

月夜茸の毒成分について

児 玉 栄 一 郎

はじめに

月夜茸 *Armillaria Japonica*, *Kawamura* (I mai) は毒茸である。これが本邦ではツキヨダケと呼ばれる他、地方によつては、「光ごけ」、「くまびら」、「わたり」、「どくかたわ」などの呼称があり、酸素の存在において発光する特性がある。

普通この茸は夏秋の頃、ブナ、イヌブナ、サクラなどの枯木、腐木に重なりあうように夥しく発生するが、ときにムキダケ、ヒラタケ、シイタケなどと間違われて食中毒を起すのであるが、後者は暗処においてツキヨダケのように青白い冷光を発しないのである。(1)(2)

本菌による中毒症状⁽³⁾は食後1時間ばかりで嘔気、嘔吐、腹痛、下痢などをおこし、重症例では稀れに昏睡を来すこともある。しかし健康人の中毒ならば死に至ることは稀れである。

毒茸の毒素として従来フアリン、ムスカリン、コリン、ノイリン、アガリチン、トリメチルアミン、ヘルペラ酸の他に菌アルブミン、トキシアルブミン、ピルツトキシン、蠅毒、刺激性油脂などが挙げられている。しかし一方タマゴテングダケ *Amanita Phalloides* には毒素ならびに溶血素の含まれていることが古くから知られており、これについて今世紀の初め頃から W. W. Ford and E. Rockwood の研究があり、1932年には H. A. Raab, 1934年には S. Renz の業績が現われた。しかし研究に精細を増すに到つたのは第二次世界大戦以後である。すなわち終戦前の F. Lynen u. U. Wieland (1937) らの Phalloidin, H. Wieland, R. Hallermayer u. W. Zilg (1941) らの、

Phalloidin 並びに Amanitin, また A. Beauvilliaian (1943) らの仕事が, T. Wieland, L. Wirth, E. Firsher らの研究となつて行つたのである。そして L-Amanitin の他に β -Amanitin が結晶状に分離されたのが1949年のことである。⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾

以上の研究は主として猛毒のある *Amanita Phalloides* シロタマゴテングダケについてであるが、月夜茸毒素についての研究はあまり見当らない。猪子氏はコリン (ethanolamine) の他に極めて不安定な配糖体 (安易に分解してブドウ糖と、その他となる) を想定されているが、西川義方氏⁽¹⁾はその臨床症状の差を述べている。ともかく私は多量の月夜茸を入手できたことから毒素の解明を企てた。

実験方法

1967年秋10月9日、月夜茸2Kgを細切して1ℓのメタノールに漬け、室温で7日間 extraction を行つた。次にこれを布帛、更に濾紙で濾過し、濾液を重蒸煎上で濃縮して約200mlとし、次に分液漏斗に移し、エチルエーテルを加え、脱脂したものを検体とした。

なお月夜茸は最初暗室において菌褶の発光性を確めたもののみで、従つて発光性を有たない他種菌並びに発光性を失つた古いものは除かれた。濃縮された抽出液は濃褐色で、特有の菌臭が僅かに残存した他餚のような甘美な匂いがあつたが、発光性はなかつた。

実験成績

A 蛋白

1. スルフォサリチル酸試験 陰性
2. 三塩化酢酸液 沈澱なし
3. シノテスト 陰性

B 糖

1. Fehling試験 強陽性
2. α -naphthol試験 重疊法で接断面が紫赤色を呈す
3. Carbazole反応 検液の着色(褐色)のため不明瞭
4. 検糖用テスト紙 (III)
すなわちGlucoseの存在が推定された。

5. 濾紙Chromatographyによる糖試験

- イ 濾紙 東洋濾紙No.50 (上昇法)
展開液 N-Butanol-CH₃COOH-H₂O (4:1:5)
発色剤 アンモニア性硝酸銀液
温度 室温

原液(ツキヨダケ浸出液)ではRf0.10に硝酸銀と反応した褐色のSpotが1個現われ、その上下に硝酸銀液と反応しない白色のスポットがあつたが、その他には見られなかつた。比較対比のため用いた糖類は次のようである。

Fructose, Galactose, mannose,
Rhamnose,
Sorbitol, Mannitol,
Xylose, Arabinose,
Trehalose,
Raffinose,

しかしGlucose以外一致するものはなかつた

- ロ 展開液 水飽和Phenol+アンモニア (5%)

その他条件は前実験同様、

この場合も原液の示すSpotと一致するものはGlucose以外にはなかつた。

C 毒 素

以上示したように原液は糖を含むが、蛋白反応が陰性である。しかしNinhydrin 試薬を加えると濃紫青色を呈するので、アミノ酸または、Polypeptideの存在が推定し得られる。従つて次に示す段階で実験をすすめた。

イ 原液についてのChromatography

原液は糖を含むが、蛋白反応は陰性である。しかしニンヒドリンに対して少なくとも紫色を呈するので、これを上述Butanol系、およびPhenol系の展開液、そして0.2% Ninhydrin液で発色を試みた。

すなわちButanol系ではRf0.19のところに、Phenol系ではRf0.4のところに単一のSpotが得られた。

ロ 原液水解物についてのChromatography

原液に含まれ、ニンヒドリン反応陽性のものはPolypeptideであろうと思われたので水解を行つた。すなわち原液20mlに塩酸20mlを加え、重湯煎上還流装置で5時間加熱した。次にHClを重湯煎上加熱放散せしめ、濾過したものを試験に供した。

ブタノール・醋酸系、上昇法(東洋濾紙No.50)ではニンヒドリンによつて発色するSpotが6ヶ得られた。Rfとして、上から0.77(黄褐色)0.57(紫), 0.50(紫赤), 0.38(黄), 0.23(紫), 0.9(紫)であつた。

またPhenol-NH₄系では同じくSpotが6ヶで、Rf0.80(黄褐), 0.71(赤紫), 0.61(紫), 0.51(黄), 0.27(紫), 0.14(紫)であつた。

次にアミノ酸標品について呈色並びにRfの比較検討を行つた。

最初黄褐色(原液の着色がまじるため褐色を呈したものである)のRf0.80(フェノール系)のSpotではProlineとPhenylalanineが想定されたが、Phenylalanineでは発色が赤紫色であり、Rfもやや低値を示すため一致せず、着色の黄およびRf値からProlineと思われた。

次にRf0.71ではvaline, tyrosineが想定されたが、着色は同一であつてもRfがtyrosineと一致するが、valineでは一致を欠いた。

またRf0.61(紫)ではarginineなど想定されたが、一致をみたものはDL-Alanineであつた。

次にRf0.51(黄)は着色が黄であることと、Rf値からOxyprolineと思われた。

またRf0.27(紫)ではGlutamic acidとSerineが考えられたが、発色した色調よりもRfそのものがGlutamic acidと一致を示した。

最後のRf0.14(紫)ではaspartic acidとcystineが考えられた。cystineは水に溶解難いもので、従つてSpotの着色も淡いものであつたが、Rfはaspartic acidと一致せず、cystineと一致した。

検 討

月夜茸の炭水化物、殊に糖についてはあまり研究がないように思われるが、一般に菌叢中の糖としては従来HexoseとしてはGlucose, fructose, Mannose, Galactose, sorbose, それにPentose, methyl-Pentose, なおdisaccharideなども挙げられているが、⁽⁹⁾月夜茸には試験の限りGlucoseだけが検出され、他には検出されなかつた。これは目的が菌毒に向けられていたので、抽出方法にもよると思われる。なお亀高氏⁽³⁾のように配糖体の存在を考え、これが容易に分解されてブドウ糖を生ずると述べられているが、そのことについては今後の研究に俟ちたい。

また今回の研究から想定されたPeptideが果して月夜茸特有の毒物であるかどうか、更にまたそのPeptideのアミノ酸の組成が如何なるものかについては今後の研究に俟ちたい。

む す び

形態ならびに発光性から確められた月夜茸, *Armillaria japonica*, Kawamuraの毒物を研究すべく、そのメタノール抽出物について2, 3の実験を行つて次のような成績を得た。

1) 月夜茸のメタノール抽出物には多量のGlucoseが証明された。しかし他のHexoseやPentoseは証明されなかつた。

2) この毒茸抽出液は蛋白を含まないが、Polypeptideがあり、加水分解で、6種のamino酸が証明された。それらはOxyproline, Tyrosine, Alanine, Prolin, Glutamic acid, およびCystineであつた。

毒性並びにPolypeptideの分子数、配列については次報に俟ちたい。

文 献

1. 川村清一, 「原色日本菌類図鑑」第3巻, 風間書房, 昭29年
2. 帝室林野局北海道林業試験場, 「北方日本産有毒菌叢図説」, 昭21年
3. 勝沼精蔵・植松七九郎編, 「中毒と其処置」, 診断と治療社, 昭6年
4. Feodor Lynen u. Ulrich Wieland: Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes IV. Ann. Chem. 533:93-117, 1938
5. Heinrich Wieland u. Bernhard Witkop: Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes V. Ann. Chem. 543:171-183, 1940
6. T. Wieland, L. Wirth u. E. Fischer: Über die Giftstoffe des Knollenblätterpilzes VII. β -Amanitin, eine dritte Komponente des Knollenblätterpilz-giftes, Ann. Chem. 564:152, 1949

7. T. Wieland u. Günther Schmidt
: über die Giftstoffe des Kno-
llenblätterpilzes, VII, Ann Chem
577:215, 1952
8. Block, S. S., R.L. Stephens, A.
Barreto, W. A. Murrill: Chemical
Identification of the Amanita
Toxin in mushrooms, Science,
21:505, 1955.
9. 岩田久敬, 「食品化学」, 養賢堂発行,
1954.
10. Edgar Lederer and Michael
Lederer, "Chromatography",
1954.
11. 柴田村治, 「ペーパークロマトグラフ法の実
際」, 共立出版, 昭和2年.