

茶葉およびケイヒの加工過程における ポリフェノール成分の化学変化

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科生命薬科学専攻 松尾洋介

[目的]

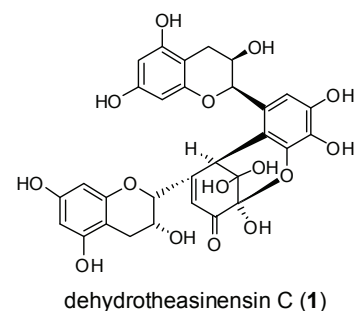
近年、ポリフェノールの健康維持効果が大きな注目を集めている。ポリフェノールは様々な植物性食品中に含まれているが、その食品の多くは可食化、貯蔵性の向上、嗜好性の多様化のために、加工処理が行われている。食品の加工に伴って含有成分の化学変化が起こることから、その化学変化の詳細を明らかにすることは、食品の機能性を科学的に解明する上で重要な意義を持つ。しかしポリフェノールは多様な反応性を示すことから、食品の加工過程におけるポリフェノール成分の化学変化については十分に明らかとなっていなかった。そこで今回は、いくつかのポリフェノール含有食品について、その製造過程におけるポリフェノール成分の詳細な化学変化を解明することを目的として研究を行った。

[結果・考察]

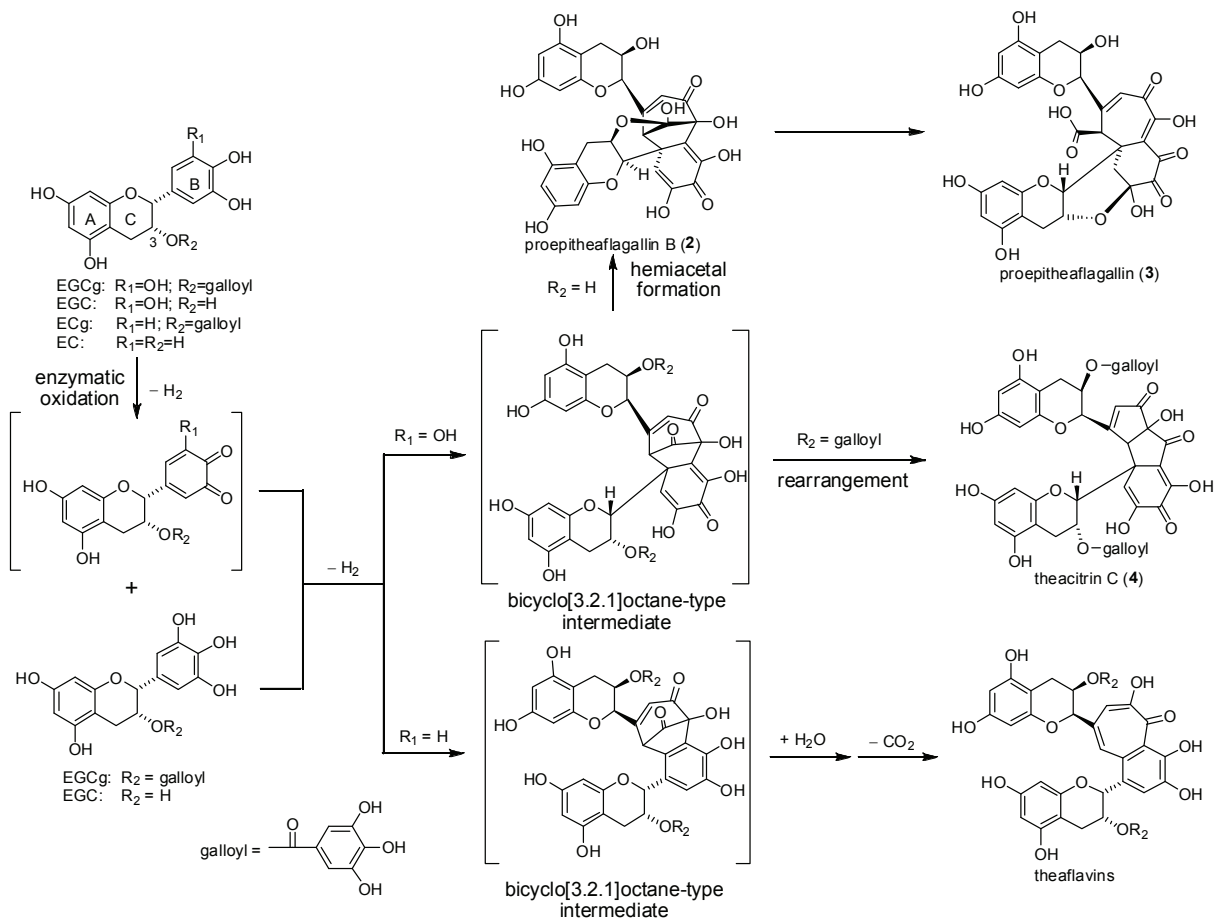
第1章 紅茶ポリフェノールの生成機構

世界で最も広く飲まれている嗜好飲料の紅茶は多量のポリフェノールを含むことから、ポリフェノール摂取源として最も重要である。その製造過程において、茶葉中に含まれるカテキン類が酸化酵素によって酸化を受けて、非常に複雑な組成の紅茶ポリフェノールが生成するが、その大部分の化学構造は明らかとなっていない。そこで紅茶ポリフェノールの全体像を化学的に明らかにすることを目的として、モデル酸化実験による茶カテキン類の酸化機構の詳細な検討を行った。

茶カテキンの一つである (-)-epigallocatechin (EGC) について、ポリフェノール酸化酵素による酸化生成物を直接、あるいは *o*-phenylenediamine 縮合体として分離し、構造を解析した結果、dehydrotheasinensin C (**1**) が生成する他に、bicyclo[3.2.1]octane 型中間体を経て proepitheafagallin B (**2**) が生成後、さらに分解して proepitheafagallin (**3**) が生成する、という一連の新しい二量化機構の存在が明らかとなった。さらに **3** は加熱処理によって容易に分解し、紅茶色素 epitheafagallin などの benzotropolone 系色素が生成することが明らかとなった。EGC の C 環 3 位に galloyl 基を持つ (-)-epigallocatechin 3-*O*-gallate (EGCg) についても、酵素酸化生成物について詳細に検討した結果、EGC の場合と同様に bicyclo[3.2.1]octane 型中間体が生成するが、proepitheafagallin 型構造のものは生成せず、転位が起こることによって、黄色色素 theacitrin C (**4**) が生成することが分かった。今回明らかとなった bicyclo[3.2.1]octane 型中間体を経由する機構は、紅茶色素として知られる theaflavin 類の生成機構とも良く類似している。茶カテキン類の酵素酸化による bicyclo[3.2.1]octane 型構造



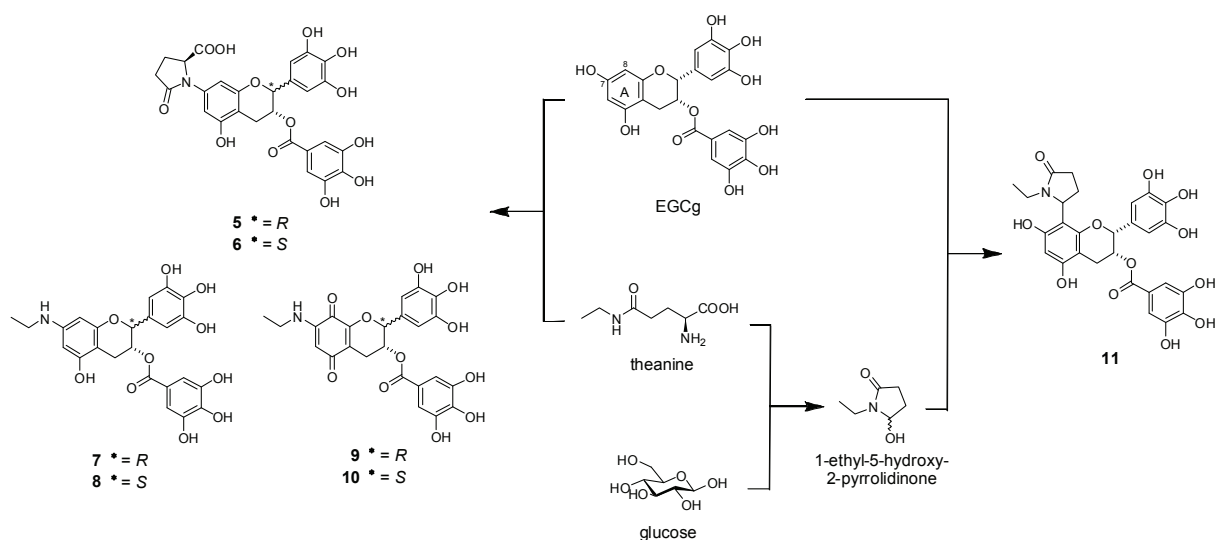
形成反応は、紅茶色素生成の鍵反応であると考えられる。



第2章 茶葉の焙煎処理によるポリフェノール成分の化学変化

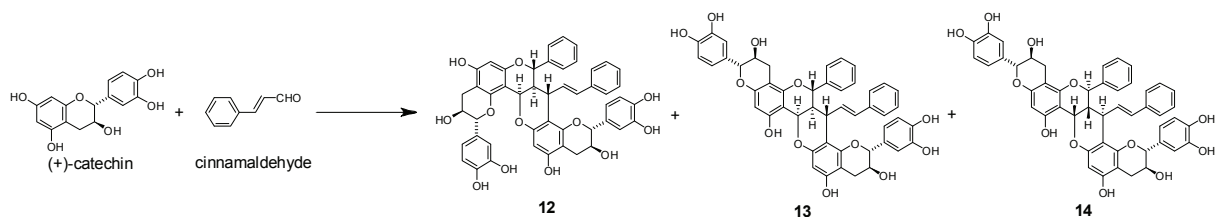
茶葉の発酵によって作られる紅茶とは異なり、ほうじ茶は茶葉を焙煎することによって作られる。焙煎処理によって、茶葉に含まれるカテキン類などのポリフェノールやアミノ酸類、遊離糖類など不揮発性成分の多くが減少することが知られていたが、その結果生じる生成物の化学構造については、ほとんど明らかとなっていなかった。そこで、茶葉の焙煎処理の際に起こるポリフェノール成分の化学変化を解明するために、茶葉中に最も多く含まれる EGCg と様々な共存成分との混合状態における、加熱処理生成物の検討を行った。その結果、*theanine* の共存下では EGCg の A 環 7 位と *theanine* 由来のアミノ基との間でアミノカルボニル反応が起こることにより、**5-10** が生成することが分かった。**9** 及び **10** は、A 環が *p*-quinone 構造へと変化した赤色色素である。カテキン類とアミノ酸が縮合して、*p*-quinone 型色素が生成することが明らかとなったのは今回が初めてであり、このような色素の生成が、茶葉の焙煎による色調の変化に大きく寄与していると考えられる。さらに、*theanine* とともに *glucose* を共存させて EGCg を加熱処理した場合、生成物が大きく異なり **11** が生成することが分かった。*Theanine* と *glucose* との間でアミノカルボニル反応が起きて Strecker 分解生成物である 1-ethyl-5-hydroxy-2-pyrrolidinone が生成後、EGCg の A 環 8 位と縮合することによって **11** が生成したと考えられる。茶葉の焙煎処理による、ポリフェノール成

分と共存成分との縮合機構を解明することができた。



第3章 ケイヒに含まれる高分子ポリフェノールの化学構造

ケイヒは、香辛料として世界中で用いられている一方、生薬としても重要であり、様々な漢方薬の構成生薬として用いられている。その含有成分として、特徴的な芳香を持つ cinnamaldehyde や、ポリフェノールの一種である procyanidin 類が知られている。しかし、procyanidin 類の大部分を占める高分子成分の化学構造については十分に明らかとなっていなかったことから、検討を行った。ケイヒより分離した高分子ポリフェノール成分の ^{13}C -NMR スペクトルから、procyanidin 類に cinnamaldehyde が縮合している可能性が示唆された。そこで、モデル実験として(+)-catechin と cinnamaldehyde の混合物を加熱処理したところ、catechin 2 分子及び cinnamaldehyde 2 分子が縮合した生成物 **12–14** が得られた。さらに反応生成物全体を MALDI-TOF-MS により分析した結果、**12–14** と同様の生成機構により、さらに重合したものも生成していることが明らかとなった。ケイヒ高分子ポリフェノール成分についても同様に MALDI-TOF-MS 分析を行うことにより、実際のケイヒでも procyanidin 類と cinnamaldehyde との間で、同じような縮合・重合反応が起こっていることを確認することができた。



[基礎となった学術論文]

- (1) Matsuo Y., Tanaka T., Kouno I., *Tetrahedron Lett.*, **50**, 1348–1351 (2009).
- (2) Matsuo, Y.; Yamada, Y.; Tanaka, T.; Kouno, I. *Phytochemistry*, **69**, 3054–3061 (2008).
- (3) Tanaka T., Matsuo Y., Yamada Y., Kouno I. *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 5864–5870 (2008).
- (4) Matsuo, Y.; Tanaka, T.; Kouno, I. *Tetrahedron*, **62**, 4774–4783 (2006).