

北海道産マツタケの主要香気成分 —子実体における部位別の化学組成—

性能部 保存グループ 関 一人

■はじめに

20年以上前に、職場の先輩から「岡山県に住んでいる友人からマツタケとホンシメジを送ってもらったから、食べに来ないか？」という大変結構なお誘いを受けたことがあります。いずれも網焼きにしたものをいただいたのですが、“香りマツタケ、味シメジ”ということわざの真意を身をもって知ることができ、大いに感動した記憶があります。

マツタケ (*Tricholoma matsutake*) は植物と共生する菌根性キノコで、その子実体は“シロ”と呼ばれる直径数メートルの環状の地中菌糸体の上に発生し^{1,2)}、人工栽培が困難とされています。北海道ではあまりなじみが少ないマツタケですが、じつは道東北部や道央南部のトドマツ林、アカエゾマツ林、ハイマツ林などにおいて発生することが知られています(図1)^{1,2)}。

マツタケの国内生産量は1941年の1万2千トンピークに激減し、2018年では63トンで^{3,4)}国内消費量の5%程度にとどまり、同消費量の95%は中国、韓国、カナダ、アメリカ、トルコなどの外国産に頼っています。そのような経緯もあり、1970年代からマツタケの山林における増産に関する研究が始められ⁵⁾、林産試験場においても北海道の針葉樹人工林を対象として同様な試みに取り組んでいます⁶⁻¹⁵⁾。

キノコの香りは、美味しさに大きな影響を与えることが食習慣で一般的に認められています。また、その香りは、古今東西においてマツタケをはじめとしてシイタケ、トリュフ、ポルチーニ(ヤマドリタケ)などのキノコの価値・価格を左右する重要な要素とされています。さらに、これらの香りはそのキノコが同一種であっても産地、収穫・採取時期、乾燥などの加工法によっても異なることが経験的および学術的¹⁶⁻¹⁹⁾にも認められています。

ここでは、2014年9月中旬に、経常研究「菌根性きのこ感染苗作出技術の開発」(H21-27: 2009-2015)における北海道北東部でのトドマツ林のマツタケ発生地の調査に同行した際に、採取されたマツタケの2本について、これまでに報告例の少ない、子実体の部位別に主要香気成分の化学組成の分析を行った結果について紹介します。



図1 トドマツ林におけるマツタケ子実体の発生状況

■マツタケの香気成分

マツタケの香気に関する2種類の揮発性化合物が、1930年代に日本人によって、初めて明らかにされました²⁰⁻²³⁾。その後、主要な香気成分として3種類の化合物が存在することが分かっています(図2)¹⁶⁾。

アルコール化合物である炭素数8の1-オクテン-3-オール(図2-1)は、マツタケから初めて発見された物質で別名“マツタケオール”とも呼ばれており、いわゆる“キノコ臭”を有していますが、濃度によってはフルーティーな香りを演じ、シイタケ、マッシュルームなど、キノコ全般に含まれていることが知られています¹⁶⁾。また、同じ炭素数8のcis-2-オクテン-1-オール(図2-2)もキノコのフルーティーな香りに寄与することが分かっています²⁴⁾。さらに、キノコの香気成分には、アルコール以外のアルデヒド、ケトン、エステル、ラクトンなどの微量な炭素数8の化合物が多数存在することが知られており、これらもキノコの香りに寄与していることが知られています^{24,25)}。

芳香族アルキル・エステル化合物であるメチルシンナメート(ケイ皮酸メチル)(図2-3)は、爽やかな樹脂香・バルサム香を有し、マツタケ特有の香りに最も寄与していることが分かっています^{16,24,25)}。私の経験では、2014年9月のトドマツ林におけるマツタケ発生地の調査に同行した際に、いくつかのマツタケを採取した先行者の後を歩くと、当該化合物の香りが漂ってきたことが強く印象に残っています。

その他の微量成分についても詳細に調べられており、子実体には、共生種である針葉樹の樹脂に含有する、 α -ピネン、リモネン、*p*-シメン、ボルニルアセテートなどの炭素数10程度のモノテルペン類も微量に含有していることが報告されています²⁶⁾。

追加情報になりますが、日本における一般庶民のマツタケ食文化の定着は江戸時代からとされています。一方、戦後、即席お茶漬け食品を他に先駆けて開発したN食品企業では、1960年代に“マツタケ風のお吸い物”を開発・販売し、現在でも人気商品の一つとなっています。当該製品に含まれるマツタケ香料には、人工合成された1-オクテン-3-オール（図2-1）とメチルシンナメート（図2-3）が含まれています。ちなみに、日本人はマツタケの香りに対して一般的に好感を持ちますが、欧米人はこの香りに対して苦手意識を持っているとのこと。

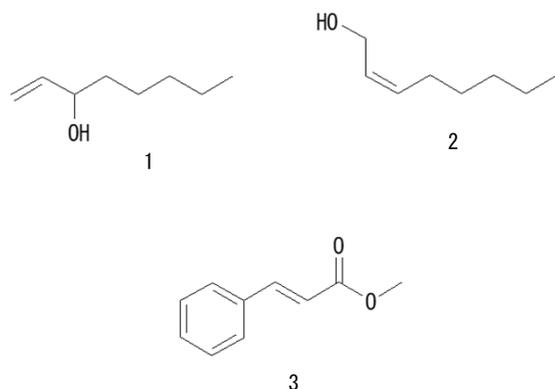


図2 マツタケの子実体に含まれる香気に寄与する主要成分の化学構造¹⁶⁾

1: 1-オクテン-3-オール, 2: cis-2-オクテン-1-オール
3: メチルシンナメート

■北海道産マツタケの香気成分の化学分析

採取した子実体2本（図3）の概要は表1のとおりです。それぞれ採取場所が20m以上離れていたため、別々の“シロ”からの子実体であると考えられました。香気成分が揮発しないように、子実体は化学分析に供するまで-30°Cの冷凍庫で保存し、分析の直前に図4のように子実体の傘、柄上部、柄下部から試料を採取しました。その後すぐに、液体窒素の存在下においてホモジナイザーを用いて粉碎し、粉碎物を有機溶媒で抽出し、抽出液を適宜希釈して分析に供しました。

マツタケの香気成分を調べるために、既報²⁷⁾を改変した方法で、ガスクロマトグラフィー-質量分析計

(GC-MS) データ、標準物質のGC-MSデータ、化合物の質量スペクトルの公開データベース²⁸⁾との比較により同定分析を行いました。また、ガスクロマトグラフィー-水素炎イオン化検出器分析計 (GC-FID) および標準物質を用いて、定量分析を行いました。子実体の採取から分析までは3週間以内に行いました。



図3 採取した2本のマツタケ子実体
(左から子実体AおよびB、いずれも価格的には中位のいわゆる“やや開きマツタケ”であるが、マツタケご飯には合うといわれている)

表1 採取した子実体の大きさ・重量

	長さ	傘最大径 柄最大径		重量
		(mm)		
子実体A	180	85	31	92
子実体B	150	70	36	75

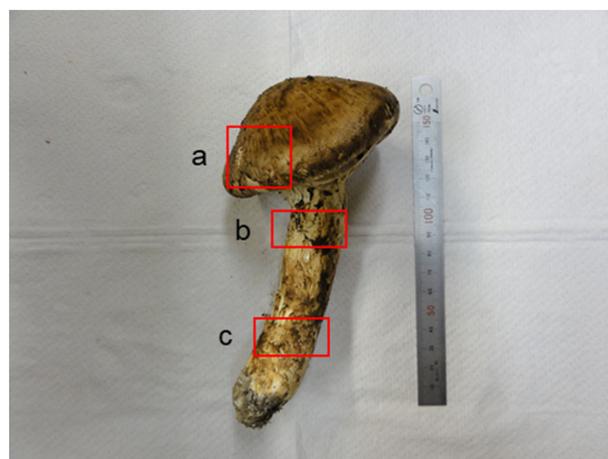


図4 マツタケ子実体における試料の採取部位 (子実体A)

a: 傘部, b: 柄上部, c: 柄下部

■北海道産マツタケの子実体における部位別の化学組成

今回のマツタケ子実体の化学分析の結果、既報¹⁶⁾で示されている主要香気成分である1-オクテン-3-オール（図2-1）とメチルシンナメート（図2-3）の存在が確認されました（図5、表2）。しかしながら、cis-2-オクテン-1-オールは確認できませんでした。

マツタケの香りを最も特徴づけるメチルシンナメートは、傘部>>柄上部>柄下部の順に多く含まれている傾向を示し（表2）、傘のヒダ、胞子に含まれているという既報²⁹⁾と符合しました。また、当該化合物は、子実体の全体を試料とした場合において、日本産（信州産）マツタケのほうが韓国産よりも多いことが報告されています¹⁶⁾。

1-オクテン-3-オールについては、今回の結果では、部位別による含有量の傾向は認められませんでした（表2）。一方、香気を多く発すると考えられる傘部において、1-オクテン-3-オールは、メチルシンナメートよりもかなり少ないことが認められました（図5、表2）。これまでに、信州産および韓国産の両マツタケにおいて、1-オクテン-3-オールはメチルシンナメートよりも圧倒的に多く含まれていること

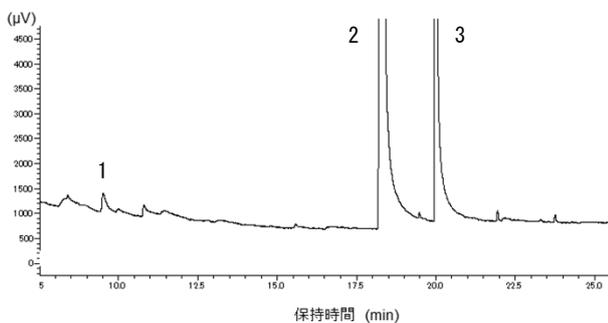


図5 子実体Aの傘部を試料としたGC-FIDクロマトグラム

1: 1-オクテン-3-オール, 2: 内部標準物質 (n-トリデカン), 3: メチルシンナメート

表2 採取した子実体の主要香気成分の化学組成

	1-オクテン-3-オール			メチルシンナメート		
	傘部	柄上部	柄下部	傘部	柄上部	柄下部
	(μg/g) ^{a)}			(μg/g) ^{a)}		
子実体A	0.39	0.51	1.00	15.67	0.76	0.00
子実体B	3.05	2.82	1.53	9.81	1.36	0.05

^{a)} 試料の絶乾重量に対する含有量

が示されています¹⁶⁾。

以上の結果から、今回採取した北海道産マツタケの主要香気成分の化学組成、すなわち傘部における1-オクテン-3-オールとメチルシンナメートの含有比は、既報における信州産および韓国産の子実体全体の化学組成とは相違のあることが示唆されました。しかしながら、今後、子実体の採取地・時期および成熟度・個体数・部位、試料の調製方法、分析方法などに関して、検討の余地があると考えています。

■おわりに

本稿では、北海道北東部のトドマツ林から採取されたマツタケの子実体の部位別の香気成分の化学組成について紹介しました。マツタケの香りは採取地域で差があることが認められており¹⁶⁾、市場価格にも大きく反映する重要な要素とされています。今回は、北海道の1地域のトドマツ林分で採取された2本のマツタケのみの結果でしたので、今後は他地域の異なる樹種林分に発生する子実体についても同様の検討を進める必要があると考えています。

■引用文献

- 1) 村田義一, 南出隆司: 北方林業, 41, pp. 293-299(1989).
- 2) 村田義一ほか: 北海道林業試験場報告, 第38号, pp. 1-22(2001).
- 3) 総務省統計局: 特用林産物国内生産量の推移(2004).
- 4) 総務省統計局: 主要特用林産物国内生産量の推移(2019).
- 5) 小川 真ほか: 日本林学会誌, 60, pp. 119-128(1978).
- 6) 宜寿次盛生: 林産試だより, 10月号, p. 2(2010).
- 7) 宜寿次盛生: 林産試だより, 12月号, pp. 3-4(2011).
- 8) 宜寿次盛生: 日本森林学会大会発表要旨集, 124(0), p. 321(2013).
- 9) 宜寿次盛生: 林産試だより, 6月号, p. 5(2013).
- 10) 宜寿次盛生: 林産試だより, 3月号, pp. 4-5(2014).
- 11) 宜寿次盛生ほか: 日本きのこ学会第20回大会講演要旨集, 2A-25, pp. 89(2016).
- 12) 東 智則, 宜寿次盛生: 林産試だより, 6月号, p. 3(2016).

- 13) 宜寿次盛生ほか：林産試験場報, 545, pp. 19–26 (2017).
- 14) 宜寿次盛生ほか：林産試験場報, 545, pp. 27–36 (2017).
- 15) 宜寿次盛生ほか：林産試だより, 7月号, p. 10 (2019).
- 16) 高間聡子ほか：日本食品工業学会誌, 31, pp. 14–18 (1984).
- 17) Wu, C-M., Wang, Z. : Food Science and Technology Research, 6, pp. 166–170 (2000).
- 18) Vita, F., *et al.* : Scientific Reports 5, 12629, doi:10.1038/srep12629 (2016).
- 19) Bozok, F., *et al.* : Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, 43, pp. 192–195 (2015).
- 20) 岩出亥之助：日本林学会誌, 18, pp. 528–536 (1936).
- 21) 岩出亥之助：日本林学会誌, 19, pp. 414–420 (1937).
- 22) 村橋俊介：理科学研究所彙報, 15, pp. 1186–1196 (1936).
- 23) 村橋俊介：理科学研究所彙報, 16, pp. 548–561 (1937).
- 24) 井上重治：微生物と香り-マイクロの世界のアロマの力-, フレグランスジャーナル社, 東京 (2002).
- 25) 城 斗志夫ほか：におい・かおり環境学会誌, 44, pp. 315–322 (2013).
- 26) Yajima, I., *et al.* : Agricultural and Biological Chemistry, 45, pp. 373–377 (1981).
- 27) Kimball, B.A., *et al.* : Journal of High Resolution Chromatography, 18, pp. 221–225 (1995).
- 28) NIST : <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (2013).
- 29) 服部武文ほか：日本きのこ学会第18回大会講演要旨集, 2P–22, pp. 136 (2014).