ①: クロロホルム, ②: クロロホルム-メタノール (98:2), ③: (95:5), ④: (90:10), ⑤: (80:20) および ⑥: (70:30) の段階的溶出法で分画した。それぞれの溶出画分におけるセレブロシドの存否は薄層クロマトグラフィーで検した。

2.3 薄層クロマトグラフィー (TLC)

TLC プレートは, E. Merck 社製の Silica gel 60 を用いた。セラミドの分析用には, 展開溶媒: クロロホルム-メタノール (90:10 および 95:5); 検出試薬: 50% 硫酸水溶液を, セレブロシドの分析用には, 展開溶媒: クロロホルム-メタノール-水 (85:15:1); 検出試薬: オルシノール-硫酸溶液を用いた。

2.4 ガスクロマトグラフィー (GC) および ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS)

脂肪酸組成はメチルエステル, 長鎖塩基組成は TMS-誘導体¹²⁾, 糖組成はメチルグリコシド TMS-誘導体としてそれぞれ分析した。GC 分析には Shimadzu GC-18 A を使用した。分析カラムは 0.22 mm × 25 m の無極性 5% フェニルメチルシリコン化学結合型 (0.25 μm 膜厚) シリカキャピラリー (Shimadzu HiCap-CBP 5) を用いた。分析温度は, 脂肪酸メチルエステル分析: 170°C → 230°C (4°C/min), 長鎖塩基の TMS-誘導体分析: 210°C → 230°C (2°C/

min), メチルグリコシドの TMS-誘導体分析: 140°C → 230°C (2°C/min) に設定した。GC-MS 分析は Shimadzu GCMS-QP 5050 ガスクロマトグラフィー質量分析計により, 次の条件下で分析した。分析カラム: Shimadzu HiCap-CBP 5; カラム温度: 80°C (2 min) → 160°C (20°C/min) → 260°C (6°C/min) に設定; インターフェース温度: 250°C; 試料注入口温度: 240°C; ヘリウム圧力: 100 kPa; スプリットレス時間: 3.5 min; イオン化電圧: 70 eV (EI), 100 eV (CI); イオン化電流: 60 μA (EI), 200 μA (CI); 反応ガス (CI): イソブタン。

2.5 赤外線吸収スペクトル分析 (IR)

臭化カリウム錠剤法により, Shimadzu IR-400 赤外分光光度計を用いて測定した。

2.6 マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS)

1 μL のクロロホルム-メタノール (2:1) に溶解した 100 pmol 程度の試料をサンプルスライド上に添加し, 室温で分析装置付属の乾燥室で乾固させた後, 乾固物上にマトリックスとして 1 μL の 7-amino-4-methylcoumarin 溶液 (Coumarin 120, 50% エタノール水溶液で 10 mg/mL の濃度とし, 使用時まで 4°C で暗所保存) を加え, 再度, 乾固したものを分析に処した。分析装置は Shimadzu/KRATOS KOMPACT MALDI I を, データ処理および装置のコントロールには Sun Microsystems 社の SPARC station を, スペクトルの解析には KOMPACT (UNIX software) を用いた。イオン源として窒素レーザー (レーザー光波長, 337 nm; 3-nanosecond-wide pulses/sec) を使用し, positive ion linear mode 測定を行った。質量校正はキンバエ幼虫の糖脂質によった¹³⁾。

3. 結果および考察

3.1 エリンギの遊離セラミドおよびセレブロシドの精製

冷ヘキサン処理セラミド画分 (0.87 g) のイアトロビーズカラムクロマトグラフィーの溶出プロフィールから TLC 上で移動度の異なる 2 種類のセラミド (Cer-1 および Cer-2) の存在することが観察できた (Fig. 2)。Cer-1 および Cer-2 をそれぞれ溶出画分より回収して、TLC で検したところ、Cer-2 はこの時点ではほぼ単一なものとして得られていたが、Cer-1 には他の物質の混在していることが判明した。その為、Cer-1 画分の最終的な精製を再イアトロビーズカラムクロマトグラフィー (1 × 45 cm, 溶出溶媒: クロロホルム-メタノール, 98:2) で行った。収量: Cer-1, 20 mg; Cer-2, 175 mg (Fig. 3)。

今回、セラミドの分画に用いた手順の中で特筆すべきことは、『フロリシルカラムクロマトグラフィー分画で得たセラミド画分の冷ヘキサンによる、いわゆる溶媒分画である』。即ち、本セラミド画分 (5.8 g) における極めて多量の狭雑物 (4.93 g) を、セラミドを損失すること無く、冷ヘキサンの可溶部へと移行させることができたことである。

一方、セレブロシドについては、イアトロ

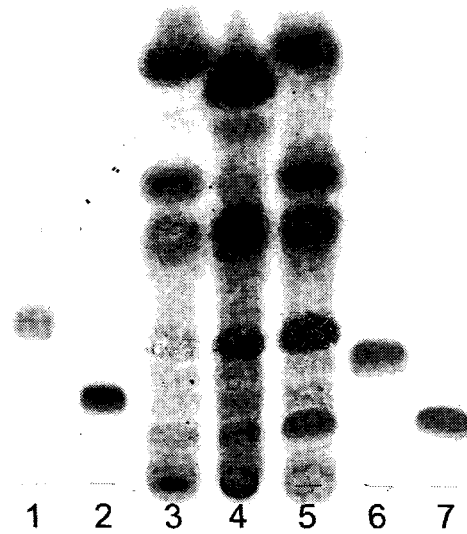


Fig. 3 Thin Layer Chromatogram of Ceramides from the Fungus, *P. eryngii*.

1, authentic ceramide with non-hydroxy fatty acid from the bovine brain; 2, authentic ceramide with hydroxy fatty acid from the bovine brain; 3, neutral lipid fraction eluted by neutral solvent, chloroform-methanol-water (30:60:8, v/v) from QAE-Sephadex column chromatography; 4, ceramide fraction obtained by Florisil column chromatography; 5, ceramide fraction treated with n-hexane (insoluble fraction); 6, isolated Cer-1; 7, isolated Cer-2. The plate was developed with chloroform-methanol, 95:5 (v/v). Spots were visualized with 50% H₂SO₄ solution.

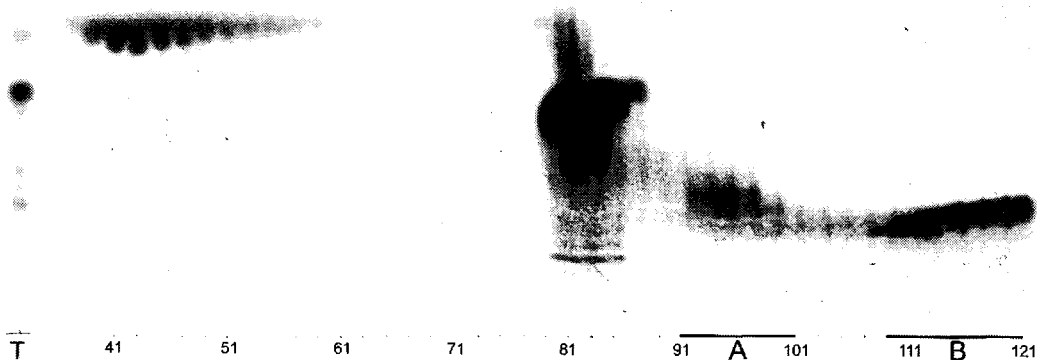


Fig. 2 Elution Profile of Ceramides from Iatrobeads Column Chromatography.

The column was treated with a linear gradient elution system comprising chloroform to chloroform-methanol, 90:10 (v/v) and then with chloroform-methanol-water, 80:20:1. 3-mL Fractions were collected and analyzed by TLC (chloroform-methanol, 90:10). The components were detected with 50% H₂SO₄ solution. Fraction Nos. 91 to 101 were combined to obtain compound A (Cer-1) and Fr. Nos. 109 to over 121 as B (Cer-2). T, a ceramide fraction obtained by QAE-Sephadex column chromatography following the n-hexane treatment.

ビーズカラムクロマトグラフィー分画でクロロホルム-メタノール, 90:10 および 80:20 溶出画分に, 少なくとも 2 種類のセラブロシドの存在することが観察できたことより, それぞれの単離を試みた。即ち, それらの溶出画分 (約 10 mg) を再イアトロビーズカラムクロマトグラフィー (1 × 60 cm) によって, クロロホルム-メタノール-水 (95:5:0.1, 200 mL ~ 85:15:1, 210 mL) の濃度勾配溶出法で分画した。単離した 2 種類のセラブロシドを TLC 上での移動度の差より, それぞれ CMH-1 (収量: 2.3 mg) および CMH-2 (1.3 mg) と仮称した (Fig. 4)。CMH-2 については, プロパノールを展開溶媒に用いた TLC でさらに 3 種類のスポットに分離することが観察されたが, これ以上の精製は極めて困難であると判断した。従って, CMH-2 に関しては, この時点の精製

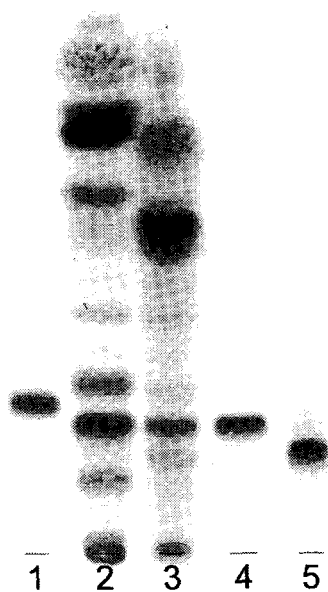


Fig. 4 Thin Layer Chromatogram of Cerebrosides from the Fungus, *P. eryngii*. 1, authentic cerebroside from the fresh-water bivalve, *Hyriopsis schlegelii*; 2, neutral lipid fraction eluted by neutral solvent, chloroform-methanol-water (30:60:8, v/v) from QAE-Sephadex column chromatography; 3, cerebroside fraction obtained by Florisil column chromatography; 4, isolated CMH-1; 5, isolated CMH-2. The plate was developed with chloroform-methanol-water, 85:15:1 (v/v). Spots were visualized with orcinol- H_2SO_4 reagent.

度のものについて分析を行った結果であることを付記する。

単離したセラミドおよびセラブロシドの IR スペクトルを Fig. 5 に示したが, 両者とも 1,650 および 1,550 cm^{-1} にアミド結合 I, II に由来するスフィンゴ型脂質に特徴的な吸収が認められた。また, セラブロシドでは 1,050 cm^{-1} 付近に糖残基の -OH 基に起因する強い吸収も観察された。

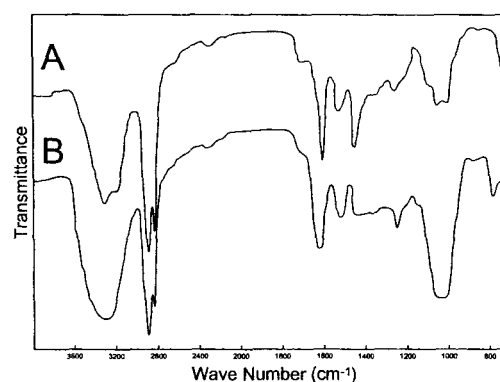


Fig. 5 Infrared Spectra of Ceramide and Cerebroside. A, ceramide: Cer-1; B, cerebroside: CMH-2.

3. 2 遊離セラミドの構成成分

セラミドの構成成分である脂肪酸および長鎖塩基ともにそれらの同定は GC と GC-MS 分析によった。それらの結果を Table 1 に示したが, 脂肪酸組成は Cer-1 が非ヒドロキシ酸を, Cer-2 が 2-ヒドロキシ酸を成分としており, それぞれの主要な脂肪酸は, Cer-1 がパルミチン酸 (16.7%), ベヘン酸 (19.2%) およびリグノセリン酸 (27.7%) で, Cer-2 が 2-ヒドロキシベヘン酸 (22.6%) および 2-ヒドロキシリグノセリン酸 (60.5%) であった。一方, 長鎖塩基組成としては, Cer-1 および Cer-2 ともに t18:0 (フィトスフィンゴシン) のみが検出された。このように, 両セラミドにおいて長鎖塩基成分が同じであることから, TLC 上での Cer-1 および Cer-2 の移動度の差異は, 脂肪酸組成, 即ち, 非ヒドロキシ酸とヒドロキシ酸の違いに起因していることが判明した。今までにも, キノコの遊離セラミドの構成成分につい

Table 1 Fatty Acid Compositions of Ceramides

Cer-1		Cer-2	
14:0	4.5	h 16:0	0.9
15:0	3.3	h 18:0	3.3
16:0	16.7	h 20:0	1.6
17:0	tr	h 21:0	tr
18:0	14.0	h 22:0	22.6
18:1	1.4	h 23:0	7.9
18:2	1.6	h 23:1	tr
20:0	2.9	h 24:0	60.5
21:0	1.1	h 24:1	3.2
22:0	19.2		
23:0	4.7		
23:1	tr		
24:0	27.7		
24:1	1.1		
25:0	1.8		

h, 2-hydroxy; tr, trace.

て報告されているが^{3,4,7)}, 浅輪と沢田のマスタケ (*Laetiporus sulphureus* var. *miniatus*)⁴⁾ や大西らのマイタケ (*Glifola frondosa*)⁷⁾ の報告に見られるように, 脂肪酸成分は全てヒドロキシ酸で占められている。また, Weiss & Stiller のツクリタケ (*Agaricus bisporus*), ベニテングタケ (*Amanita muscaria*), ガンタケ (*Amanita rubescens*)³⁾ の報告からは, 非ヒドロキシ酸を成分とするセラミドの存在も予想できるが, 著者らのように構成成分の差, 特に, 非ヒドロキシ酸を成分とするセラミドとヒドロキシ酸を成分とするセラミドの2種類をそれぞれ完全に単離したのは, これが初めてである。

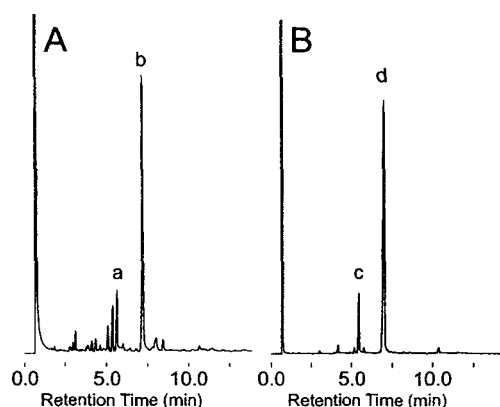


Fig. 6 Gas Chromatograms of Fatty Acid Compositions in Cerebrosides.

A, CMH-1; B, CMH-2.

a and c, 2-hydroxypentadecanoic acid; b and d, 2-hydroxypalmitic acid.

3.3 セレブロシドの構成成分

展開溶媒, クロロホルム-メタノール-水 (85:15:1) の TLC 上で移動度を異にする2種類のセレブロシド, CMH-1 および CMH-2 の構成糖はメチルグリコシド TMS-誘導体として GC 分析した結果, いずれもグルコースのみを検出したことから, 両者ともグルコセレブロシドであった。脂肪酸と長鎖塩基組成の分析結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示した。脂肪酸組成は, 両者とも 2-ヒドロキシパルミチン酸および 2-ヒドロキシペンタデカン酸が主成分であることが観察できた。また, CMH-1 における 2-ヒドロキシペンタデカン酸の近傍に幾つかのピークが認められるが, これらは GC-MS 分析の結果より, 今のところいずれも 2-ヒドロキシ酸の分枝型や不飽和型と考えている。既報の Kawai & Ikeda のスエヒロタケ (*Schizophyllum commune*)⁵⁾ や大西らのマイタケ (*G. frondosa*)^{6,7)} からのセレブロシド (グルコセレブロシド) についても, それらの脂肪酸組成は全て 2-ヒドロキシ酸であり, 特に詳細に調べられているマイタケでは, 2-ヒドロキシパルミチン酸 (80.0%), 2-ヒドロキシステアリン酸 (12.2%) および 2-ヒドロキシリグノセリン酸 (3.2%) から構成されている。これらの事実から, キノコ類のセレブロシドの主な構成脂肪酸は 2-ヒドロキシパルミチン酸であると結論付けることができるであろう。ま

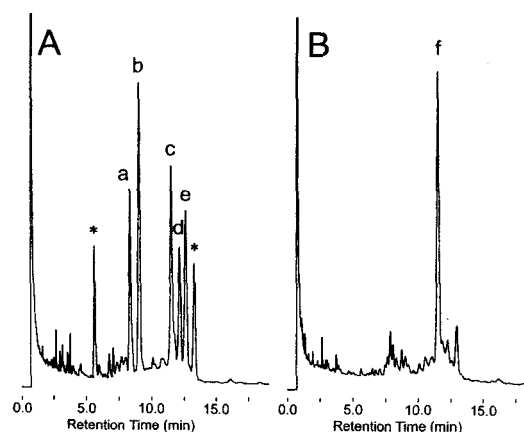


Fig. 7 Gas Chromatograms of Sphingoid Compositions in Cerebrosides.

A, CMH-1; B, CMH-2. a, d 19:2 (branched); b, d 19:2; c and f, t 18:0; d and e, unidentified; *, not sphingoids.

た、このような脂肪酸組成の結果より、CMH-1 および CMH-2 の TLC 上での移動度の差異は、長鎖塩基組成に起因していることも推測できた。CMH-1 および CMH-2 の長鎖塩基組成分析のガスクロマトグラムは、CMH-1 (Fig. 7-A) では7本のピークを、CMH-2 (Fig. 7-B) では1本のピークを示した。また、これらについてGC-MS分析を行ったところ、Fig. 7-Aで*印を付した2本のピークはGC-MSの検出器 (total ion monitor) で検出されなかったことから分析対象外物質と判断した。従って、CMH-1からの5本 (Fig. 7-A: a, b, c, d, e) とCMH-2からの1本 (Fig. 7-B: f) のピークについて、それぞれのマススペクトルを得るとともに、 m/z 132 (長鎖塩基に共通するフラグメントイオン) および m/z 204 (トリヒドロキシ塩基に特有のフラグメントイオン) によるマスフラグメントグラフィーを行った。その結果、6本のピーク (a, b, c, d, e, f) の全てに強度の大きい m/z 132 フラグメントイオンが存在していることから、全て長鎖塩基であることが判明した。さらに、cおよびfについては m/z 204 のフラグメントイオンの存在も併せて確認することができた。それぞれのマススペクトルの解析結果から、aおよびbはd19:2塩基 (炭素数19, 不飽和結合数2のジヒドロキシ塩基) で、おそらくaは分枝型であろうと考えられる。特に、この分枝型のd19:2塩基に関しては、Kawaiら⁵⁾や大西ら⁶⁻⁸⁾がキノコ類のセレブロシドの主要な塩基として同定している9-メチルトランス-4, トランス-8-スフィンガジエンと同一のものであると推測している。また、cおよびfはt18:0 (炭素数18のトリヒドロキシ塩基, フィトスフィンゴシン) であると決定した。しかしながら、dおよびeについては強度の大きい m/z 132 の存在が認められ、長鎖塩基成分であると考えられるものの、現在のところそれらの同定には至っていない。Fig. 8にCMH-1およびCMH-2のMALDI-TOF MSスペクトルを示したが、それぞれのスペクトルに見られる主たるピークの質量数は、CMH-1 (Fig. 8-A) が $[M+H]^+ = m/z$ 728, 714, CMH-2 (Fig. 8-B) が $[M+H]^+ = m/z$ 744, 730であった。これらのスペ

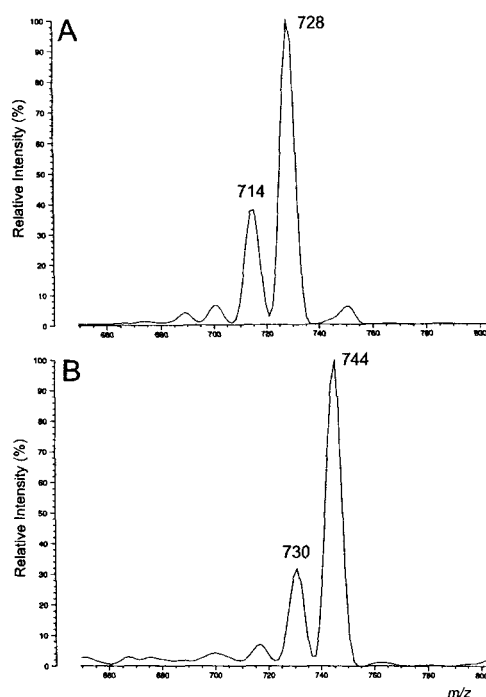


Fig. 8 Positive-Ion Mode MALDI-TOF MS Spectra of Cerebrosides. A, CMH-1; B, CMH-2. $[M+H]^+$ ion at m/z 728, 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypalmitoyl-nonadecasphingadienine (727 + 1); $[M+H]^+$ ion at m/z 714, 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypentadecanoyl-nonadecasphingadienine (713 + 1); $[M+H]^+$ ion at m/z 730, 1-*O*-glucosyl-*N*-2'-hydroxypalmitoyl-octadecasphinganine (phytosphingosine) (732 + 1); $[M+H]^+$ ion at m/z 744, unidentified.

クトルの与える質量値を、それぞれのセレブロシドの化学分析データより算出した質量値 (構成糖+主要脂肪酸+主要長鎖塩基-2 H₂Oより計算した値)と比較したところ、CMH-1 (Fig. 8-A)に見られる $[M+H]^+ = m/z$ 728と714は、それぞれ728 = 糖, グルコース (180) + 脂肪酸, h16:0 (272) + 長鎖塩基, d19:2 (311) - 2 H₂O (36) + H (1) および714 = 糖, グルコース (180) + 脂肪酸, h15:0 (258) + 長鎖塩基, d19:2 (311) - 2 H₂O (36) + H (1) に完全に一致した。しかし、CMH-2 (Fig. 8-B)の $[M+H]^+ = m/z$ 744と730については、それぞれ、糖, グルコース (180) + 脂肪酸, h16:0 (272) + 長鎖塩基, t19:0 (331) - 2 H₂O (36) + H (1) = 748 および糖, グルコース (180) + 脂肪酸, h16:0 (272) + 長鎖塩基,

t18:0 (317) - 2 H₂O (36) + H (1) = 734 とする値が、測定精度 (質量誤差範囲) を考慮した時に最も近似していた。m/z 730 については、730 = 734 と考えることは極めて妥当であると判断できるが、m/z 744 については、長鎖塩基を t19:0 (331) とした時に計算上で 748 が算出されるのであって、このような長鎖塩基は、著者らの今までの分析からは検出していない。また、前述したが、CMH-2 はプロパノールを展開剤に用いた TLC でさらに 3 種類のスポットに分離することが観察されていることから、この m/z 744 に相当する物質はそれらに由来するものかも知れない。今後、CMH-2 の更なる精製が求められる。

3. 4 高分子性リン糖脂質の存在

キノコ類のスフィンゴ脂質には、遊離セラミドおよびセレブロシドの他に高分子性リン糖脂質の存在することが知られている。著者らも、ブナシメジ (*Hypsizygus marmoreus*) の酸性糖脂質画分を調べて、高分子性リン糖脂質が存在することを報告している¹⁴⁾。今回は、エリンギに含まれる極性の小さい中性の脂質である遊離セラミドおよびセレブロシドに焦点を絞って、それらの抽出、単離、精製を進めてきたので、高分子性リン糖脂質の回収は極めて少ないと思



Fig. 9 Thin Layer Chromatogram of Phosphoglycolipids from the Fungi. 1, phosphoglycolipid fraction from *H. marmoreus* (bunashimeji); 2, phosphoglycolipid fraction from *P. eryngii*. The plate was developed with chloroform-methanol-water, 60:40:10 (v/v). Spots were visualized with orcinol-H₂SO₄ reagent.

われるが、QAE-セファデックス陰イオン交換カラムクロマトグラフィーでの吸着画分について TLC での検索を試みた。ブナシメジの酸性糖脂質画分を比較のために対照として用いて展開したところ、エリンギにもブナシメジの高分子性リン糖脂質に類似した移動度を示すリン糖脂質の存在することが確認できた (Fig. 9)。

本研究は、財団法人北海道科学技術総合振興センター受託研究費 (平成 15 年度「食用茸類の未利用部を用いた機能性食品素材等の生産技術開発における有用成分の構造解析と生理活性の評価」) および文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 15570097, 若手研究 (B) 14780472) によって行った。

文 献

- 1) 岩波生物学辞典 (第 4 版) (1996), pp. 339, 679, 1560 - 1574, 岩波書店.
- 2) J.D. Weete (1974) *Fungal Lipid Biochemistry*, Chapter 9. Sphingolipids, pp. 267 - 286, Plenum Press, New York and London.
- 3) B. Weiss, R.L. Stiller (1972) *Biochemistry*, **11**, 4552 - 4557.
- 4) 浅輪和孝, 沢田満喜 (1979) 木材学会誌, **25**, 749 - 752.
- 5) G. Kawai, Y. Ikeda (1983) *Biochim. Biophys. Acta*, **754**, 243 - 248.
- 6) 大西正男, 川瀬誠一, 伊藤精亮, 藤野安彦 (1984) 農芸化学会講演要旨集, p. 340.
- 7) 大西正男, 川瀬誠一, 伊藤精亮, 藤野安彦 (1984) 脂質生化学研究会要旨集, **26**, 112 - 115.
- 8) M. Ohnishi, S. Kawase, Y. Kondo, Y. Fujino, & S. Ito (1996) *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **45**, 51 - 56.
- 9) N. Takakuwa, M. Tanji, A. Ohmura, M. Kinoshita, & M. Ohnishi (2000) JOCS/AOCS World Congress 2000 (Kyoto), p. 241.
- 10) K. Aoki, S. Sugiyama, J.T. Dulaney, S. Itonori, M. Sugita (2002) *J. Oleo Sci.*, **51**, 463 - 472.
- 11) T. Saito, S. Hakomori (1971) *J. Lipid Res.*, **12**, 257 - 259.
- 12) R.C. Gaver, C.C. Sweeley (1965) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 294 - 298.
- 13) 青木一弘, 濱名秀樹, 山岡秀信, 杉田陸海 (1998) 滋賀大学教育学部紀要 自然科学, **48**, 11 - 17.
- 14) 山脇沙帆, 青木一弘, 糸乗 前, 羽田紀康, 竹田忠紘, 杉田陸海 (2002) 油化学会年会講演要旨集, p. 190.