

## 原木および菌床栽培マイタケの揮発性成分について

星野浩子 藤村 勇\* 日吉朝治\* 田中徳夫\*\* 高村一知

Volatile Components of Maitake (*Grifola frondosa* (Dicks.: Fr.) S.F. Gray) in Wood-log Cultivation and Sawdust Cultivation.HIROKO HOSHINO, ISAMU FUJIMURA\*, ASAJI HIYOSHI\*,  
NORIO TANAKA\*\* and KAZUNORI TAKAMURA

The volatile components which showed a special fragrance of Maitake (*Grifola frondosa* (Dicks.: Fr.) S.F.Gray) were identified by gas chromatography-mass spectrometry used head-space method.

What kinds of different point occur there by the difference of two cultivation methods of wood-log cultivation and sawdust cultivation?

Then we identified the volatile components of White Maitake (*Grifola albicans* Imazeki).

The volatile components of Kagawa Maitake in wood-log cultivation were aldehydes 0.886%, alcohols 0.580%, terpenoids 0.025% and ketones 1.123%. These of Fukushima Maitake in wood-log cultivation were alcohols 6.587% and ketones 0.534%. The aldehydes and terpenoids were not detected in both case. The volatile components of Mori No.51 Maitake in sawdust cultivation were aldehydes 43.884%, alcohols 18.971%, terpenoids 0.434%, ketones 2.271% and esters 3.236%. These of Mori No.60 White Maitake in sawdust cultivation were aldehydes 4.963%, alcohols 0.784%, ketones 2.108% and esters 2.382%.

The contents of volatile components varied greatly in wood-log cultivation and sawdust cultivation. The contents of volatile components of Kagawa Maitake were 3.026%, Fukushima Maitake, 7.887% and Mori No.51 Maitake, 70.341%. The contents were larger in sawdust cultivation.

The contents of volatile components were lower in wood-log cultivation, consisted of 8~10 ingredients. In sawdust cultivation the contents of volatile components of Mori No.51 Maitake were larger consisted of 38 ingredients. Aldehydes and ketones were contained much in sawdust cultivation of Mori No.51 Maitake. The volatile components which were detected commonly in both cultivation method, were 3-octanone and ethanol.

**Key words** : Maitake, Volatile Component, Wood-log Cultivation, Sawdust Cultivation, Gas Chromatography Mass Spectrometry

※坂本香料株式会社 〒111-0035 東京都台東区西浅草3-20-12

※※財団法人 日本きのこ研究所 〒376-0051 群馬県桐生市平井町8-1

近年、きのこ類に存在する成分が発ガン抑制や抗ガン作用のあることが見出されている。さらに食物繊維を豊富に含むことから、生活習慣病の予防にも効果が期待され、食用きのこの需要は年々増加する傾向にある。この需要の伸びは、食用きのこ特有の味や香り、歯ごたえなどに対する人気とともに、消費者の健康に対する感心の高さも影響していると考えられている。

食用きのこの需要が高まるにつれて、栽培方法も改良され原木栽培、菌床栽培、堆肥栽培など様々な方法で栽培されるようになった。

マイタケの人工栽培化の歴史は新しく1981年ごろから始められ、栽培技術は未だ完成されたものではない<sup>1)</sup>。現在マイタケ栽培は、原木栽培と菌床栽培で行われているが、前者は東北地方の一部で行われているだけで、ほとんどがオガクズを利用した菌床栽培である。この菌床栽培でも、自然条件を活用した自然栽培と、空調施設を利用して年間を通して収穫できる人工栽培があり、主流は後者の人工栽培である<sup>2)</sup>。

天然のマイタケは、ミズナラ、クリ、シイなどの根元に発生し、見つけた人がうれしくて舞を舞うとの説があるほど、特有の香りが珍重されていた。このようにマイタケは香りが嗜好を決める一つである。これまでマイタケの香りについての研究<sup>3,4)</sup>は、TAKAMA<sup>5)</sup>による報告があるが、栽培方法やシロマイタケについての報告はあまりなされていない。

そこで著者らは、ヘッドスペース法を用いたガスクロマトグラフ質量分析法で、マイタケ特有の香りを示す揮発性成分について分析し、原木栽培と菌床栽培の栽培方法の違いによりどのような相違点があるか検討した。またシロマイタケの揮発性成分についても分析したので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料および装置

#### (1) 試料

マイタケ (*Grifola frondosa* (Dicks.: Fr)

*S.F. Gray*)は原木栽培と菌床栽培で栽培、収穫されたものを用いた。

原木栽培マイタケは、1999年春に原木へ種菌を接種し、培養、熟成させた後に培養原木を土中に埋め、その年の9月上旬に自然発生したのものを用いた。菌種は、加川椎茸(株)製マイタケ(加川マイタケと略す)および福島県きのこ振興センター製マイタケ1号(福島マイタケと略す)を用いた。

菌床栽培マイタケは、1999年7月に(財)日本きのこ研究所の人工気象環境室内で栽培したものを用いた。主要な菌床培地<sup>6)</sup>は、オガコ83%、添加剤17%(米ぬか他)である。菌種は、森産業(株)製の森51号マイタケ(森51号マイタケと略す)、および森60号マイタケ(森60号シロマイタケと略す)を用いた。この森60号はシロマイタケ(*Grifola albicans* Imazeki)である。

#### (2) 装置

ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)は、ヒューレットパッカード社製のHP 6890型、ヘッドスペースサンプラーHP7694型、質量検出器HP5973型を用いた。

### 2. 試料の前処理

GC/MS試料は、収穫後、直ちに密閉容器に入れて冷蔵保存状態で分析実施場所まで運んだ。試料50gをはさみで切り分けて、その内の13gをサンプルビンに充填し、ヘッドスペースサンプラーを用いて40℃の熱水中で10分間加温した後、揮発してくる成分を分析した。

### 3. 揮発性成分の分離、同定および定量方法

#### (1) キャピラリーカラムおよびGC条件

キャピラリーカラム：HP-INNoWax (Crosslinked Polyethylene Glycol)、長さ60m、内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu$ m。キャリアガス：ヘリウム、線速度26cm/min、スプリット比20：1、注入口温度：210℃、カラム温度：40℃を1分間保持後、8℃/min、240℃まで昇温。

#### (2) MS測定条件

イオン源温度：230℃、四重極温度：150℃、イオン化EI：70eV、走査：m/z20~550、1秒

間2.94回。

(3)ヘッドスペースサンプラーの加温条件

サンプル加熱温度：40℃、加熱時間：20分間、トランスファーライン温度：200℃、サンプル注入時間：1分間。

(4)解析方法

Hewlett Packard Chemstation SystemのWileyにより、データ解析およびライブラリーサーチを行った。また成分の同定は測定成分の匂いの特徴を参考にして、GCにおける保持指標および標準物質のマスマスペクトルと比較することにより同定を行った。

## 実験結果および考察

原木栽培マイタケおよび菌床栽培マイタケの揮発性成分を、GC/MSにより分析、同定し、その成分をアルデヒド類、アルコール類、テルペノイド類、ケトン類、エステル類、その他に分類した。その他の揮発性成分は炭化水素類、酸類などであった。

### 1. 原木栽培マイタケの揮発性成分

加川マイタケの揮発性成分は、Table 1およびFig.1にデータシートとGC/MSチャートを示した。アルデヒド類は1成分0.668%、アルコール類は2成分0.580%、テルペノイド類は1成分0.025%、ケトン類は1成分1.123%検出された。

主な揮発性成分は、3-オクタノンで1.123%と他の福島マイタケおよび森51号マイタケおよび森60号シロマイタケより多量に検出された。また、1-オクテンも0.293%検出された。3-オクタノンに次いで多く検出されたのはイソバレルアルデヒドで0.668%であった。アルコール類では1-ペンタノールが0.351%、エタノールは0.229%であった。

また福島マイタケの揮発性成分は、Table 2およびFig.2にデータシートとGC/MSチャートを示した。アルコール類は5成分6.587%、ケトン類は1成分0.534%であった。しかし、アルデヒド類およびテルペノイド類は検出されなかった。

主な揮発性成分は、3-オクタノンが0.534

%、1-オクテンは0.711%と多く検出された。最も多く検出されたのはエタノールで5.209%であった。また他のマイタケからは検出されなかった揮発性成分3-オクタノールが0.730%検出された。

### 2. 菌床栽培マイタケの揮発性成分

菌床栽培マイタケの、森51号マイタケの揮発性成分は、Table 3およびFig.3にデータシートとGC/MSチャートを示した。アルデヒド類は7成分43.884%、アルコール類は4成分18.971%、テルペノイド類は4成分0.434%、ケトン類は6成分2.271%、エステル類は5成分3.236%検出された。原木栽培マイタケと比較すると、揮発性成分の種類および含有量ともに多く検出された。

最も含有量の多かった揮発性成分は、イソバレルアルデヒドで38.082%であった。次いで多く検出されたのはエタノール18.131%であった。また、3-オクタノンは0.288%、1-オクテン-3-オールは0.093%であった。

その他の揮発性成分は、トリエチルシトレート1.567%、フェニルアセトアルデヒド1.567%、アセトアルデヒド2.254%、エチルマルトール1.164%などが検出された。

### 3. シロマイタケ(菌床栽培)の揮発性成分

森60号シロマイタケの揮発性成分は、Table 4およびFig.4にデータシートとGC/MSチャートを示した。アルデヒド類は2成分4.963%、アルコール類は1成分0.784%、ケトン類は3成分2.108%、エステル類は2成分2.382%検出された。

最も多く検出された揮発性成分は、イソバレルアルデヒドで4.760%であった。次いで多く検出されたのは、エチルマルトール1.488%、エタノール0.784%、トリエチルシトレート1.431%であった。きのこの特徴ある揮発性成分の3-オクタノンは0.156%検出された。

### 4. 原木栽培マイタケおよび菌床栽培マイタケの揮発性成分の比較

原木栽培マイタケおよび菌床栽培マイタケの揮発性成分の比較をTable 5に示した。その揮発性成分の種類と含有量は、両者間で大

**Table 1** Volatile components of Maitake (Kagawa) in wood-log cultivation by GC/MS

Peak No.	Retention time (min)	Constituent	Area ratio (%)	Ratio (%)	Molecular weight	Coincidence ratio (%)
1	5.440	1-octene	0.232	0.293	112	94
2	6.452	isovaleraldehyde	0.530	0.668	86	94
3	6.637	ethanol	0.182	0.229	46	86
4	7.909	methyl isovalerate	0.056	0.070	116	87
5	10.008	p-xylene	0.021	0.026	106	95
6	10.962	limonene	0.020	0.025	136	96
7	11.058	1-pentanol	0.279	0.351	88	83
8	11.922	3-octanone	0.892	1.123	128	96
9	22.074	buthylated hydroxytoluene	0.018	0.023	220	98
10	29.682	5-hydroxymethyl-2-furfural	0.173	0.218	126	90

**Table 2** Volatile components of Maitake (Fukushima) in wood-log cultivation by GC/MS

Peak No.	Retention time (min)	Constituent	Area ratio (%)	Ratio (%)	Molecular weight	Coincidence ratio (%)
1	5.452	1-octene	0.352	0.711	112	97
2	6.638	ethanol	1.236	2.499	46	90
3	6.658	ethanol	1.341	2.710	46	90
4	9.117	isobutanol	0.095	0.192	72	70
5	10.017	m-xylene	0.027	0.055	58	91
6	11.066	isoamylalcohol	0.226	0.456	88	90
7	11.931	3-octanone	0.264	0.534	128	95
8	14.186	3-octanol	0.361	0.730	130	90

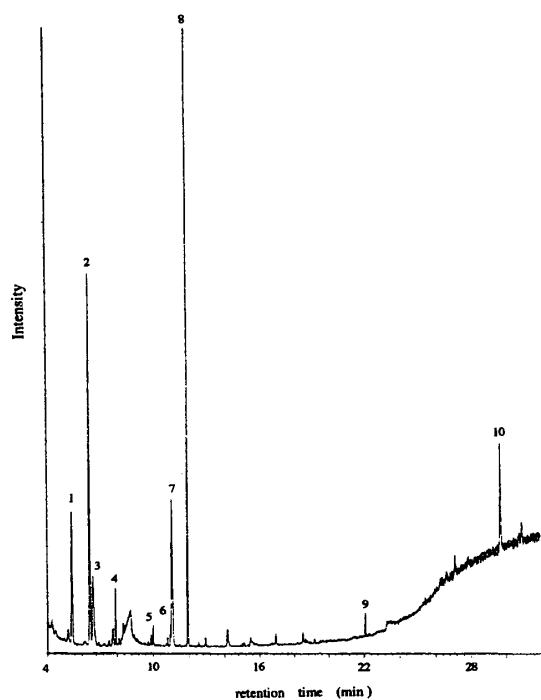
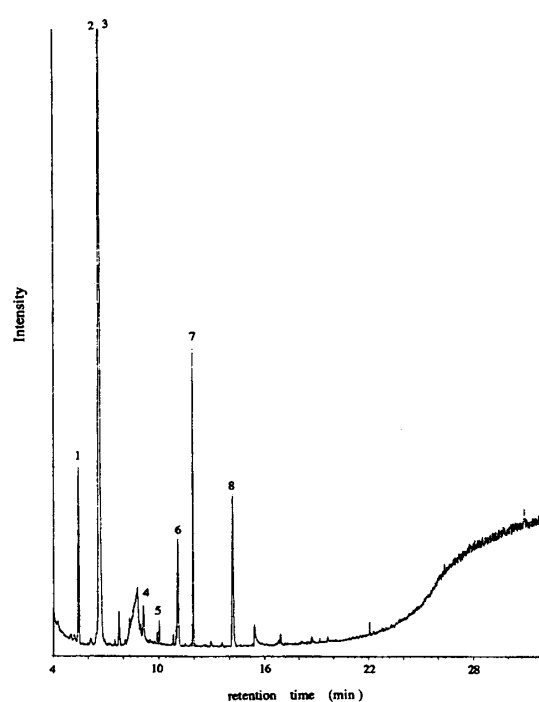
**Fig 1** Identification of volatile components of Maitake by GC/MS (Kagawa Maitake in wood-log cultivation)**Fig 2** Identification of volatile components of Maitake by GC/MS (Fukushima Maitake in wood-log cultivation)

Table 3 Volatile components of Maitake (Mori No.51) in sawdust cultivation by GC/MS

Peak No.	Retention time (min)	Constituent	Area ratio (%)	Ratio (%)	Molecular weight	Coincidence ratio (%)	
1	4.257	acetaldehyde	aldehydes	0.277	0.801	44	83
2	4.282	acetaldehyde	aldehydes	0.188	0.545	44	78
3	4.310	acetaldehyde	aldehydes	0.314	0.908	44	90
4	4.958	n-pentanal	aldehydes	0.005	0.016	86	80
5	5.217	acetone	ketones	0.168	0.484	58	49
6	6.025	ethylacetate	esters	0.023	0.067	88	49
7	6.227	dihydro-2-methyl-3-furanone	ketones	0.022	0.064	100	56
8	6.480	isovaleraldehyde	aldehydes	13.167	38.082	86	94
9	6.754	ethanol	alcohols	0.556	16.070	46	90
10	6.789	ethanol	alcohols	0.713	2.061	46	90
11	7.793	acetonitrile	others	0.048	0.139	41	47
12	8.378	toluene	others	0.039	0.112	92	92
13	9.771	ethyl benzen	others	0.029	0.084	106	94
14	10.033	p-xylene	others	0.042	0.122	106	97
15	10.837	m-xylene	others	0.018	0.051	106	95
16	10.984	limonene	terpenoids	0.019	0.054	136	96
17	11.271	isopentanol	alcohols	0.250	0.723	88	83
18	11.950	3-octanone	ketones	0.100	0.288	128	95
19	12.113	styrene	others	0.013	0.037	104	95
20	13.026	1-hydroxy-2-propanone	ketones	0.073	0.210	74	64
21	14.139	2-methyl-2-cyclopentene-1-one	ketones	0.021	0.061	96	94
22	15.275	1-octene-3-ol	alcohols	0.032	0.093	128	64
23	15.444	acetic acid	others	0.090	0.262	60	86
24	15.508	3-methyl thio propanal	aldehydes	0.160	0.462	104	98
25	16.668	linalool	terpenoids	0.029	0.085	154	74
26	16.792	propionic acid	others	0.071	0.204	74	81
27	17.266	1-acetoxy-2-propanol	alcohols	0.070	0.024	118	56
28	18.150	n-butyric acid	others	0.185	0.534	88	86
29	18.537	phenyl acetaldehyde	aldehydes	0.472	1.366	120	93
30	19.142	$\alpha$ -terpineol	terpenoids	0.038	0.111	154	91
31	21.528	2-methoxy-phenol	esters	0.043	0.125	124	86
32	21.735	cis-carveol	terpenoids	0.064	0.184	152	91
33	23.646	ethyl maltol	ketones	0.402	1.164	140	93
34	23.993	triacetin	esters	0.343	0.991	218	90
35	26.378	methyl anthranilate	esters	0.168	0.486	151	96
36	28.929	triethyl citrate	esters	0.542	1.567	276	91
37	30.203	ethyl vanillin	aldehydes	0.182	0.527	166	92
38	31.000	vanillin	aldehydes	0.407	1.177	152	96

きな差が認められた。原木栽培の加川マイタケの揮発性成分は3.026%、福島マイタケでは7.887%であるのに対して、菌床栽培の森51号マイタケは70.341%と、揮発性成分の全成分の占める割合は、菌床栽培の方が非常に多かった。森60号シロマイタケの揮発性成分は、10.499%と同じ菌床栽培の森51号マイタケと

比較すると少なかった。しかし、原木栽培マイタケより若干多くの揮発性成分が検出された。

また、原木栽培マイタケおよび菌床栽培マイタケの揮発性成分の種類を比較すると、原木栽培マイタケでは8~10成分と少ないのに対して、菌床栽培マイタケでは38成分と含有

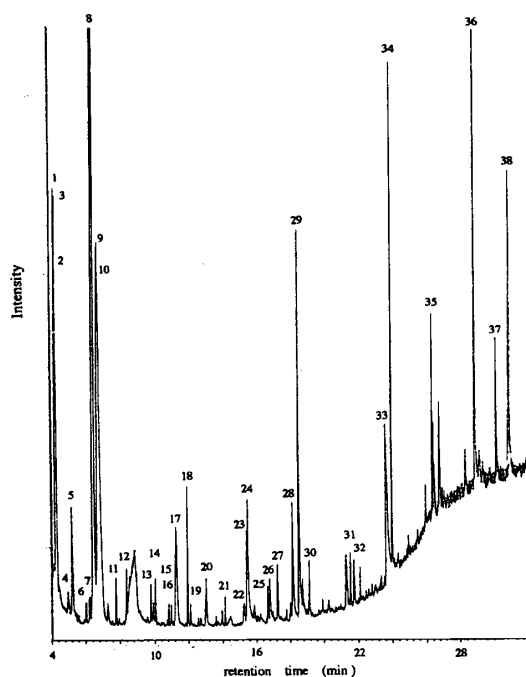


Fig 3 Identification of volatile components of Maitake by GC/MS (Mori No.51 Maitake in sawdust cultivation)

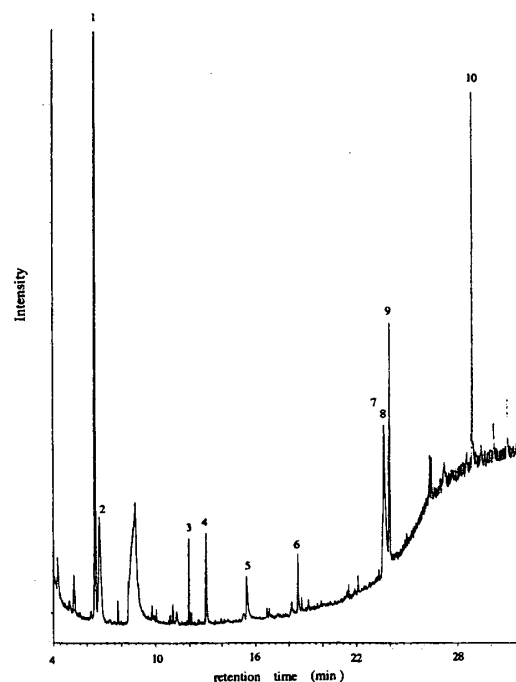


Fig 4 Identification of volatile components of Maitake by GC/MS (Mori No.60 White Maitake in sawdust cultivation)

Table 4 Volatile components of Maitake (Mori No.60 white) in sawdust cultivation by GC/MS

Peak No.	Retention time (min)	Constituent	Area ratio (%)	Ratio (%)	Molecular weight	Coincidence ratio (%)	
1	6.478	isovaleraldehyde	aldehydes	2.471	4.760	86	94
2	6.725	ethanol	alcohols	0.407	0.784	46	90
3	11.952	3-octanone	ketones	0.081	0.156	128	95
4	13.004	1-hydroxy-2-propanone	ketones	0.241	0.464	74	59
5	15.459	acetic acid	others	0.137	0.263	60	80
6	18.539	phenyl acetaldehyde	aldehydes	0.105	0.203	120	87
7	23.654	ethyl maltol	ketones	0.773	1.488	140	92
8	23.950	triacetin	esters	0.163	0.315	218	59
9	23.992	triacetin	esters	0.330	0.636	218	80
10	28.925	triethyl citrate	esters	0.743	1.431	276	81

成分の種類が多かった。さらに、菌床栽培マイタケ中には、アルデヒド類、ケトン類が多く検出されたのに対して、原木栽培マイタケでは検出されなかった。両栽培方法および各菌種に共通して検出された揮発性成分は3-オクタノンとエタノールであった。また、シロマイタケの揮発性成分の種類は、9成分と菌床栽培の森51号マイタケと比較すると少なかった。

原木栽培マイタケのアルデヒド類はイソバ

レルアルデヒド1種類であるが、菌床栽培マイタケでは、アセトアルデヒド、n-ペンタナール、イソバレルアルデヒド、3-メチルチオプロパナール、フェニルアセトアルデヒド、エチルバニリン、バニリンの7成分と多種類が検出された。

またアルコール類では、原木栽培マイタケはエタノール、1-プロパノール、イソブタノール、イソアミルアルコール、3-オクタノールが検出された。菌床栽培マイタケでは、

Table 5 Comparative table of volatile components of Maitake

Wood-log cultivation			
		constituent	ratio (%)
Kagawa	aldehydes	isovaleraldehyde	0.668
Maitake	alcohols	ethanol	0.229
		1-pentanol	0.351
	terpenoids	limonene	0.025
	ketones	3-octanone	1.123
Fukushima	aldehydes	—	—
Maitake	alcohols	ethanol	5.209
		isobutanol	0.192
		isoamylalcohol	0.456
		3-octanol	0.730
	terpenoids	—	—
	ketones	3-octanone	0.534
Sawdust cultivation			
		constituent	ratio (%)
Mori No.51	aldehydes	acetaldehyde	2.254
Maitake		n-pentanal	0.016
		isovaleraldehyde	38.082
		3-methyl thiopropanal	0.462
		phenyl acetaldehyde	1.366
		ethyl vanillin	0.527
		vanillin	1.177
	alcohols	ethanol	18.131
		isopentanol	0.723
		1-octene-3-ol	0.093
		1-acetoxy-2-propanol	0.024
	terpenoids	limonene	0.054
		linalool	0.085
		$\alpha$ -terpineol	0.111
		cis-carveol	0.184
	ketones	acetone	0.484
		dihydro-2-methyl-3-furanone	0.064
		3-octanone	0.288
		1-hydroxy-2-propanone	0.210
		2-methyl-2-cyclopentene-1-one	0.061
		ethyl maltol	1.164
Mori No.60	aldehydes	isovaleraldehyde	4.760
White Maitake		phenyl acetaldehyde	0.203
	alcohols	ethanol	0.784
	terpenoids	—	—
	ketones	3-octanone	0.156
		1-hydroxy-2-propanone	0.464
		ethyl maltol	1.488

エタノールの他はイソペンタノール、1-オクテン-3-オール、1-アセトキシ-2-プロパノールであった。アルコール類につい

ては、原木栽培マイタケと菌床栽培マイタケではあまり差はなかった。

テルペノイド類では、原木栽培マイタケは

## 要 約

リモネンだけであったが、菌床栽培マイタケではリモネンの他は、リナロール、 $\alpha$ -テルピネオール、シスカルベオールが検出され、原木栽培マイタケと異なる成分であった。

ケトン類では、原木栽培マイタケは3-オクタノンのみであったが、菌床栽培マイタケでは、3-オクタノンの他、アセトン、ジヒドロ-2-メチル-3-フラノン、1-ヒドロキシ-2-プロパノン、2-メチル-2-シクロペンテン-1-オン、エチルマルトールが検出され、原木栽培マイタケとは異なる成分であった。原木栽培マイタケには、テルペノイド類とケトン類はほとんど存在しないが、菌床栽培マイタケには両者が多量存在した。この相違は原木栽培マイタケと菌床栽培マイタケの特徴を示す結果であった。

食用きのこの揮発性成分は繊細であり、例えば、加工貯蔵による揮発性成分の変化は非常に大きく、7℃、66時間では新鮮物とほぼ変わらないが、27℃では総揮発性成分量が1/2に減少したと報告<sup>7)</sup>されている。また1-オクテン-3-オールの生成量では22℃、24時間で約1/2以下に、6℃でも2/3に減少したと報告されている<sup>7)</sup>。またC8系化合物の生成系の活性は収穫後からかなり急速に低下することを示しているので、きのこ本来の香りを味わうには低温で貯蔵することが揮発性成分を減少させない最良の手段である。

食用きのこに共通している揮発性成分は1-オクテン-3-オールや同じC8系アルコールやケトンおよびアルデヒドである<sup>8)</sup>。Table 5に示すように菌種の系統から比較してみると、森51号マイタケの揮発性成分では、アルデヒド類とアルコール類の成分が多い。同様に原木栽培の福島マイタケにおいてもアルコール類の含有量が高いので、福島マイタケは菌床系の菌種と考えられる。それに対して加川マイタケは、ケトン類の3-オクタノン含有量が高く、天然マイタケに近い香りの菌種ではないかと推察される。今後、天然マイタケとの比較分析を行いたい。

マイタケ特有の香りを示す揮発性成分について、ヘッドスペース法を用いたガスクロマトグラフ質量分析法で分析し、原木栽培と菌床栽培の栽培方法の違いによりどのような相違点があるか、またシロマイタケの揮発性成分について検討した。

1. 原木栽培である加川マイタケは、アルデヒド類は1成分0.668%、アルコール類は2成分0.580%、テルペノイド類は1成分0.025%、ケトン類は1成分1.123%であった。また、福島マイタケは、アルコール類は5成分6.587%、ケトン類は1成分0.534%であった。しかし、アルデヒド類およびテルペノイド類は検出されなかった。

2. 菌床栽培である森51号マイタケは、アルデヒド類は9成分43.884%、アルコール類は5成分18.971%、テルペノイド類は4成分0.434%、ケトン類は6成分2.271%、エステル類は5成分3.236%と、揮発性成分の種類および含有量ともに多く検出された。

3. 森60号シロマイタケは、アルデヒド類は2成分4.963%、アルコール類は1成分0.784%、テルペノイド類は1成分1.431%、ケトン類は3成分2.108%、エステル類は3成分2.382%であった。

4. 原木栽培マイタケおよび菌床栽培マイタケの揮発性成分の含有量を比較すると、両者間に大きな差が認められた。原木栽培の加川マイタケは3.026%、福島マイタケは7.887%に対して、菌床栽培の森51号マイタケが70.341%と揮発性成分の含有量は菌床栽培の方が非常に多かった。

さらに両者の含有成分の種類においても差は大きく、原木栽培マイタケでは8~10成分と少なかったのに対して、菌床栽培マイタケは38成分と多量の揮発性成分が検出された。このうちアルデヒド類、ケトン類は、原木栽培マイタケより菌床栽培マイタケの方が多く検出された。

両栽培方法に共通して検出された揮発性成



分は、食用きのこ特有の香りである3-オクタノンで分析した全てのマイタケから検出された。

本研究の一部は第49回日本食品保蔵科学会にて発表した。

## 文 献

- 1) 中村克哉：キノコの事典，朝倉書店（東京），P441（1993）
  - 2) 農村文化社：'96年版きのこ年鑑，農村文化社（東京），P158（1995）
  - 3) 菅原龍幸：キノコの化学，朝倉書店（東京），P99（1997）
  - 4) 日本香料工業会編：食品香料ハンドブック-化学的合成品以外の香料，厚生省生活衛生局食品化学課（東京），P354（1990）
  - 5) FUSAKO TAKAMA: Mushroom Sci., 11 (2), 767 (1981)
  - 6) SHU-TING CHANG, PHILIP G.MILES: Edible Mushrooms and Their Cultivation, CRC Press, Inc (Boca Raton, Florida) P203 (1987)
  - 7) 水野 卓，川合正允：キノコの化学・生化学，学会出版センター，P167（1992）
  - 8) 古川久彦：きのこ学，共立出版（東京），P255（1992）
-