

# 研究報文

## 食品の遊離アミノ酸の研究 (第2報)

### シイタケの遊離アミノ酸の季節的変動

布浦 弘\* 安福 英子\* 西田 豊子\*\*

#### Studies on the Free amino-acid in Food (Part 2)

#### Seasonal Variations of Free amino-acid Content in Shiitake Mushroom

Hiroshi Nunoura, Hideko Yasufuku, Toyoko Nishida

#### I. 結 言

シイタケは学名<sup>1)</sup> *Lentinus edodes* (Berk.) Sing. と称し、欧米のツクリタケ、中国の草如と並んで世界の代表的栽培キノコの一つであり、アジアに広く分布している。

我国における主産地は熊本、大分、宮崎、茨城、静岡、長野、福島などであり、生産地は全国各地にわたり、マツタケ、シメジとともに我国の代表的食用菌である。

我国において栽培がはじめられたのは、江戸時代であるといわれているが、鋸屑または種駒にシイタケ菌糸を純粹培養し、これを接種用の種菌としてシイタケを栽培する近代技術が用いられるようになったのは昭和に入ってからである。もともとシイタケは春と秋に山地の広葉樹(ナラ、ミズナラ、シイ、クヌギ、クリ、その他)の枯幹、切株に自然発生したものが最近では栽培管理技術の進歩と、春秋以外の季節でもシイタケが発生する新品種の発見によって一年中生産が出来るようになった。すなわち、原木に種菌を接種し、約一年伏せ込みした椀木を並びかえ、シイタケを発生させるのであるが、この際、温度、湿度を適当に調節することによってシイタケの発生をおさえたり、促進し

たりすることが出来る。すなわち椀木を目的の時期に浸水して湿気をあたえ、冬にはガラス室、ムロを利用して人為的に栽培されている。このような不時栽培が行なわれることによって我々は季節を問わず生シイタケを食することが出来るようになった。

シイタケは特有の風味、旨味を有し、日本料理、特に煮物、吸い物、精進料理に欠くことの出来ない食品として利用されている。以前はほとんど干シイタケが料理に用いられていたが最近の促成栽培により生シイタケとしての利用が多くなってきた。

シイタケは栄養学的にはプロビタミンDであるところのエルゴステリンを多量に含んでいることでよく知られており、これらの<sup>2)</sup>大部分は遊離状態で存在し、傘の部分に最も多く、熟度にもなって増加するといわれている。

シイタケの旨味成分については、多くの研究がなされており、<sup>3)</sup>武氏等はグアニール酸がシイタケの旨味の主成分であり、これに少量のグルタミン酸 (Glu.)、アスパラギン酸 (Asp.)、ヒスチジン (His.)、が関与していると報告している。また橋田氏等によると<sup>4)</sup>5'-グアニール酸を多量に含み、その他の遊離アミノ酸、Glu. などの相乗作用により呈味効果をもたらしっていると報告している。その他、脇田氏が干シイタケの糖、<sup>5)</sup>アミノ酸について報告しているが遊離アミノ酸としてはアルギニン (Arg.)、アラニン (Ala.)、Glu.、ロイシン

\* 本学食品化学研究室 \*\* 昭和45年卒業生

(Leu.), Asp., バリン (Val.), セリン (Ser.), グリシン (Gly.), His., メチオニン (Met.), 等であると報告している。

以上のように干シイタケの成分について多くの報告があるが、生シイタケの遊離アミノ酸についての報告はあまりみられない。そこで我々は最近一年中栽培され市場に出まわっている生シイタケについて、遊離アミノ酸の季節的変動を検討するため本実験を開始した。

## II. 実験の部

### 1. 実験材料

昭和45年7月から昭和46年5月まで京都府亀岡市で人工栽培された明治菌、大和菌のシイタケを使用した。

栽培条件としてはクヌギを原木とし、あらかじめ乾燥をして発生をおさえておいた椀木を浸水し、7月、8月は太陽光線のあまり入らない通風のよい小屋の中で、5月、9月は木の間を通して日光がもれる涼しい林の中で10月から3月まで温度19°C、湿度89%程度のビニールハウスの中で立て込みを行なって栽培されたものを使用した。

定量に際しては生シイタケを傘と柄の部位に分け、傘は直径7cm位の大きさをえらび、柄は同じ品種の柄を集め、いしづりを除いたものを用いた。柄については採取不能の場合は傘のみを定量した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料の調整

- 大和菌、明治菌の生シイタケを傘と柄に分け5gを米粒大に切り正確に秤量する。
- 75%エタノール60mlを加え、冷却器をつけ沸騰湯浴上で20分間抽出する。
- 抽出液を定量用濾紙で濾過し、再び75%エタノール40mlで20分抽出、濾過する。
- 残渣は40mlの75%エタノールで濾過し、抽出液と合せる。
- 濾液は減圧濃縮を行ないエタノールを除去する。
- 等量のエーテルを加え、よく振盪静置後、エーテル層を除き濾液は再び減圧濃縮して水分を除去し、シロップ状とする。
- 濃縮液をPH. 2.2のクエン酸緩衝液を用いて10mlに定容し、定量濾紙を用いて濾過し凍結保存する。
- 調整サンプルは冷蔵庫の中で解凍後、濃度調整のため2mlまたは4mlを正確に秤取し5mlに定容し、その0.5mlをKLA-3B型日立アミノ酸分析形を用いて定量した。

### 2-2 分析条件

中性、酸性アミノ酸

カラム 0.9×50cm

展開温度 55°C

分析時間 3時間

塩基性アミノ酸

カラム 0.9×15cm

展開温度 31~55°C

分析時間 4時間30分

樹脂 Aminex A-4

### 3. 実験結果

分析結果17種のアミノ酸を定量した。定量値はTable 1. 2 に示す通りである。

各アミノ酸のうち含有量が高く季節的変動の激しいものについて傘の部位のみで図示すると(リジン(Lys.), スレオニン(Thr.), Ser., Arg., Gly.) Fig. 1~5 の通りである。またもっとも旨味に関与していると思われる遊離アミノ酸, Ala., Glu., ヘニールアラニン(Phe.), プロリン(Pro.), Leu., について図示すると Fig. 6~10 の通りである。

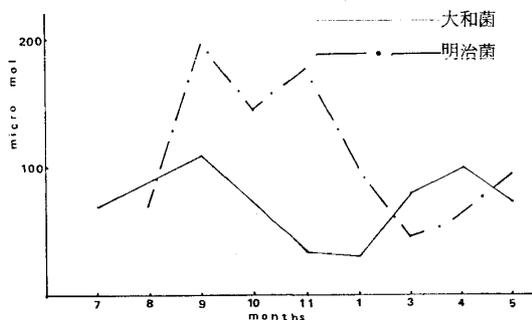


Fig. 1. Lysine

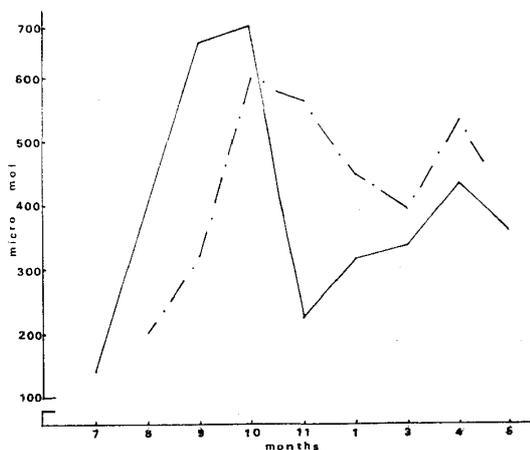


Fig. 2. Threonine

Table 1. 生しいたけ部位別(傘)遊離アミノ酸含量  $\mu\text{mol}/100\text{g}$ 

	7 月	8 月	9 月		10 月		11 月		1 月		3 月		4 月		5 月	
	大和菌	明治菌														
Lys.	69.9	70.7	109.4	196.1	72.2	144.9	33.6	173.1	30.9	99.7	77.0	45.9	98.5	64.6	72.8	96.8
His.	25.3	49.4	42.6	49.0	41.5	53.0	25.1	33.9	39.0	43.9	69.8	24.2	59.9	30.9	82.6	78.8
Arg.	46.9	62.2	103.1	90.5	123.5	75.8	44.9	29.0	30.0	39.5	57.8	27.0	45.0	74.5	39.6	74.8
Asp.	28.4	19.0	74.6	16.9	33.3	21.8	19.2	16.4	30.7	27.8	58.4	30.5	70.7	38.0	80.8	36.9
Thr.	142.0	207.4	655.4	321.8	702.2	600.2	227.5	563.0	319.9	451.9	339.4	395.4	437.4	535.9	360.3	468.6
Ser.	133.1	147.4	279.9	169.7	345.0	212.2	197.8	203.2	218.9	238.9	260.0	150.9	361.3	230.7	340.7	232.3
Glu.	124.1	173.5	210.1	278.7	291.5	300.6	170.5	319.8	271.5	339.4	369.0	318.0	359.9	293.9	449.0	274.4
Pro.	54.3	58.2	63.2	69.9	92.7	78.8	33.8	26.9	78.5	48.6	123.2	49.9	160.1	79.0	67.3	71.2
Gly.	73.8	129.8	122.5	108.5	161.1	101.0	79.1	116.9	73.2	131.1	167.3	100.6	229.0	118.8	295.6	136.7
Ala.	237.8	370.3	257.1	357.6	454.7	330.9	245.9	392.4	452.5	232.7	620.1	212.2	563.5	286.2	729.0	447.2
Cys.	31.9	25.0	29.3	47.4	16.5	21.6	14.8	21.3	12.8	19.7	43.3	23.4	45.5	26.2	70.3	66.4
Val.	71.6	129.8	78.0	81.3	100.9	53.5	35.7	60.2	47.7	46.4	122.0	47.5	222.3	55.9	125.9	74.6
Met.	12.0	35.4	23.1	12.1	33.8	17.9	13.3	42.6	9.4	31.8	34.4	10.5	62.8	23.5	25.9	25.3
Ileu.	38.5	64.4	49.3	52.7	65.5	27.9	30.9	29.7	32.6	34.8	104.9	30.8	148.9	28.7	80.0	51.3
Leu.	43.6	40.8	74.7	81.7	63.0	48.7	47.9	50.3	56.6	53.3	188.1	54.0	199.4	58.8	128.7	80.1
Tyr.	16.4	36.7	28.1	30.2	34.3	27.2	10.0	31.5	26.3	35.4	27.6	24.8	48.8	18.6	47.8	23.4
Phe.	25.3	54.0	47.8	49.0	66.4	38.8	23.9	38.2	36.3	33.5	97.9	34.0	121.0	38.9	81.4	52.9

Table 2. 生しいたけ部位別（柄）遊離アミノ酸含量  $\mu\text{mol}/100\text{g}$

	9 月		10 月		11 月		1 月		4 月		5 月	
	大和菌	明治菌										
Lys.	166.6	220.9	86.9	97.8	51.2	38.7	48.3	49.4	63.1	84.8	61.8	111.2
His.	47.0	36.1	33.4	30.4	28.0	25.8	23.8	32.4	82.3	36.1	23.0	55.1
Arg.	25.3	66.3	92.2	34.4	30.5	30.4	32.2	64.9	83.1	101.5	114.9	68.3
Asp.	109.8	26.7	111.5	38.2	31.4	22.3	24.1	68.7	40.7	90.5	21.9	33.0
Thr.	457.8	204.2	443.0	279.9	270.8	256.3	287.2	235.2	453.1	375.3	340.4	301.5
Ser.	172.7	133.4	222.6	98.9	120.9	103.8	116.9	129.2	164.6	149.0	160.0	255.6
Glu.	308.6	104.2	188.1	101.5	144.6	156.7	113.9	230.2	272.2	184.7	156.7	102.8
Pro.	75.8	68.8	40.0	48.7	56.4	40.7	39.7	37.1	70.5	62.8	85.6	64.9
Gly.	137.4	97.8	120.0	110.9	128.4	123.4	90.4	119.1	124.6	119.6	135.2	165.0
Ala.	256.2	247.2	311.9	170.7	288.4	203.4	347.5	327.6	238.4	199.4	323.3	332.6
Cys.	17.0	24.5	13.3	29.1	25.2	15.4	28.8	10.5	34.3	21.9	40.9	38.2
Val.	71.1	65.2	59.0	32.4	44.9	35.6	53.3	38.0	86.9	50.3	37.1	71.1
Met.	30.5	19.6	19.2	23.9	17.6	22.3	11.0	23.3	35.4	24.6	13.0	22.7
Ileu.	47.6	50.5	38.5	18.1	33.5	20.5	27.7	27.9	70.4	30.5	29.2	43.0
Leu.	81.7	77.3	75.7	40.9	49.3	34.3	45.7	40.0	102.4	48.8	58.0	70.6
Tyr.	15.3	16.6	18.5	9.2	9.4	10.8	24.0	15.8	8.1	13.9	11.5	11.0
Phe.	55.4	47.3	49.1	34.5	28.0	23.7	32.5	25.7	65.8	34.1	35.3	41.9

生シイタケ中、比較的少量に含まれている遊離アミノ酸は Thr., Ser., Glu., Ala., であり、少ない遊離アミノ酸は His., Met., シスチン (Cys.), チロシン (Tyr.) である。

品種別にみると大和菌、明治菌とも17種のアミノ酸が存在しているが、品種により含有量に大差があり、特に大和菌の方が含有量の高いものが多い。また大和

菌においては季節的変動が大きく、春・秋に増加するアミノ酸が多く、4月、5月に最高値を示すアミノ酸が多い。(Val., Ileu., Leu., Phe., Ser., Ala., Gly., Pro., Glu., Asp., His.)

これにくらべて明治菌は季節的変動は大和菌ほど顕著な差は示さないが、しかし9月、10月、4月、5月に増加の傾向を示すものも多く、特に旨味に関係する

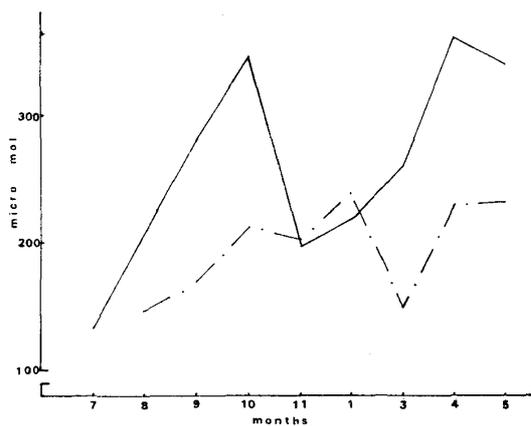


Fig. 3. Serine

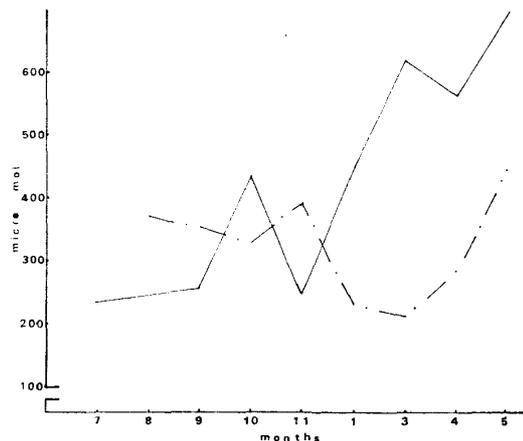


Fig. 6. Alanine

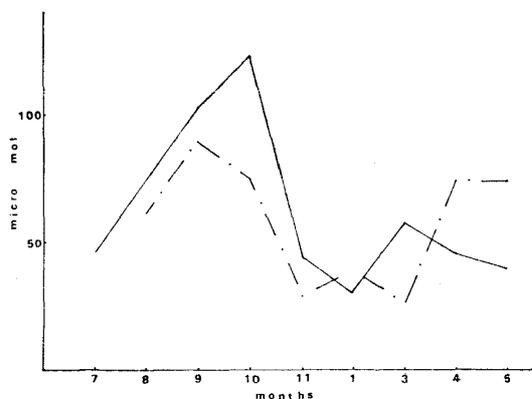


Fig. 4. Arginine

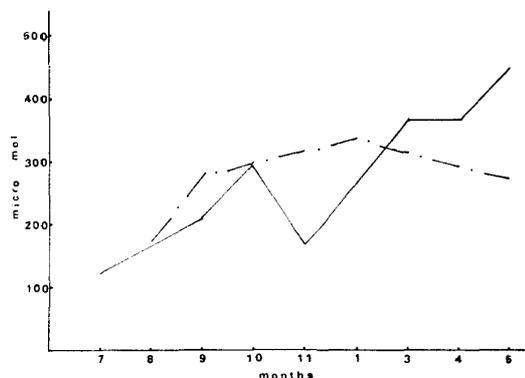


Fig. 7. Glutamine

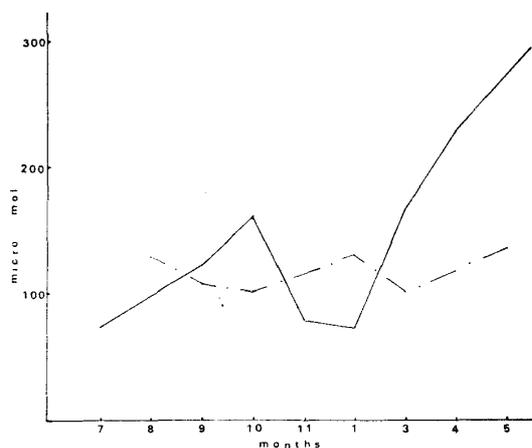


Fig. 5. Glycine

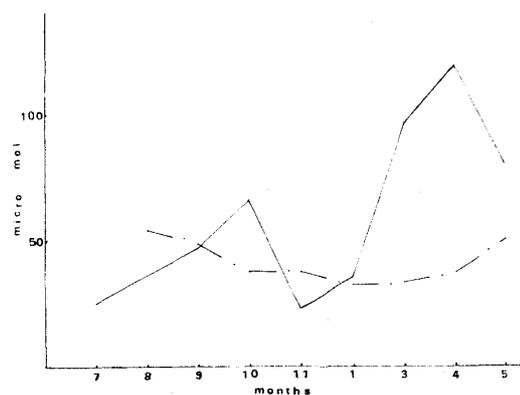


Fig. 8. Phenyl alanine

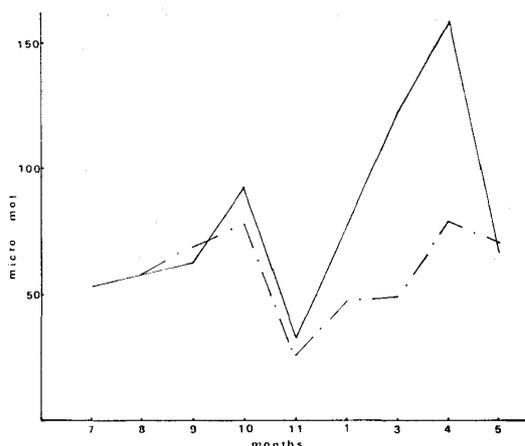


Fig. 9. Proline

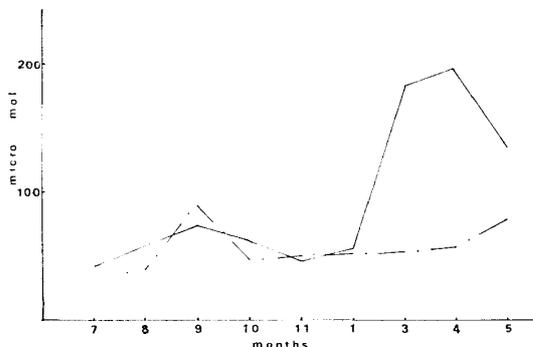


Fig. 10. Leucine

と思われるアミノ酸がこの傾向を示している。(Pro., Phe., Glu., Ala.)

Thr. については明治菌, 大和菌とも季節的変動が大きく, 特に秋10月には大和菌では7月に比して約4.8倍, 明治菌では約2.8倍の増加を示している。4月においても Thr. の含有量が比較的高く, このことはシイタケの風味に何らかにおいて関与しているものと考えられる。

部位別変化をみると傘と柄においては傘の方に約20%程度多く含まれているものが多く, Lys., Asp., Arg. のみは比較的柄に多く含まれている。部位別の季節的変動をみると傘と柄はほぼ同様の増減を示し, 著るしい差は認められなかった。

旨味に関係し, 5'-グアニール酸と相乗効果をもたらしていると思われるアミノ酸の変化をみると品種によっても異なるが, 一般に秋10月, 春4月, 5月に最高値を示すものが多い。主に旨味に関与していると思われるアミノ酸について検討してみると, Glu. では明治菌においては8月はやや少ないが, 秋から春にかけては平均的に含まれており, また大和菌においては7月に比して, 5月が最高値を示し約3.7倍も多く含まれている。

Ala. については大和菌, 明治菌とも5月が高く大和菌では最低値の月に比して約3倍, 明治菌では約2倍含有している。

Pro. については明治菌, 大和菌とも10月, 4月が高く大和菌では顕著な差を示している。

その他のアミノ酸として Phe., Leu., Asp. については大和菌において10月, 4月, 5月に増加しているが, 明治菌では変動が少ない。

His. については明治菌, 大和菌とも5月に増加しているが, 秋には変動は認められない。

これらのことより品種により含有量にかなりの差が認められるが, 旨味に関与していると思われる遊離アミノ酸の含有量の変動はシイタケの自然発生の季節, すなわち10月, 4月, 5月に多量に含有し, これらのアミノ酸が味の相乗作用に多いに役立っているものと考えられる。

### III. 要約ならびに考察

1) 生シイタケ中, 17種の遊離アミノ酸を定量し, 季節的変動, 部位別変化を検討した。シイタケは菌種, 栽培条件, 特に湿度, 温度による成分変化, 個体差による差異が考えられるが, 季節的変動は菌種, すなわち品種の違いにより, かなりの差が認められ, また含有量においても同様の傾向が認められる。

これらのことは, きのご類の遊離アミノ酸の相違はきのごに存在する酵素の影響による場合が多いと J.B. Summer<sup>7)</sup> らがのべている如く菌種による差が大きいことがうかがえる。

明治菌, 大和菌を比較した場合, 大和菌においては夏7月は遊離アミノ酸含量が低く, 4月, 5月に最高値を示すものが多いということは, 大和菌は4月, 5月すなわち春に味が一層増す品種であると考えられる。これに対して明治菌では秋10月, 4月, 5月に増加が認められるが顕著な差はなく, また夏8月においても遊離アミノ酸があまり減少しない傾向から比較的年中利用され, 味においても, あまり変らない品種であると考えられる。

2) 傘と柄の部位別変化は傘の方に多量の遊離アミノ酸が含まれており, その中, 成育過程に何らかの影響をおよぼしていると思われる Lys., Asp., Arg. のみは柄に多く含まれていることが認められた。

3) 旨味に関与していると思われる遊離アミノ酸について検討したが, 大和菌, 明治菌とも秋10月, 春4月, 5月に多量に含有するものが多い, 特に大和菌においては4月, 5月に最高値を示すものが多い。我々は年中促成栽培により生シイタケを利用することが出来る

が、やはり味においては春と秋が最もおいしいことが遊離アミノ酸の変動からも推察出来る。特に Thr. については明治菌、大和菌とも秋10月に最高値を示し、著るしい増加を示すことは Thr. が風味、特に香りに何らかの影響をおよぼしているのではないかと考えられる。このことは今後の研究に期待したい。

#### 参 考 文 献

- 1) 今関六也, 本郷次雄 原色日本菌類図鑑
- 2) 監修 井上吉之 日本食品事典
- 3) 武恒子, 大塚一止: 栄養と食糧, **18**, 38 (1965)
- 4) 橋田 度: 醸造学会昭和37年度大会講演
- 5) 脇田正二: 日本農芸化学会誌, **36**, 96 (1962)
- 6) 日立アミノ酸分析器説明書
- 7) J.B. Summer, K. Myrbäck :  
The Enzymes, chemistry and mechanism of  
action **2**, 216 (1951)