

中国産薬用茶の成分及び樽ポリフェノール生成機構に関する化学的研究

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 生命薬科学専攻 李 海舟

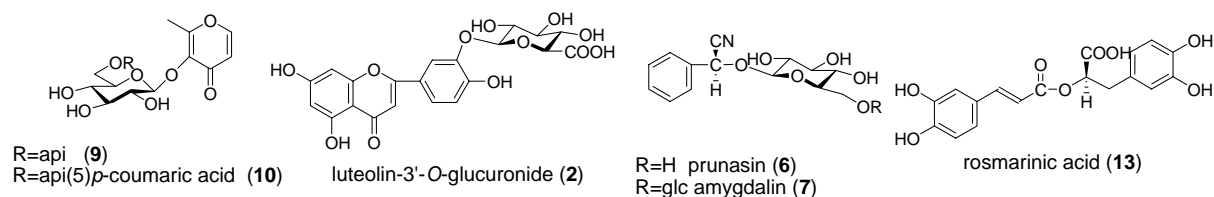
[目的]

高齢化社会を迎えて食品による健康維持に関心が集まる中で、1990年頃からポリフェノール類のもつ抗酸化作用などの機能が注目され、赤ワイン、茶、果物類のポリフェノールについて多数の研究が行われている。疫学的にも動脈硬化や癌の予防と食品ポリフェノールとの関連が示唆され、日常的に摂取している食品に加え、世界各地で古くから食用にされてきた食品の再評価も行われている。そのような背景の下で、本研究ではまず、ポリフェノールを含む中国民間で用いられている2種の薬用茶を選び、成分を解明することを目的として研究を行った。次にポリフェノール研究の一環として、ウイスキーなどに含まれる樽ポリフェノールの化学的解明を目的として樽製造時における成分変化を再現し、二次的に生成するポリフェノールなどの構造を明らかにした。

[結果・考察]

1. シソ科クリバ茶のポリフェノール及び関連化合物¹⁾

民間薬として風邪、せきなどの治療に使用されているシソ科クリバ茶 (*Elsholtzia rugulosa* Hemsl.) から、フラボノイド及びその配糖体、コーヒー酸誘導体、青酸配糖体などの既知化合物12種と2種の新しい maltol 配糖体(9, 10)を得た。特に、抗酸化及び抗炎症作用を持つフラボノイド配糖体 luteolin 3'-O-β-D-glucuronide (2)と強い抗酸化作用が知られる rosmarinic acid(13)が多量に含まれ、その他、鎮咳作用のある青酸配糖体 prunasin(6)と amygdalin(7)が得られた。これらの成分の存在は中国でこの植物が風邪薬などとして長く飲用されていたことを裏付けている。この青酸配糖体はウメやピワなどのバラ科植物の成分として知られるが、シソ科植物から分離されるのは極めて珍しく、本研究が二例目であった。



2. バラ科甜茶のポリフェノール及び関連化合物²⁾

甜茶と称するお茶は4種類知られているが、最もよく用いられるのは中国広西省に分布するバラ科植物 *Rubus suavissimus* S. Lee の乾燥葉である。この甜茶はジテルペン配糖体の rubusoside などの甘味成分を含み、食品添加物としても利用されている。甜茶葉の含水アセトンエキスから、9種の既知化合物と、新規化合物として、1種の ellagitannin 単量体(24)、1種の二量体 (25)、2種の三量体(26, 27)及び2種の四量体 (28, 29)を単離し、それらの構造を NMR, MS, CD 等の各種スペクトルデータ及び部分加水分解などの化学的手法により決定した。得られた化合物とバラ科植物ワレモコウから得られている3種の関連 ellagitannin について糖分解酵素 (α -amylase)阻害活性を比較した結果を Fig. 1 に示した。甘味成分の rubusoside には阻害活性は認められなかったが、ellagitannin 類はいずれも阻害活性を示し、そのうち、glucose の1位に

β -galloyl 基をもつ化合物群が特に強い阻害活性を持つことが示され、活性が分子量に依存しないこともわかった。天然甘味料である甜茶は糖分解酵素阻害作用も持ち、血糖値上昇抑制効果が期待できることから、甜茶の有用性が高まった。

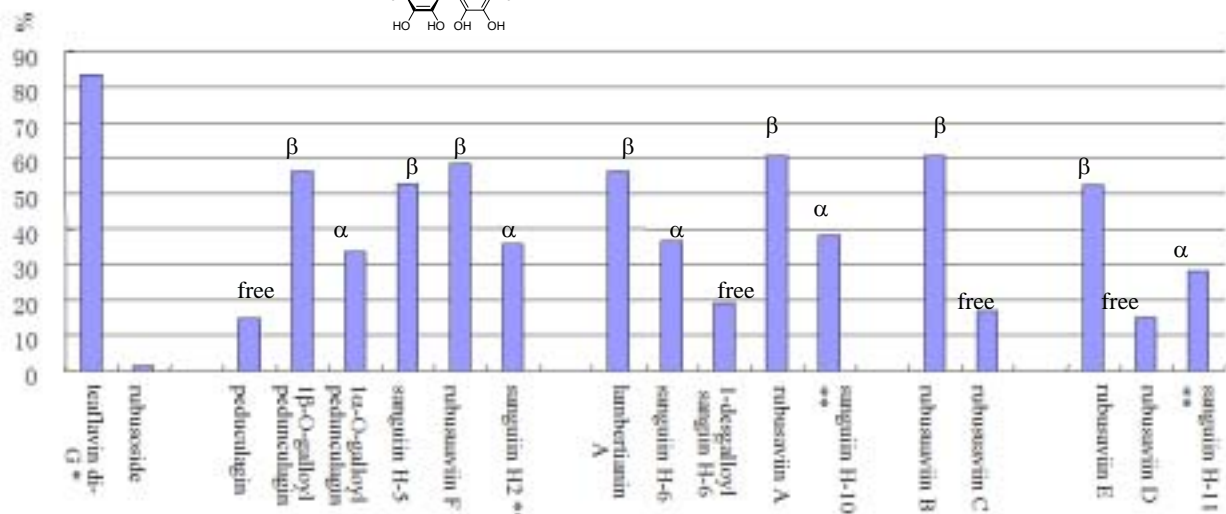
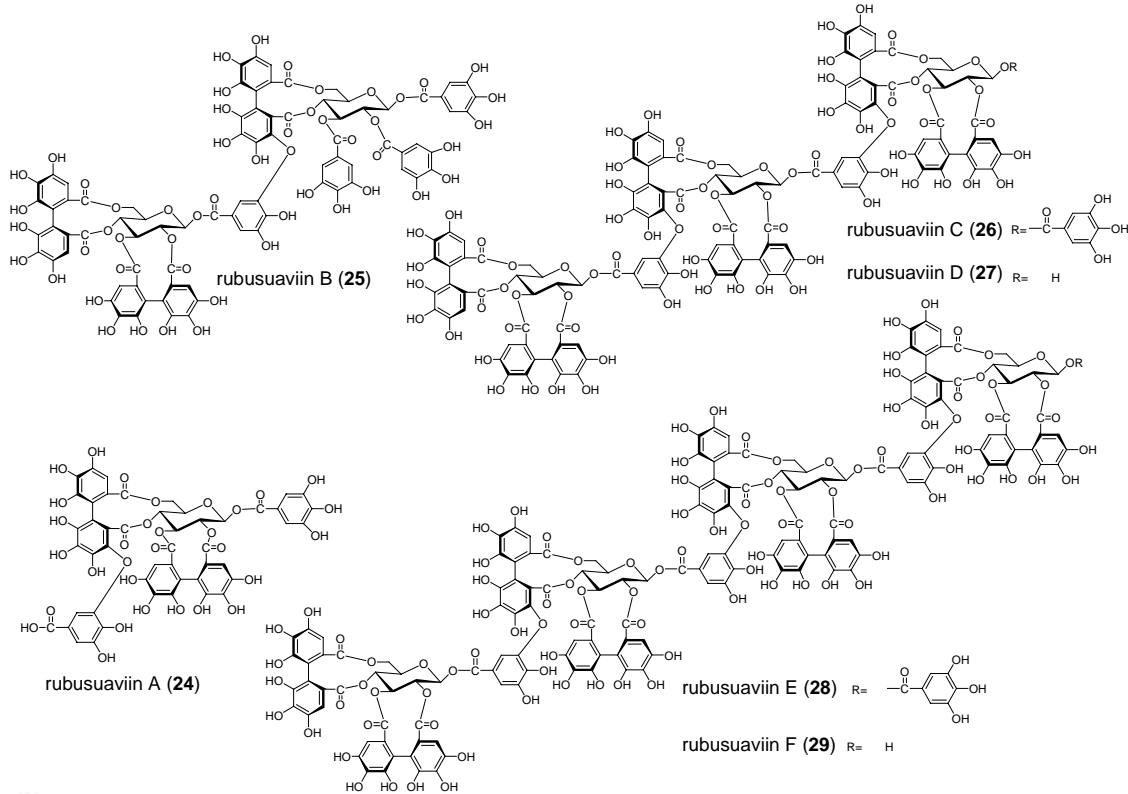


Fig. 1 The α -amylase inhibition activity

(*isolated from black-tea, ** isolated from *Sanguisorba officinalis* L.)

3. 樽材のポリフェノール及び関連化合物

樽製造時における乾燥や焙煎（チャー、あるいはトースト）が、ウイスキーなど貯蔵酒中のポリフェノールに大きく影響を与えている。樽製造時を模してオーク材を 200 で 30 分加熱すると、加熱前に存在しない成分が生成し、HPLC で比較するとそのパターンはウイスキーに含まれるものと類似していた。生成物の多くはリグニンが分解されて生成する低分子フェノール化合物であることが分かった。一方、加熱前に存在するタンニン類は加熱により分解し、複雑な混合物となっていた。それらについて分離精製を行ったところ、7つの新規ポリフェノールを含む 27 種の化合物を得た。

それらの構造から、元来オーク材に多く含まれる castalagin と vescalagin の熱分解機構を chart 1 に示すように推定した。この反応はウイスキーの褐色の色素形成に関係していると思われる。

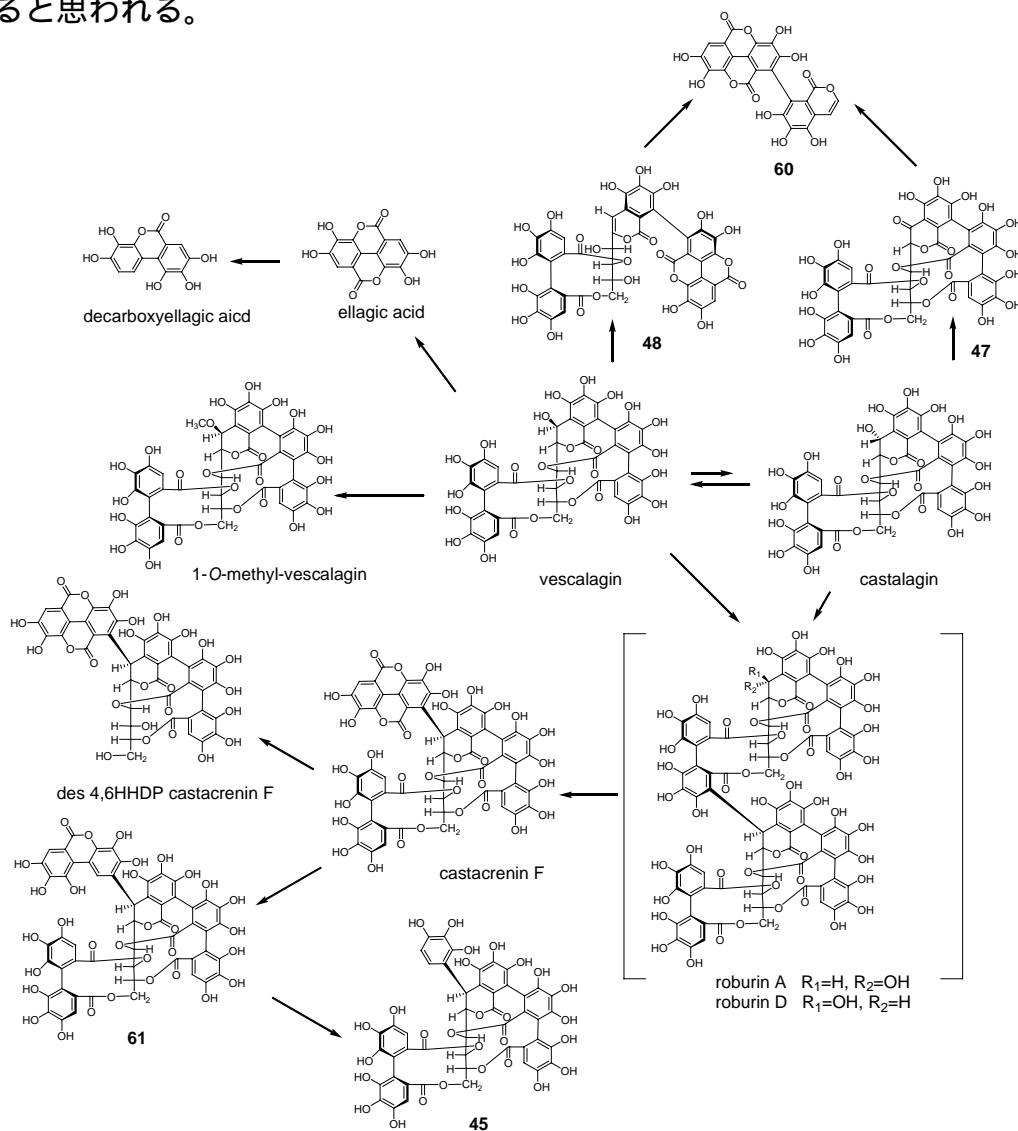


Chart 1 Pyrolysis of ellagitannin in the heated oak

[結論]

本研究で、中国で飲用されている 2 種の薬用茶について、成分を明らかにすると共に、機能性と成分との関連を見出すことができた。特に甜茶の ellagitannin の構造と糖分解酵素の阻害活性の相関は、天然甘味料である本植物の新たな機能性を見出したと考えている。また、ウイスキー、ブランデー、ワインなどを熟成する際に使用される樽をオーク材を原料として製造する際のリグニン及びタンニンの分解について多くの知見を得たことで、貯蔵酒の風味と樽材由来の成分との関連を検討する上で重要な結果として位置づけられる。

参考文献

- 1) Li H.-Z., Tanaka T., Zhang Y.-J., Yang C.-R., Kouno I., *Chem. Pharm. Bull.*, **55**, 1325-1331, (2007).
- 2) Li H.-Z., Tanaka T., Zhang Y.-J., Yang C.-R., Kouno I., *J. Nat. Med.*, **62**, 75-78, (2008).