

シイタケ菌によるコナラ、クヌギの 組成変化*

田中康則***・作野友康***・古川郁夫***
岸本潤***

Changes in Chemical Composition of Konara and Kunugi During Shiitake (*Lentinus edodes*) Development

Yasunori TANAKA*** Tomoyasu SAKUNO*** Ikuo FURUKAWA***
and Jun KISHIMOTO ***

Summary

For the purpose of looking for the suitability for shiitake (*Lentinus edodes* (Berk.) Sing.) bed-logs, using Konara (*Quercus serrata* THUNB.) and Kunugi (*Q. acutissima* CARR.), their sound sapwoods and shiitake bed-logs sap woods were compared each other about some extractives and contents by UV and IR spectra.

Results obtained are as follows:

When we analyzed sound woods hot-water extracts and their ethyl-acetate soluble fractions which contained polyphenols, differences between Konara and Kunugi were remarkable. But differences between Konara bed-logs and Kunugi bed-logs were very little. When we compared sound woods with bed-logs, Kunugi was modified by shiitake decaying, and became similar to Konara.

We could not detect the changes of main components, holocellulose, hemi-cellulose, klason lignin by shiitake decaying.

I まえがき

コナラとクヌギは、シイタケ原木として広く用いられている *Quercus* 属の 2 樹種であり、シイタケ栽培上は優良原木として同じ扱いを受けることが多い。

しかし、この 2 樹種の間には、樹種識別の検索材料となる化学組成に違いがあることも報告されており^{1,2)}、シイタケ菌による腐朽が進む際に、これら 2 樹種の腐朽傾向に差が生ずることは十分考えられる。

* 第33回日本木材学会にて発表(1983, 京都)

*** 鳥取大学農学部林学科木材工学及び林産化学研究室; Laboratory of Wood Technology and Forest Products Chemistry, Department of Forestry, Faculty of Agriculture, Tottori University.

そこで、本報では、化学成分の面からシイタケほだ木適性をさぐる手がかりを得るために、コナラとクヌギを用いて、I) 各種抽出物と主要成分について、2樹種間及び両原木とシイタケほだ木間のUV, IR吸収の特性に見られる差異、腐朽傾向を比較検討し、II) シイタケ菌による2樹種木粉培地の強制腐朽試験を行い、両樹種の腐朽の中で特色あるUV, IR吸収の挙動を示した組成について、腐朽の進行に伴う変化を比較検討した。

II 材料と方法

1. 供 試 材

1) 供 試 菌

市販のシイタケ菌 (*Lentinus edodes* (BERK.) SING.) 種駒(菌興514号)と、これより分離、培養した菌株を用いた。

2) 供 試 材

鳥取大学蒜山演習林において伐採したコナラ (*Quercus serrata* THUNB.), クヌギ (*Q. acutissima* CARRUTH.) の2樹種の原木、及び常法でシイタケ種駒を植菌し、林内に1~2年伏せ込んだ2樹種のほだ木を用いた。比較のため、同様にシイタケ種駒を植菌した後林内に伏せ込んだカシワ (*Q. dentata* THUNB.), ミズナラ (*Q. crispula* BLUME), クリ (*Castanea crenata* SIEB. et ZUCC.), ノグルミ (*Platycarya strobilacea* SIEB. et ZUCC.) のほだ木を用いた。

これらを剥皮後、原木の辺材とほだ木の種駒周辺の辺材とから、それぞれブロックを採取し風乾後、20~80メッシュに粉碎して木粉試料を調製した。

2. 実験方法

1) 原木、ほだ木試験

コナラとクヌギの2樹種の温水抽出物、アルコール・ベンゼン抽出物、ジオキサン抽出物、温水抽出物の酢酸エチル可溶部について、UV, IR吸収の特性を樹種間及び原木とほだ木でそれぞれ比較検討した。アルカリ抽出物についてはUV吸収を調べ、この抽出液から単離したヘミセルロースは、ホロセルロース、クラソン・リグニンと同様にIR吸収の特性を比較した。

2) 強制腐朽試験

コナラとクヌギの辺材木粉4% (絶乾重量) を試験管にとり、滅菌後、含水率を100%に調整し木粉培地とした。JIS培地上であらかじめ2週間培養しておいたシイタケ菌をコルク・ボーラーで打ち抜き、この菌体マットを木粉培地に植菌した。25°Cで1~4週間培養後、木粉培地上の菌体マットを取り除き、木粉を乾燥して温水抽出物、及びその酢酸エチル可溶部、ジオキサン抽出物、クラソン・リグニンを調製した。温水抽出物と、酢酸エチル可溶部はUV, IR吸収を、ジオキサン抽出物とクラソン・リグニンはIR吸収の特性を調べ、健全木粉と腐朽木粉を比較した。

(3) 試料の調製

温水抽出物は、木粉を10倍容の水で50°C、12時間抽出処理して得た。ジオキサン抽出物はジオキサン：水=9:1(v/v)で10日間、室温で抽出した。温水抽出物の酢酸エチル可溶部（以下、酢酸エチル可溶部）は1/10(v/v)に濃縮した温水抽出液に5倍容の酢酸エチルを加え、分画を3回繰り返して可溶部を分取した。

ヘミセルロースは、アルカリ抽出液にアルコールを加え、生成する沈殿を用いた。アルカリ抽出物、アルコール・ベンゼン抽出物、ホロセルロース、クラソン・リグニンは木材分析法により調製した。

(4) UV吸収スペクトル

温水抽出物とアルカリ抽出物は、水で希釈して測定した。アルコール・ベンゼン抽出物はアルコールで希釈し測定した。ジオキサン抽出物は濃縮、乾固の後、アルコール：水=3:1(v/v)の溶媒に溶かし測定した。酢酸エチル可溶部は濃縮、乾固しアルコールを用いて測定した。

測定時の濃度は0.001～0.002%に調整し、波長域220～320 nmにおける紫外吸収の特性を調べた。

(5) IR吸収スペクトル

P_2O_5 を用い、減圧下で粉末試料をよく乾燥して、KBr錠剤法によりIR吸収を測定した。

なお、UV、IR吸収スペクトルの比較は、試料の量による吸収強度の変化よりも、吸収の位置と、吸収強度の相対的な増減についての観察を主として行ったので、厳密に同濃度で測定されたものではない。

III 結果と考察

1. 原木、ほだ木試験

シイタケ菌による腐朽の結果、ほだ木の比重はコナラとクヌギの両樹種とともに原木より当然のことながら減少しており、抽出物量はほだ木の方が多かった。

ホロセルロース対クラソン・リグニンの比率を見ると、両樹種の原木とほだ木で3.1～3.7の範囲で大差は無く、川瀬の大別³⁾に従えば、シイタケ菌は、健全材類似形の腐朽を生じていたといえる。

第1表 シイタケ菌腐朽による組成変化

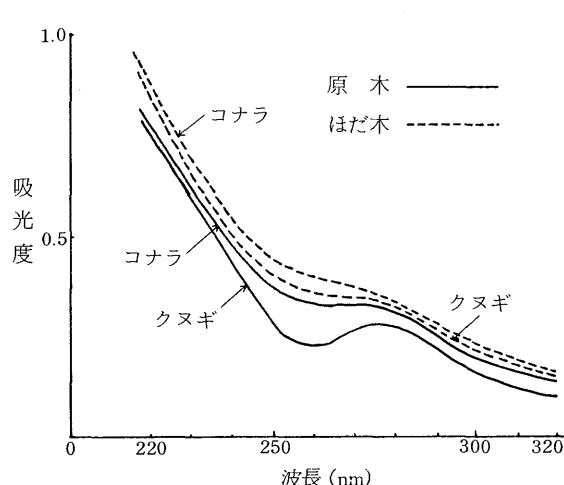
%：対絶乾重量

	比 重	抽 出 物			クラソン・ リグニン	ホロセルロース
		温 水	アルカリ	アルコール・ベンゼン		
コナラ	原 木	0.65	3.2	19.1	1.2	22.4
	ほだ木1年	0.42	6.4	25.1	2.8	24.2
	2年	0.37	8.2	30.4	2.5	23.4
クヌギ	原 木	0.84	3.6	21.8	1.2	21.5
	ほだ木1年	0.52	5.2	25.6	3.2	23.4
	2年	0.39	6.2	26.4	2.5	21.5

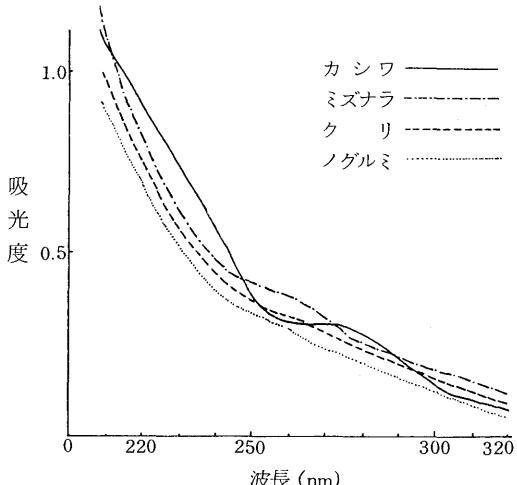
第1表からわかるように、原木とほだ木の組成の差と、1年と2年ほだ木の組成の差を比べると、両樹種ともに原木とほだ木との差が大きく、UV, IR吸収スペクトルにおいては、ほだ木の1年と2年の間に違いは認め難いものであった。したがって原木とほだ木の比較は、両樹種ともに、2年ほだ木を用いた分析結果を示すこととした。

1) 温水抽出物のUV, IR吸収スペクトル

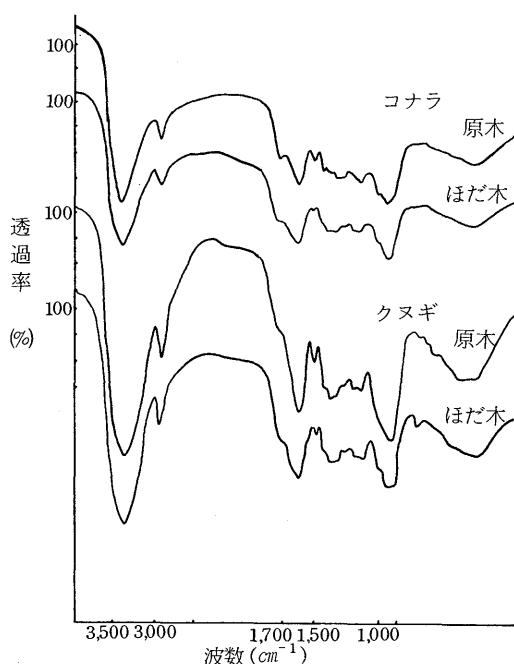
コナラ原木のUV吸収スペクトルに、260～290 nmの広い吸収が見られるが強いものではなかった。



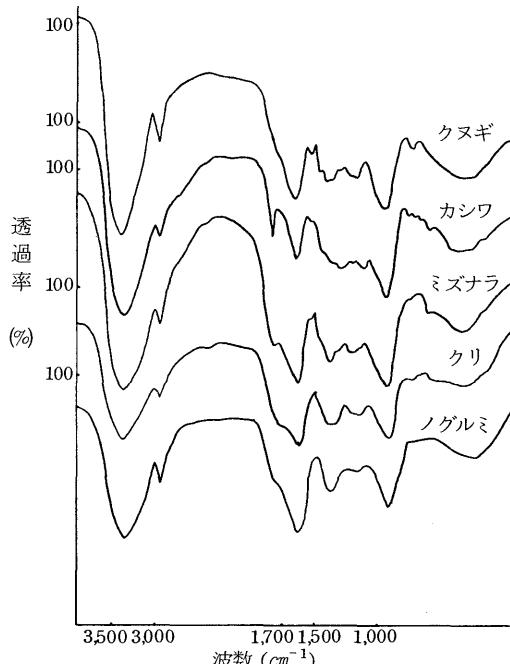
第1図 温水抽出物のUV吸収スペクトル



第2図 ほだ木の温水抽出物のUV吸収スペクトル



第3図 温水抽出物のIR吸収スペクトル



第4図 ほだ木温水抽出物のIR吸収スペクトル

クヌギ原木では λ_{\min} nm260, λ_{\max} nm278 を示すかなり強い吸収が存在した。

ほど木では、原木と比べ両樹種の吸収は弱く、クヌギにも極大、極小値を持たない弱い吸収が255～295 nmに見られたにすぎない。

原木で観察されたコナラとクヌギの樹種間の差異は、ほど木のUV吸収スペクトルでは識別し難いほどに小さいものであった。

比較に用いた他の樹種のほど木では、カシワに280 nmの吸収がやや強いほかは、ミズナラ、クリ、ノグルミはコナラとクヌギのほど木によく似たものであった。

IR吸収スペクトルは、第3図に示すように、コナラ原木にC=Oに由来する $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収があり、クヌギ原木では、この波数の吸収がショルダーであるという違いが認められた。この吸収は、ほど木ではコナラは原木より弱く、クヌギでは原木よりやや強くなり、両樹種間の違いは小さいといえる。

他の樹種のほど木と比べ、カシワとミズナラには、

$1,740\text{ cm}^{-1}$ の吸収があった。 $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収について
はカシワ、ミズナラ、クリ、ノグルミの4樹種では、ショ
ルダーとして認められる程度の吸収が見られ、第4図
に示されるように $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収はクヌギによく似た
スペクトルを示した。

(2) アルカリ抽出物のUV吸収スペクトル

原木では、コナラに230～265 nm, 270～300 nm付近に吸収があり、クヌギは260～300 nmの波長域にコナラより弱い吸収を示した。

ほど木では、コナラの275 nm付近とクヌギの285 nm付近に吸収が見られたが、両樹種とともに230～255 nm付近の吸収の差は小さくなっていた。

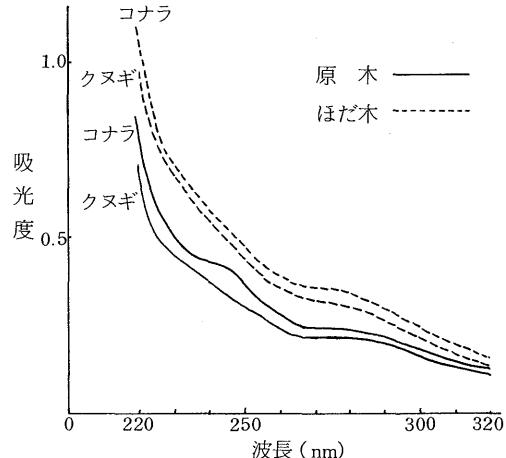
(3) アルコール・ベンゼン抽出物のUV, IR吸収スペクトル

コナラとクヌギの両樹種とともに、原木に λ_{\max} nm280 を示すが、コナラに λ_{\min} nm260, クヌギに λ_{\min} nm255 という違いがあった。

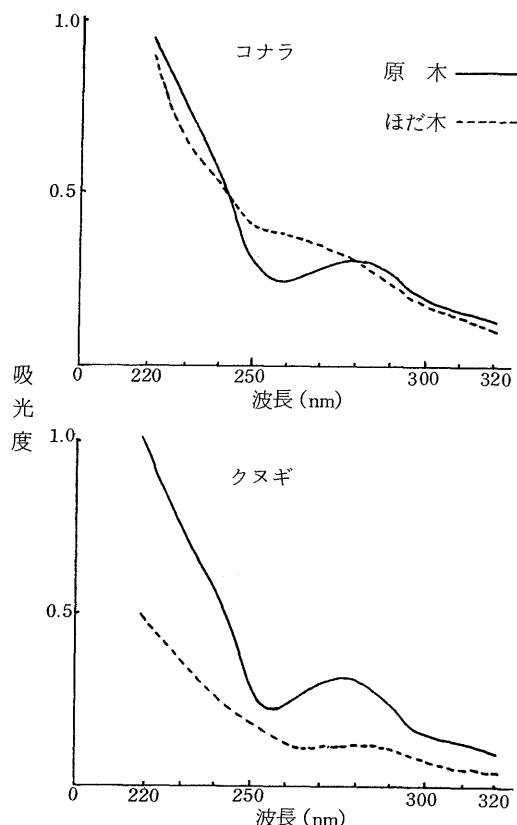
ほど木では両樹種ともに極大、極小値を示さず、コナラでは原木に比べ260 nmの変化が認められた。

原木のIR吸収スペクトルに両樹種間の差が見られ、コナラのC=Oに由来する $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収は弱く、C=Cの1,600, $1,510\text{ cm}^{-1}$ の吸収が強い。クヌギは1,600, $1,510\text{ cm}^{-1}$ の吸収に比べ、やや弱い $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収を持っていった。

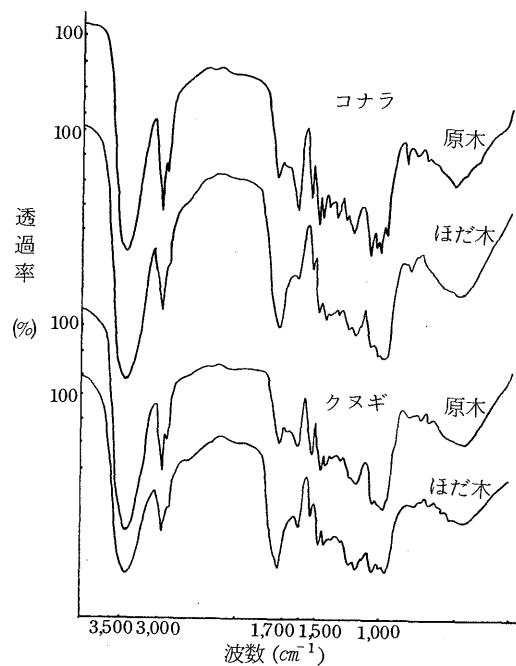
ほど木のIR吸収スペクトルでは、これらの波数の吸収強度はよく似ており、吸収の鋭さに差は見られないが、広く強い $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収は両樹種に認められた。



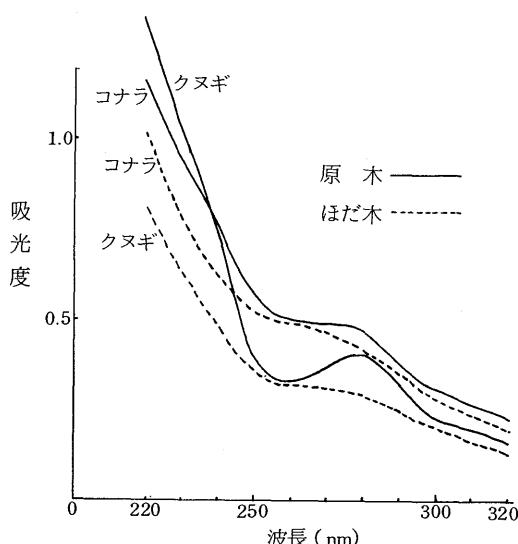
第5図 アルカリ抽出物のUV吸収スペクトル



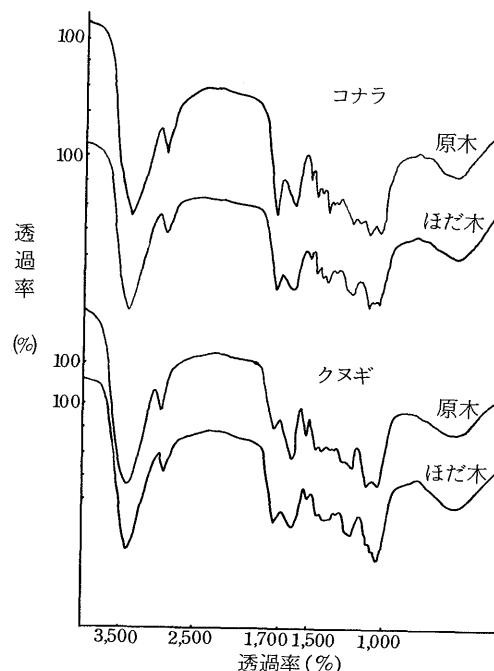
第6図 アルコール・ベンゼン抽出物のUV吸収スペクトル



第7図 アルコール・ベンゼン抽出物のIR吸収スペクトル



第8図 ジオキサン抽出物のUV吸収スペクトル



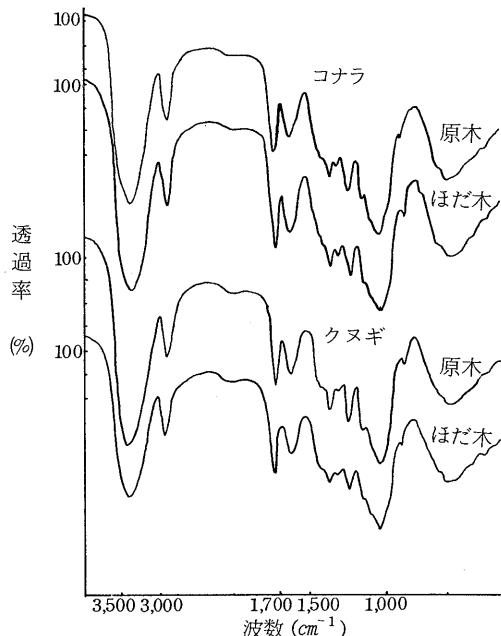
第9図 ジオキサン抽出物のIR吸収スペクトル

4) ジオキサン抽出物のUV, IR吸収スペクトル

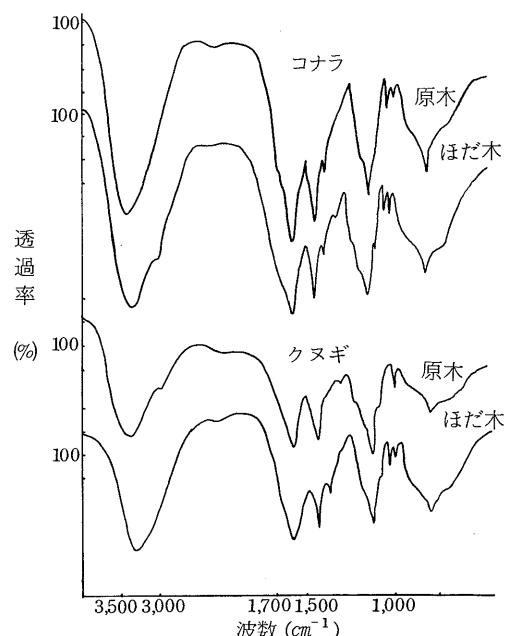
コナラとクヌギの原木のUV吸収スペクトルには、リグニンに関係すると思われる280 nmの吸収が存在した。コナラでは250～280 nmの広い吸収があり、クヌギは λ_{max} nm280, λ_{min} nm260を示した。

ほど木では、この吸収は弱く両樹種とともに220～250 nmの吸収から長波長側では、なだらかであった。

IR吸収スペクトルでは $1,720 \text{ cm}^{-1}$ に、原木のコナラとクヌギの樹種間の差が見られた。これはコナラに強く、クヌギに弱い吸収であった。 $1,600, 1,510 \text{ cm}^{-1}$ の吸収強度に差は見られなかった。



第10図 ホロセルロースのIR吸収スペクトル



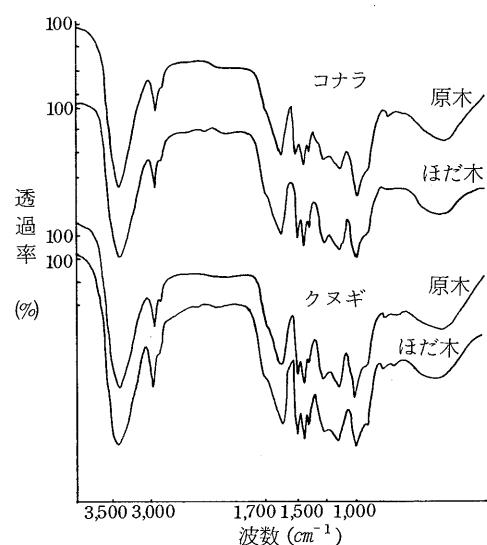
第11図 ヘミセルロースのIR吸収スペクトル

ほど木では $-\text{OCH}_3$ に関係する $1,120 \text{ cm}^{-1}$ の吸収がコナラにあり、クヌギでショルダーであったが、 $1,720, 1,600, 1,510 \text{ cm}^{-1}$ の吸収についてその強度は同程度といえよう。

5) ホロセルロース、ヘミセルロース、クラソン

・リグニンのIR吸収スペクトル

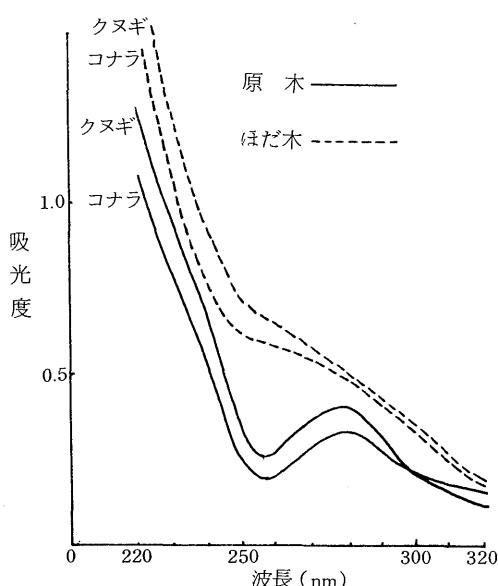
これら3試料については、抽出物に見られるようなコナラとクヌギの樹種間の差、及び原木とほど木との間の差異は認め難く、 $1,720, 1,600, 1,510 \text{ cm}^{-1}$ における吸収強度の変化は見られなかった。クラソン・リグニンの $-\text{OCH}_3$ の $1,120 \text{ cm}^{-1}$ の吸収にも差は示されていなかった。



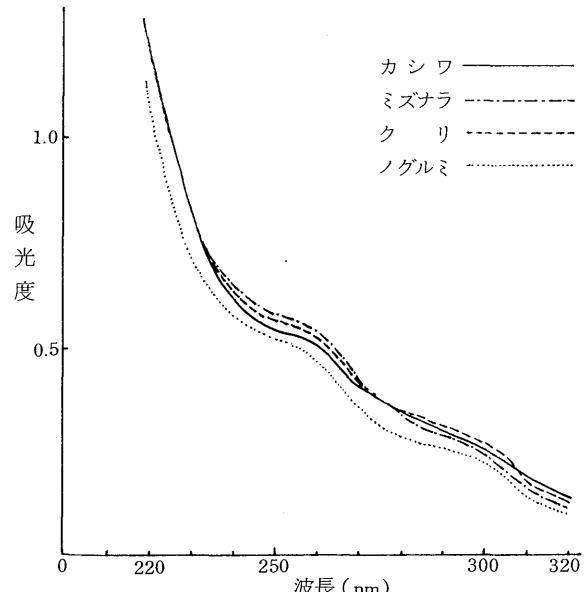
第12図 クラソン・リグニンのIR吸収スペクトル

6) 酢酸エチル可溶部のUV, IR吸収スペクトル

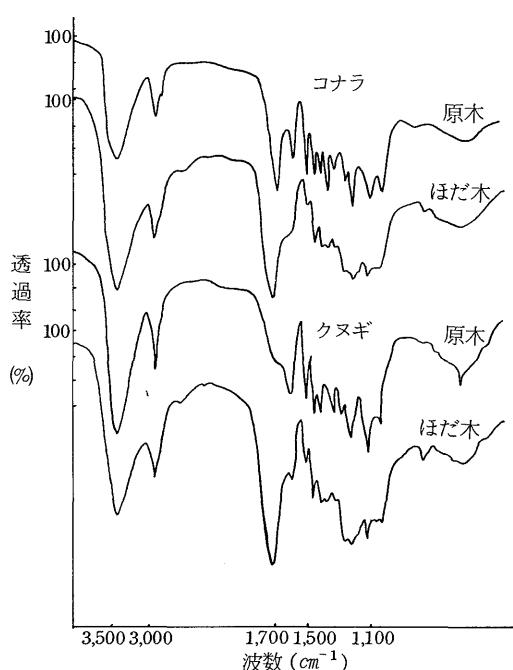
温水抽出物には見られなかった明瞭な吸収が、この画分に存在した。



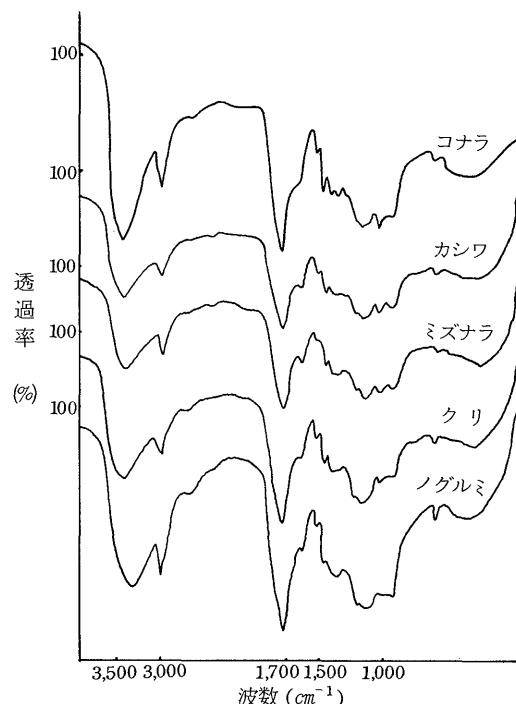
第13図 酢酸エチル可溶部のUV吸収スペクトル



第14図 ほだ木の酢酸エチル可溶部のUV吸収スペクトル



第15図 酢酸エチル可溶部のIR吸収スペクトル



第16図 ほだ木・酢酸エチル可溶部のIR吸収スペクトル

原木のコナラに、 $\lambda_{\max} \text{nm} 283$ 、 $\lambda_{\min} \text{nm} 258$ が、クヌギでは $\lambda_{\max} \text{nm} 278$ 、 $\lambda_{\min} \text{nm} 255$ が示され、コナラはクヌギに比べて吸収をやや長波長側に持つことがわかる。

ほど木ではコナラとクヌギの両樹種ともに、極大、極小値を示さず、250～270 nm の弱い吸収を示していた。

他の樹種については、ほど木のUV吸収スペクトルは、2ヶ所に吸収を示しているが、いずれも極大、極小値を示さないなだらかな曲線となっていた。

原木のIR吸収スペクトルに見られるコナラとクヌギの樹種間の差は明らかであり、コナラには $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の鋭く強い吸収が存在したが、クヌギではこれはショルダーであった。

ほど木ではこの波数に広く強い吸収が両樹種に見られ、原木に存在した2樹種間の差異は認められなかった。

ノグルミとクリのほど木に $1,740 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が見られるが、カシワとミズナラを含めた4樹種ともに、 $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の広く強い吸収という点で、コナラとクヌギのほど木によく似ていた。

2. 強制腐朽試験

原木、ほど木試験に見られた樹種間の腐朽傾向の違いが、管理された条件下でも見られるのかどうかを確かめるため強制腐朽試験を行った。

実験項目については、原木でコナラとクヌギの2樹種の差が確認された温水抽出物、酢酸エチル可溶部、ジオキサン抽出物。及び原木とほど木との間、樹種間に差異の認められなかったクラソン・リゲニンを選び、腐朽期間とスペクトルの変化について測定を行った。

腐朽の程度を知る指標となるアルカリ抽出物量の増加は第2表に示す。

1) 温水抽出物のUV、IR吸収スペクトル

強制腐朽試験では、コナラの原木に見られた275 nm 前後の波長域の吸収が、腐朽1週間で極めて弱くなり、腐朽が進むにつれてより小さくなり、4週間で250～280 nm に平坦な弱い吸収を持つというUV吸収スペクトルが観察された。

クヌギでも $\lambda_{\max} \text{nm} 278$ の原木に見られた吸収が、1週間で消滅し、やはり腐朽が進むにつれて平坦な吸収となって行き、広い吸収が残っていた。

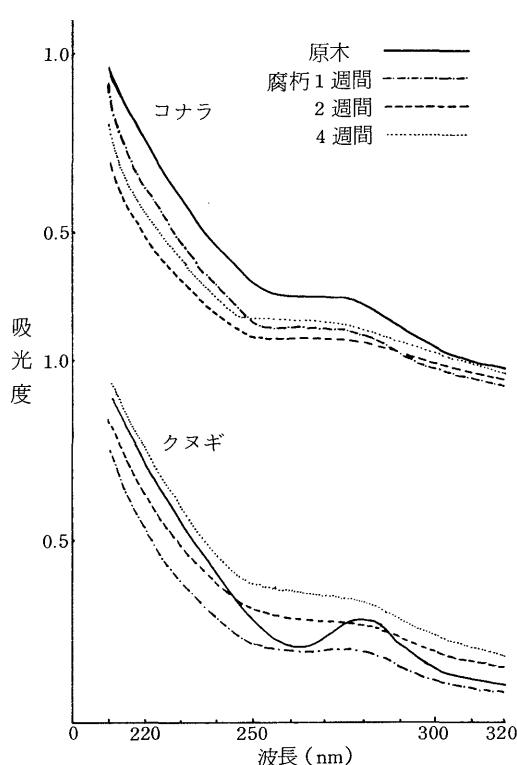
これに対しIR吸収では原木、ほど木試験でコナラ原木に示された $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が、ほど木で弱く示されるという傾向は見られなかった。

腐朽1週間で観察された $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は、原木と同程度の強度であったが、腐朽4週間でより強くなった。 $1,600$ 、 $1,510 \text{ cm}^{-1}$ の吸収強度は徐々に減少していた。

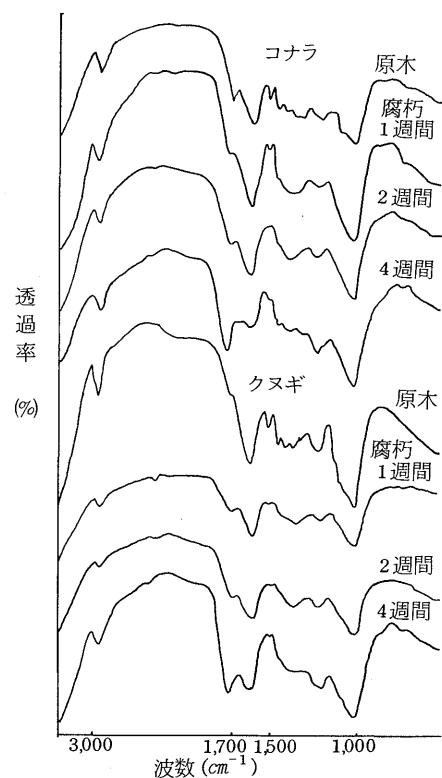
クヌギでは原木に存在していた $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が、 $1,600$ 、 $1,510 \text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少に対して、強

第2表 腐朽期間に伴うアルカリ抽出物量の変化
% : 対絶乾木粉

	0	1	2	3	4(週)
コナラ	19.1	20.1	21.6	28.8	30.0
クヌギ	21.8	24.1	25.0	28.6	28.9



第17図 温水抽出物のUV吸収スペクトル



第18図 強制腐朽・温水抽出物のIR吸収スペクトル

度を増して行き、腐朽4週間では極めて強いものとなつた。

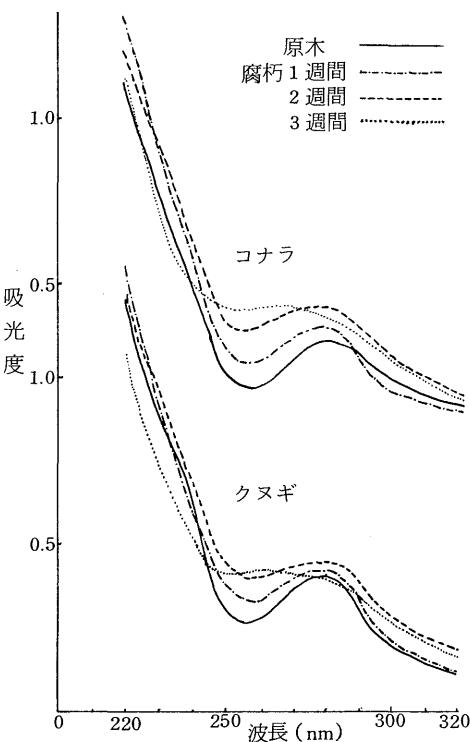
2) 酢酸エチル可溶部のUV, IR吸収スペクトル

コナラの原木に見られた λ_{\max} nm 283を示すUV吸収スペクトルは、強制腐朽試験において、腐朽が進むにつれて弱くなり、腐朽4週間で λ_{\max} nm 265を示すようになった。

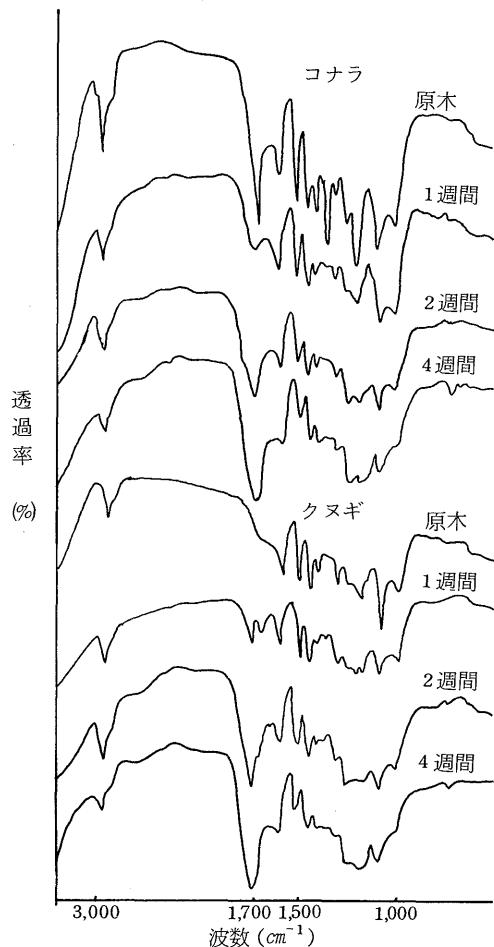
クヌギでも同様に、原木に見られた λ_{\max} nm 278が減少して行き、 λ_{\max} nm 265を示すように変化した。

IR吸収スペクトルでコナラの原木に見られた、鋭く強い $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収は腐朽が進むにつれて広くなり、それと同時に $1,600\text{ cm}^{-1}$ の吸収が減少していた。

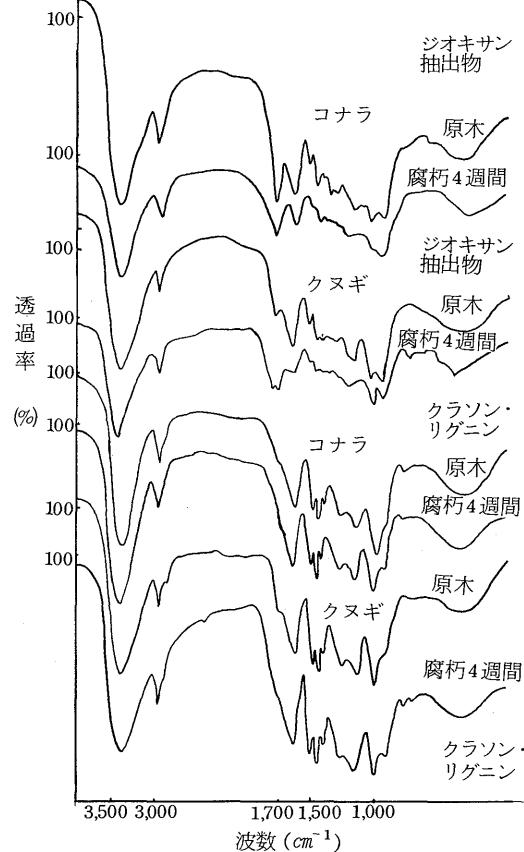
クヌギの原木に弱い吸収として存在した $1,720\text{ cm}^{-1}$ は、腐朽の進行とともに、強く広くなり、4週間ではまだ木に見られた強さに匹敵する吸収となつた。



第19図 酢酸エチル可溶部のUV吸収スペクトル



第20図 酢酸エチル可溶部のIR吸収スペクトル



第21図 ジオキサン抽出物とクラソン・リグニンのIR吸収スペクトル

3) ジオキサン抽出物、クラソン・リグニンのIR吸収スペクトル

これら2試料については、原木と4週間の腐朽とを比較した。ジオキサン抽出物は両樹種で $1,600\text{ cm}^{-1}$ の吸収が弱くなり、クヌギでは $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収が鋭いピークとなる変化が観察された。コナラの変化は顕著ではなかった。クラソン・リグニンは変化を検出できなかった。

3. 考 察

各種の抽出物についての原木、ほど木試験において、コナラとクヌギの原木で樹種間に差異を示したもののが、ほど木ではその差が認められなくなったりその差が小さくなる傾向を示したのは、温水抽出物、アルカリ抽出物、ジオキサン抽出物、酢酸エチル可溶部であった。アルカリ抽出物中の糖類以外の成分と限定すれば、上記の抽出物は、いずれも芳香核に関連した組成を有するといえる。リグニン以外の物質であり、芳香核と密接な関連を示す物質としてポリフェノール類の存在が、ここで

は意味を持ってくる。コナラとクヌギの原木で、温水抽出物と酢酸エチル可溶部については既報²⁾にあるようにタンニンが加水分解型で多く含まれるか、縮合型で存在するかによってUV, IR吸収スペクトル的に明らかな差異が示されるという事実と一致するものである。

ホロセルロース、ヘミセルロースと同様に、クラソン・リグニンはその単離がつよい条件下で行われるため天然に近い状態での試料とはいひ難いが、このリグニンでは樹種間に差が認められなかつた。ジオキサンで抽出した成分に差が見られることは、リグニンを含む芳香核に関連する物質が腐朽の進行にとって重要であることをうかがわせるものである。

また樹種間の差異が小さくなるという腐朽傾向については、腐朽によってクヌギが、コナラの原木のUV, IR吸収スペクトル特性に近づいて行き、続いて、シイタケ菌による腐朽によって徐々に変化するコナラの吸収特性に追いついて行き、極めて高い類似性を示すようになるという傾向が両試験で観察された。

これは、シイタケ菌による腐朽が、クヌギの縮合型タンニンを変化させ、同時に、主要な糖や、堅固な構造を持つ組成ではなく、温和な条件で抽出されるような成分をアタックして進行するためと考えられる。強制腐朽とほど木試験での結果が必ずしも一致しないのは、シイタケ菌による腐朽、栄養の摂取が、材中のある特定の組成に対して強い嗜好性をもって行われるというより、むしろかなりの許容性を持ちながら進行するためではないかと推定される。

岸本ら⁴⁾のシイタケほど木適性試験において、コナラとクヌギをこれらに匹敵するカシワとミズナラ、やや劣るクリとノグルミ、の4樹種と比較した際にも、これらのほど木と似た点が多く見出された。

シイタケほど木の適性を探る場合、材の化学組成の変化のみに注目するだけでなく、それと並行してシイタケ菌の実際の生育の追跡、すなわち原木の水分挙動や樹皮の影響等⁵⁾を十分に考慮した検討が重要である。組成変化とほど化の2種類の挙動を並行して研究することが、適性解析の上で不可欠であると思われる。両試験を綿密に並行して行うことによって、シイタケほど木適性のある原木の範囲はより広くなることが期待できる。

IV むすび

コナラとクヌギの2樹種について、辺材を用い、原木とシイタケほど木の各種の抽出物と主要成分をUV, IR吸収スペクトルにより比較検討した。

ポリフェノール類を含む温水抽出物とその酢酸エチル可溶部は、原木ではコナラとクヌギの2樹種間に差が大きいが、ほど木では両樹種の吸収スペクトルはよく似ており、樹種間の差は小さかつた。

原木とほど木を比較して、見出される腐朽傾向は、クヌギがシイタケ菌腐朽によりコナラに似た吸収スペクトルを示すようになるという傾向が顕著であった。

主要組成のホロセルロース、ヘミセルロース、クラソン・リグニンの変化は樹種間にも原木とほど木の間にも見出せなかつた。

謝 辞

この研究を進めるにあたり、供試材の採取に有益な助言と協力を頂いた、蒜山演習林技官福富章氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 岸本 潤・加藤悠治・牧野耕三：鳥大演習林報告，**4** 63～75(1969)
- 2) 岸本 潤・北村良一：鳥大演習林報告，**6** 77～83(1973)
- 3) 川瀬 清：木材工業，**16** 408～411(1961)
- 4) 岸本 潤・西野直樹・作野友康・古川郁夫：鳥大農学部研究報告，**33** 60～64(1981)
- 5) 福住俊郎：木材工業，**37** 356～357(1982)