総

説

茶のタンニン類に関する今日までの知見

埼玉県茶業研究所 吉田 宏 之

The Present Informations on the Tannins of Tea

By Hiroyuki YOSHIDA

1 はじめに

いわゆるタンニン類は質的にも量的にも古くから諸家の注目をあびた茶の成分であるが、これがいかなる物質であるかは、今世紀の初期に至るまでほとんど不明であった。ところで近年における著しい研究の進展はその全ぼうをようやく明らかにし、茶に関する各種部門の研究の今後の発展に寄与するところが少くないと思う。しかしタンニン類の研究はこれをもつて終りを告げたのではない。後に触れるように、見方によつてはむしろ今後これこそ解明すべき問題が多いと言える。筆者はこのような時期に当つて、タンニン系物質の実体に焦点を合わせつつ過去の成就された業績をふりかえり、そこに今後埋めるべき、またさらに発展させるべき諸課題をくみとりたいと考える。

2 タンニン系物質の研究

2.1 初期の研究

タンニン系物質に関する研究はすでに1830年頃に始められたが、以来80年にわたる間はタンニン系物質が純粋に分離されぬままに種々の見解の対立をみた。すなわち MULDER は茶のタンニンを糖と没食子酸が結合するガロタンニンと同一視したが(1836年)、その後 STENHAUSE は酸と処理しても没食子酸を生じないが、水に溶けない暗褐色の物質を生ずることをあげて反論した(1861年)。しかし1867年に HLASIWETZ¹⁾ は茶を希硫酸と加熱して没食子酸を得、加水分解による没食子酸生成の有無に関してすら意見の一致を見なかつた。1901年に至つて、NANNINGA²⁾ は収れん性を有し、塩化第二鉄によつて青色を呈する針状結晶を得た。この物質はクロロホルム、ベンゼン、石油エーテルには不溶、アルコール、アセトン、酢酸エチル、酢酸、水に可溶、無水エーテルにはかなり不溶であるが、含水エーテルには容易に溶けることが知られ、 $[\alpha]_D^{25} = -177.3^\circ$, $C = 60.2\%$, $H = 3.95\%$ と報告された。同氏は実験式として $C_{20}H_{16}O_9$ を提出

したが詳細な構造研究にまでは至らずに終り、1918年に出版された“The Natural Organic Colouring Matters,, 中で、PERKIN は茶のタンニンは oak の樹皮のケルシタンニン酸と同一物であろうとさえ述べている。

しかしながら、多少なりとも茶のタンニン系物質の化学構造に一つの手掛りが得られたのは、1913~14年に発表された DEUSS³⁾ の研究である。同氏は乾燥茶葉あるいは緑茶の水浸液から酢酸エチルにより抽出され、クロロホルムで洗脱する物質を分離して white tannin と称した。この物は諸種の性質から縮合型タンニンと考えられ、時としては少量ながら結晶が得られたと言われる。DEUSS はこれに $C_{20}H_{20}O_9$ の式を与え、少くも CO 基1個、OH 基8個を有するが、COOH 基は含まぬと述べた。また硫酸と加熱してもきわめて微量の没食子酸を生ずるに過ぎないので、この没食子酸はタンニンに夾雑するものであらうと考えた。

2.2 Catechin 類の発見

DEUSS の研究に続いて、わが国においては、山本が緑茶から catechin 類似の物質を分離したが、1929年に至つて辻村は緑茶から catechin を結晶状に単離することに成功し、茶のタンニン類の化学は本格的軌道に乗ることとなつた。

辻村は緑茶の酢酸エチル抽出物中から $C_{15}H_{14}O_6$, $[\alpha]_D^{25} = -69^\circ$, m. p. $237 \sim 238^\circ C$ の結晶を得た。この物質はアセチル化ならびにメチル化の結果から5個の OH を有するが、そのうち4個はフェノール性であり、アルカリ分解によつてフロログルシノール、メチル誘導体の酸化によつてベラトリン酸(veratric acid)を生ずるので、その構造中にフロログルシンとカテコール両核を有することが明らかである。辻村はさらにフラボノール色素ケルセチンを接触還元して得られる catechin と、この物質の吸収スペクトルを比較して、その一致することを認めた。

これより先1924年に FREUDENBERG⁵⁾ は *Acacia catechu*

の心材から *l-epi-catechin* を分離していたが、辻村は茶の catechin がこれと融点、結晶水含量の点でやや性質を異にすることをあげ、また catechin は 2 および 3 位に不斉炭素有して理論的には 6 個の異性体の存すべきことを考慮して、これを tea catechin I と名づけた。後に述べるように、大島は茶葉から *l-epi-catechin* を分離したがこの両者が同一物であるのか、あるいはそのおのおのが茶に存在するのかは久しく不明であつた。しかし最近 BRADFELD は辻村のいわゆる tea catechin I と *Acacia catechu* の *l-epi-catechin* とを DEBYR-SCHERRER 法による X 線構造分析にかけて比較し、tea catechin I は疑もなく *l-epi-catechin* であると述べている。

1933年に大島および合馬によつて台湾産の茶葉から *l-epi-catechin* とともに、これより酸素 1 原子を多く含む $C_{15}H_9O_2(OH)_6$ で表わされる物質が結晶として分離された。続く1934年に辻村もこの物質を分離して tea catechin II と称し、メチル誘導体の酸化によつてトリメチル没食子酸が得られることなどから、その構造は 5'-hydroxycatechin (gallo catechin) と推定した。一方大島はこの

新たな catechin のメチル誘導体をナトリウムで還元開環せしめると、 α - γ -ジフェニルプロパン誘導体得られる事実などに基つて上記の構造を確認したのである。当時までピロガール核を有する catechin は未だ自然界に見出されていなかったから、大島、辻村の業績は画期的なものであつた。

また辻村は *l-epi-catechin* を分離した直後の1930年に、無定形のタンニン系物質を緑茶から分離した。この物質は $C_{22}H_{18}O_{10}$ の組成を有し、OH 基は 7 個、そのすべてがフェノール性で、そのヘプタメチル誘導体を

第 1 図

Catechin 核の構成を定める基型反応

第 2 図 Quercetin ならびに Cyanidin の還元による Catechin の生成

酸化するとトリメチル没食子酸とベラトリン酸が得られる。したがつてカテコール核とピロガロール核をとともに有するが、アルカリで分解すればフロログルシンを生じ、酸で加水分解すると没食子酸および赤褐色の物質が得られる。これらの結果から、この物質は *l-epi-catechin* の没食子酸エステルと推定されたが、辻村はさらに tetramethyl *l-epi-catechin* と trimethyl galloyl chloride とから tetramethyl *l-epi-catechin*-trimethyl gallate を合成し、これと上記無定形物質のメチル誘導体の吸収スペクトルが一致することを認めて、この物質を tea tannin

第3図 Gallocatechin 核の開環

と命名した。さらに 1935 年にはこの tea tannin を針状結晶として分離し、その構造を確定するに至つた。

この頃ジャバでタンニン類の研究を進めていた DEIJIS¹²⁾ は、辻村の報告に接するや、これを追試して上記 3 物質

を分離し、また LAMB¹³⁾ もセイ

ロン産の茶葉に gallocatechin

の存在を認めた。しかし辻村を

はじめとする各茶産国の化学者の

努力にもかかわらず、これらの

物質の収量は茶葉乾物の 0.5

%以下であり、茶タンニンの一

般分析値 10~25% とは著しいへ

だたりがある。これら catechin

類の分離に多くの困難が伴うに

しても、なお未知物質の存在は

当然予想されるところであつ

た。しかも辻村、山本、大島、

DEIJIS, LAMB はいずれも無定

形物質を分離していたから、そ

の後はこの物に対して研究が集

中したとも言えるのである。前

述のとおり、辻村は無

定形タンニンは *l*-*epi*-

catechin gallate にほ

かならぬとしたが、大

島は chalcone の還元

によつて bis-(5, 7, 3',

4', 5'-pentahydroxy)-

flavpinacol, すなわち

gallocatechin を土合

とした bis-flavpinacol

を合成し、これが茶葉

から分離した無定形物

質と同一の性質を示す

と述べた。DEIJIS もま

たかなり多量の無定形

物質を分離し、これに

Asp. niger のタンナ

ーゼを作用させて没食

子酸を得、gallic ester

第4図 Heptamethyl tea tannin の合成

第5図 bis-Flavpinacol の合成

結合の存在を指摘した。HARRISON と ROBERTS¹⁷⁾ もタンニン系物質の水解によつて没食子酸を得たが、反対に LAMB と SREERANGACHAR¹⁸⁾ はタンニン系物質に *Asp. niger* を培養したが、没食子酸の生成は認められなかつたとしている。

酸によるとタンナーゼによるとを問わず、分解生成物として糖を見出した例はなく、糖の結合するタンニン類が仮に存在しないとしても、以上のように異なる見解を残し、依然として茶のタンニン類の実態は不明なままに約10年の時が流れたのである。

2.3 クロマトグラフによる Catechin 類の分離、

特に Gallocatechin gallate の発見

1946年頃から英国の BRADFIELD¹⁹⁾ およびその共同研究者は、茶のタンニン系物質の分離にカラム分配クロマトグラフィーを採用し、きわめて巧みに各種物質を単離する成果をあげた。同氏はセイロン産緑茶を供し、その12.5%の収量でポリフェノールの混合物を得た。この抽出操作を参考のために第6図に示しておく。このようにしてまず得られるポリフェノールの混合物は、淡い褐色をおびたオレンジ色の粉末で、その80%が含水エーテルに溶解する。

このエーテル可溶部をシリカゲルカラムを用い、第7図のように操作すると、最初に黄褐色をおびた淡緑色の分別帯がすみやかに移動して溶離する。続いて相互の分離が不十分ないくつかの分別帯が elute (a) として溶離し、

第6図 ポリフェノール混合物の抽出操作

第7図 分配クロマトグラフィーによるポリフェノール類の分離 (その1)

第 8 図 分配クロマトグラフィーによるポリフェノール類の分離 (その2)

次に完全に分れた二つの分別帯がそれぞれ elute (b), elute (c) として溶離する。elute (b) および (c) を再度クロマトグラフィーによつて精製すると、おのおのから結晶が得られる。このうち結晶 (c) は *l*-gallocatechin であることが判明したが、従来の研究に比べて著しく収量が高く、大島、辻村の収量の3~5倍に達した。結晶 (b) は均質なものではなく、微細な針状結晶を少量含むが、その主体となるものは単斜晶系に属する結晶でその組成は $C_{15}H_{14}O_7 \cdot 2H_2O$ であった。これをアセチル化すると $C_{27}H_{26}O_{13}$ が得られるので、gallocatechin の異性体であることは想像に難くない。この物質およびそのアセチル誘導体の吸収スペクトルは、*l*-gallocatechin およびそのアセチル誘導体のそれと全く同一であるが、ただ異なる点は光学的に不活性なことである。BRADFELD は X線結晶解析法によつて測定したこの物質および *l*-gallocatechin acetate の分子量から、gallocatechin の異性体であることに対して確信を持っていたが、この物質はたして monohydrate であるのか、あるいは構造中に水が存在してアセチル化の際に除かれるのかについては、今後の研究に待つべきであるとし、また単一の結晶形をとらぬことも考慮に入れ、きわめてひかえめにこの物質はおそらく *dl*-gallocatechin あるいはそのエピマーであろうと述べているのは注目すべきことである。

さらに分離の不完全な elute (a) から得られた frac-

tion (a) を供し、第8図のような分離精製を行つた結果、5種の結晶状物質が得られた。このうち結晶(2)は *l*-epi-catechin gallate、結晶(3)は *l*-epi-catechin と同定されたが、結晶(4)は $C_{22}H_{18}O_{11}$, m.p. 215~216°C, $[\alpha]_D^{24} = -179^\circ$ で新物質と考えられた。定性的にピロガロールおよびフロログルシン核の存在が認められ、またその分子式その他から gallocatechin の没食子酸エステルであろうと推察されたが、アセチルおよびメチル誘導体がいずれも結晶として得られなかつた。そこで *Asp. niger* のタンナーゼによる加水分解を試み、さらにカラムクロマトグラフィーによつて2種の分解生成物を単離し、これが *l*-gallocatechin および没食子酸であることを X線構造分析によつて確認し、この新物質を *l*-gallocatechin gallate と同定したのである。

結晶 (2a) は $C_{22}H_{18}O_{11}$, m.p. 217~218°C, $[\alpha]_D^{22} = -46^\circ$ で、これもアセチル誘導体が結晶として得られなかつたが、タンナーゼによる水解産物として没食子酸と針状の結晶物質が得られた。後者は m.p. 200~205°C, 光学的に不活性で、 $C_{27}H_{26}O_{13}$, m.p. 140~142°C のアセチル誘導体を与える。光学的に不活性な点を除く諸性質は結晶 (b) (*dl*-gallocatechin あるいはそのエピマー) とも異なっており、また大島が“もくまわう,” (*Casuarina equisetifolia*) から分離した gallocatechin ととも一致しない。したがつて結晶 (2a) は

gallocatechin の立体異性体の1種である新たな物質の gallate であろうと推察した。

また結晶 (2x) は微細な針状で m.p. 210~215 °C, 光学的にほとんど不活性で m.p. 164~165 °C, $C_{25}H_{24}O_{11}$ で表わされるアセチル誘導体が針状に得られる。呈色反応その他の点についてみても, *l-epi-catechin* に常に随伴して自然界から得られる *dl-catechin* の性質に一致すると述べられた。

2. 4 Catechin 類の立体異性

前にも少し触れたが, catechin は2および3の位置に2個の不斉炭素があるため, 理論的には *d*, *l* および *dl*, さらにそれらの *epi* 型, 計6種の異性体が存在する。*d* および *l* 型の立体構造の相違は, 要するにピラン環の空間配置に帰するから, E. FISCHER, M. A. ROSANOFF, C. S. HUDSON によつて発展せしめられた立体化学上の見解に従うことができる。すなわち次に図示するように, C^3 についている OH が右側にくるものを *d* 型, 左側にくるものを *l* 型と規定することができる。次に *epi* 型の構造については, FREUDENBERG²⁰⁾ らの行つた以下の

ような反応から証明される。tetramethyl *epi*-catechin のトルオールスルホン酸エステル (I) は, ヒドラジンによつてトルオールスルホン酸が分離するとともに, 脱水もされて tetramethoxyflavene (II) となる。このことは脱水剤を作用せしめた場合にも同様である。これに反して tetramethyl catechin は脱水剤によつて tetramethoxyisoflavene (III) を生じ, ヒドラジンを作用させると開環して, phloroglucinol dimethyl ether (IV) と dimethoxy-phenyl-pyrazoline (V) を生ずる。したがつて C^2 の H と C^3 の OH が, *epi*-catechin では *cis*, catechin では *trans* の位置にあることがわかる。

上記のとおり理論的には6種の異性体が存するcatechinではあるが, 元来天然には *d* 型と *l-epi* 型として存在し, 他の異性体は一般に二次的な転位によつて生じたものと解せられている。既に茶に *l-epi-catechin* ならびにその gallate が存在することが確認されたが, 第2の catechin たる gallocatechin の立体構造はどうであろうか。このことは次の重要な課題とも言い得るものである。BRADFELD²¹⁾ らは1950年に, 茶から分離した catechin 類等を供して行つた specimen ペーパークロマトグラフィーの結果から, 次のような事実を見出した。同氏は *n*-ブタノール-酢酸-水 (4:1:5) を用いて 20 °C で展開を行い, アンモニア性硝酸銀で顕色せしめて R_f を測定し, これより $\log (1/R_f - 1) = R_m$ なる函数を求めた。今ある物質のクロマトグラフィーにおいて, 展開剤の浸透距離が $(x+y)$, この物質の移動距離が x であれば, 上記の $(1/R_f - 1)$ は y/x に等しい。すなわち R_f 同様

R_m は、移動相と固定相との間における物質の分配係数の函数とみなされる。実験の結果、たとえば *d*-catechin と *l*-epi-catechin は明らかに異なる R_f および R_m を有し、この差異、ひ

いては分配係数の差異はピラン環の空間配置の差異にほかならない。同様なことが鏡像の関係をさておいても、*dl*-gallo catechin と *l*-gallo catechin との間にも見られ、かつ、両組の R_f および R_m の差の近似していることが認められた。

このような規則性は第1表に示すとおり、catechin 類とその gallate との間にも見出され、これらの差異は galloylation に基づくものと考えられた。しかも galloylation の結果生じたとみるべき R_f および R_m の増加量、さらに分子旋光度の増加量がきわめて近似している。これらの結果に基づいて岡氏は、茶の *l*-gallo catechin はむしろ *l*-epi-gallo catechin と呼ぶのがより適切であろうとしている。この問題は今後なお決定的な証明を必要とするが、とりあえず BRADFIELD の所説に従つておく。

筆者はこれまで catechin 類の異性体を示すのに *d* および *l* の記号を用いてきたが、これは原著の記載のままに従つたからである。しかし前述のとおり、ピラン環の不斉炭素における配置はグリセリンアルデハイドを reference standard とすることができ。したがって HUNSON によつてはじめて使用された小頭文字 *D* および *L* の記号を用うことが適切と思うので、今後はこの記号に統一して述べてゆく。

2.5 茶の Catechin 類の名称に対する私見

BRADFIELD の研究に続いて、1955年に辻村²²⁾も gallo catechin の gallate を分離し、*L*-epi-catechin を tea catechin I、*L*-gallo catechin を tea catechin II、これらの gallate をそれぞれ tea tannin I および II とする見解を示した。しかし辻村の見解は次に述べる理由から全面的には受け入れ難い。辻村が tea catechin I を分離した当時にあつては、異性体の問題があるので tea catechin I と命名したのであるが、その後大島は *L*-epi-catechin を分離したと報告し、さらに近年に至つて BRADFIELD は *Acacia catechu* の心材から分離した *L*-epi-catechin と比較、同定したことは既に述べた。さすれば、茶に特有なものでない *L*-epi-catechin を tea catechin I と呼ばねばならぬ理由は少しも認められない。このことはカフェインが茶からまず分離されたためにテインと名づけられ、最近までこの同名が混用された事情を思いおこすと、いたずらに混乱を呼びおこすばかりであるから、*L*-epi-catechin で統一すべきものと思う。

第1表 Galloylation による R_f および R_m ならびに分子旋光度の変化

	R_f	ΔR_f	R_m	ΔR_m	分子旋光度 (M _D)	ΔM_D
<i>l</i> -epi-Catechin gallate	0.86	0.21	-0.79	-0.52	-190	-121
<i>l</i> -epi-Catechin	0.65		-0.27		-69	
<i>l</i> -Gallo catechin gallate	0.72	0.25	-0.41	-0.46	-179	-119
<i>l</i> -Gallo catechin	0.47		+0.05		-60	

次に両 catechin の gallate を tannin と称する見解にはさらにもまして異論がある。元来タンニンと言う名称は、今さら言うまでもなく、化学構造に関連したものではなく、明確な化学的定義を下すことははなはだ困難である。しかもこの名称は非常に広範囲にわたつて使用され、ある意味では漠然とした内容を持つ語であるが、もともとは tan, tanne と言う語源からも、皮を革にする性質の物質を広く一般にかく称したに過ぎない。茶のタンニンもその化学構造が不明なままに、収れん性を有する物質という程度の幼稚な概念のもとに取り扱われ、いつしかタンニンと言う語が通俗化したものとみるべきであろう。化学構造に根拠を置いた点で、今日最も適当なタンニン分類法と考えられる PERKIN—EVEREST の方法によれば、茶のタンニンは縮合型タンニンに属すべきものとも考えられる。しかし縮合型タンニンに分類されるものは、カテキンから誘導された重合体、つまり、かなりの高分子の物であつて、catechin の gallate のようなより低分子で簡単な構造の物は、茶以外に未だ見出されていない。したがって厳密な意味では *l*-epi-catechin gallate および *l*-epi-gallo catechin gallate を縮合型タンニンに属せしめることも当を得ないと思うのである。植物タンニンは一般的に言つて未だその化学構造に不明な所が多く、その解明はなお将来に待たねばならないが、茶葉の場合はこれまで述べてきたとおり、その構造が確認され、いわゆる植物タンニンとは必ずしも同一カテゴリーに論ずべきものとも思われない。辻村のごとく catechin 類の gallate を tea tannin と特に称すべき必然性ははなはだ少いと筆者は思う。最近の論文によると、英国の茶の化学者、特に ROBERTS らは総称にしてもタンニンと言う語を用いず、flavanol, flavanol galloyl ester の語を用いて化学構造に則した表現をしている。今後茶の研究において問題になるのは、構造不明の漠然とした物質、タンニンではなく、個々の catechin およびその gallate であるから、先の表現がむしろ適当であろう。茶葉中にはさらにポリフェノール成分として各種の flavonol 色素配糖体が存在し、これらとの構造の関連性をも考慮すると、タンニンと言う語は今後なるべく避けたいと思う。

3 Catechin 類の茶葉中における実態

既に述べた BRADFIELD の研究において、緑茶から半定量的に分離された catechin 類の収量を示すと第2表

のとおりである。(この表は ROBERTS²³⁾の総説から引用したもので、同氏は BRADFIELD の私信に基づいて記しており、原報と多少異なっている)。この表から明らかなように、遊離の catechin 類よりもその galloyl ester 類の量が多く、ことに L-*epi*-gallocatechin gallate の量が他を圧している。

第2表 茶葉 Catechin 類の収率
(全ポリフェノール量に対する%)

L- <i>epi</i> -Gallocatechin	7.9	16.3
DL-Gallocatechin	4.0	
L- <i>epi</i> -Catechin	3.6	
DL-Catechin	0.8	
L- <i>epi</i> -Gallocatechin gallate	37.0	47.1
Gallocatechin-a gallate	2.6	
L- <i>epi</i> -Catechin gallate	7.5	
計	63.4	

しからは天然における茶葉中の catechin 類の存在実態はどうであろうか。この問題についてまず検討を進めたのは ROBERTS²⁴⁾である。ROBERTS はフェノール(水飽和)ならびに *n*-ブタノール-酢酸による二次元ペーパークロマトグラフィーを採用し、生葉汁液を主たる試料として catechin 類の構成を吟味した。

同氏は BRADFIELD から分譲された標品によつて汁液のクロマトグラムにおける各 catechin およびその gallate の位置を同定したが、その結果を第9図に示す。茶葉中には BRADFIELD の分離した catechin 類のほかにもポリフェノール成分が存在し、その中スポット(4)として現われる物質は没食子酸であることが証明された。スポット(3)および(5)、すなわち BRADFIELD の DL-gallocatechin および gallocatechin-a gallate の新鮮汁液中の存在はきわめてわずかで、gallocatechin-a gallate のときは全く検出されない場合がむしろ多い。しかし汁液

を煮沸するか、加圧下に加熱すると、スポット(2)(L-*epi*-gallocatechin)の色調が減ずるとともにスポット(3)の色調が増加し、この関係はスポット(6)(L-*epi*-gallocatechin gallate)とスポット(5)との間にも見られる。

スポット(7)は汁液に全く認められない物質であるが、加熱によつて出現し、その生成がスポット(8)(L-*epi*-catechin gallate)に関係づけられた。スポット(9)は従来分離されたことのない物で、新鮮汁液にも認められ、L-*epi*-catechin と同様塩化第二鉄により緑色を呈する。Merk 製の catechin がこのスポットに一致するので、これらの点から catechin であることは一応推定される。汁液を煮沸すると L-*epi*-catechin の色調が減じてスポット(9)の色調が増し、一方 Merk の catechin の溶液を2時間加熱すると L-*epi*-catechin に相当する位置に新たなスポットが現われる。このことはこの両 catechin が可逆的なエピマーであることを示すものである。ROBERTS はスポット(9)と(10)とのこの関係から類推して、スポット(2)および(3)もまた一対のエピマーであろうと考えた。前にも述べたとおり、BRADFIELD は catechin 類の示すクロマトグラフィーにおける行動とその化学構造に関する研究において、diastereoisomer である D-catechin と L-*epi*-catechin との関係が、鏡像の関係はさておいても DL-gallocatechin と L-*epi*-gallocatechin との間に存することを認めた。これらの点から一つの gallocatechin が他の gallocatechin に変移する可能性もあり得るわけである。

さらにまた gallocatechin-a gallate が L-*epi*-gallocatechin 以外の gallocatechin の galloyl ester であることは BRADFIELD によつて認められており、前記のとおり L-*epi*-gallocatechin gallate からの変移が考えられる。しかしこの両者がエピマーであるか否かは十分な証明がなく、一対のエピマー、たとえば L-catechin と

L-*epi*-catechin がフェノールによる展開においては R_f がほとんど一致するが、ブタノール-酢酸では R_f が明らかに異なる事実を考え合せると、エピマーの可能性は少ないとも言い得る。このことは L-*epi*-catechin gallate とスポット(7)についても同様に推察され、スポット(7)は catechin-a gallate ととりあえず呼ばれた。

その後 ROBERTS²⁵⁾は展開剤に蒸留水(後に2%酢酸)を用いてクロマトグラム上

第9図 茶葉汁液のペーパークロマトグラム
(顯色は FeCl₃ による)

に光学対掌体を分割することに成功した。この蒸留水を用いる方法は、分配クロマトグラフィーと言うよりはセルロースを吸着剤とする吸着クロマトグラフィーと考えられるが、その理論の究明はなお残された問題である。いずれにせよ同氏はこの方法によつて汁液中に D-型の catechin 類を検出し、天然に存在する茶葉の flavanol 類は L-*epi*-catechin, D-catechin, L-*epi*-gallocatechin, D-gallocatechin ならびに L-*epi*-catechin gallate と L-*epi*-gallocatechin gallate の 7 種であるとした。また汁液を煮沸するか加圧加熱すると epimerisation が起り、上記の 7 種に応じて L-catechin, D-*epi*-catechin, L-gallocatechin, D-*epi*-gallocatechin ならびに L-catechin gallate, L-gallocatechin gallate を生ずることを認めた。これらのうち L-gallocatechin gallate は gallocatechin-a gallate におそらく一致する物であつて、後者と DL-catechin および DL-gallocatechin が BRADFIELD によつて緑茶から分離されたのは製造中にある

いは抽出操作中に、加熱による epimerisation, さらに racemisation が起つたためであろうと推論された。したがつて ROBERTS の見解からすれば、先のスポット(6)および(5)ならびに(8)および(7)は一对のエピマーであり、遊離 catechin とは異なつて gallate では逆にフェノールによる R_f が差異を示すことになる。またスポット(9)は天然の茶葉の場合には D-catechin, スポット(3)は D-gallocatechin であつて、epimerisation の起つた場合には L-型 が混在するし、DL-型 もこの位置にくることになる。

4 茶葉 flavanol の主な性質

以上述べてきたとおり、茶葉の flavanol は L-*epi*-catechin, L-*epi*-gallocatechin ならびにこの両者の galloyl ester が主要なものである。そこでこの 4 物質の主な性質を第 3 表に示しておく。

第 3 表 茶葉 Flavanol の性質

	L- <i>epi</i> -Catechin	L- <i>epi</i> -Gallocatechin	L- <i>epi</i> -Catechin gallate	L- <i>epi</i> -Gallocatechin gallate
構 造 式				
分 子 式	$C_{15}H_{14}O_6$	$C_{15}H_{14}O_7$	$C_{27}H_{24}O_{10}$	$C_{27}H_{24}O_{11}$
外 観	無色、稜柱状結晶	無色、微細針状結晶	無色、針状結晶	無色、針状結晶
融 点	236~7 °C	217~8 °C	252~4 °C	215~6 °C
比 旋 光 度	$[\alpha]_D^{25} = -69^\circ$	$[\alpha]_D^{22} = -60^\circ$	$[\alpha]_D^{23} = 177.5^\circ$	$[\alpha]_D^{18} = -170^\circ$
吸収スペクトル 最高 $m\mu$	282.1(辻村) 280 (BRADFIELD)	279(辻村) 271(BRADFIELD)	279.7(辻村) 280 (BRADFIELD)	275 および 279.5(BRADFIELD)
味	苦味後に甘味を残す	左に同じ	強き渋味	強き渋味
ゼラチンにより	沈殿せず	左に同じ	白色沈殿	白色沈殿
第二鉄塩による 呈色	緑 色	青 紫 色	藍 色	左に同じ
溶 解 度	水難溶 熱水可溶 アルコール易溶 アセトン易溶 酢酸エチル可溶 エーテル可溶 ベンゼン、クロロホルム不溶	水可溶 熱水易溶 アルコール易溶 アセトン易溶 酢酸エチル易溶 エーテル難溶 ベンゼン、クロロホルム不溶	水易溶 熱水非常に易溶 アルコール非常に易溶 アセトン非常に易溶 酢酸エチル易溶 エーテル易溶 ベンゼン、クロロホルム不溶	水易溶 熱水非常に易溶 アルコール非常に易溶 アセトン非常に易溶 酢酸エチル易溶 エーテル易溶 ベンゼン、クロロホルム不溶

5 フェノールカルボン酸および その関連物質

茶に遊離の没食子酸が少量ながら存在することは 古くから知られていたが、前述のとおり ROBERTS によつて²⁴⁾ペーパークロマトグラム上に検出もされ、また酒戸はイ

オン交換樹脂とクロマトパイルを利用して分離を行い、0.003%前後の収量で没食子酸を得ている。大島および²⁷⁾中林は塩酸-ホルマリン試薬によつて、catechin 類を除いた濾液中に残存する没食子酸をリンモリブデン酸による比色法で定量したが、茶葉中の含量は対乾物で 0.5~

第 10 図 没食子酸よりエラグ酸の生成

1.4%と報告している。

1941年に辻村は²⁸⁾緑茶からエラグ酸を分離したが、その後これを追試、確認した例がないので、これが遊離して茶葉中に存在することは今のところ断定し難い。没食子酸の水溶液にヨウ素または過酸化水素を加えて放置すると、没食子酸2分子から脱水素によつてビス没食子酸を生じた後、脱水してモノラク톤のルテオ酸となり、さらにジラク톤のエラグ酸となる。したがつて分離操作中に没食子酸から二次的に生成する可能性が全くないとは言えないので、茶葉中のその存在は今後の残された問題とも言い得る。

エラグ酸は分子内デブシドとみなされるが、最近²⁹⁾ROBERTSによつてデブシドの茶葉における存在が提起された。前述のROBERTSの研究においてクロマトグラム上スポット(1)として検出された物質がそれである。ROBERTSはこのスポットがブロームクレゾールグリーンによつて黄色を呈するが、これに塩化鉄を噴霧すると黄色から暗青灰色に変化することを見て、まずフェノールカルボン酸と推察した。茶葉の水浸液を酢酸エチルとくり返して振つた後濃縮すると、少量の没食子酸を夾雑するが、主としてこの物質を含むフラクションが得られる。これを塩酸で加水分解すると没食子酸のみが生ずること、松材試験によるフロログルシン反応が陰性なこと、臭素水によつて沈殿を生じないがゼラチンによつて沈殿することが認められた。これだけの結果からは、いささか早計に過ぎるそりは免がれないが、ROBERTSはこの物質を *m*-digallic acid と想像した。その後 ROBERTS および CARTWRIGHT はこの物質の分離を試み、結晶化には成功しなかつたが、かなり純化された標品を得て theogallin と名づけた。次いで同氏はペーパークロマトグラフィーによる研究の結果から、theogallin は没食子酸とキニン酸のデブシドであると述べたが、キニン酸の分離、同定には至っていない。

²⁴⁾ROBERTS はペーパークロマトグラフィーによる定性的検索の結果、theogallin が上部の芽葉に多く、成熟と

ともに減ずることを見ており、³⁰⁾滝野らも同様な事実を認めた。いろいろな意味から、この物質の詳細な研究が望まれるのである。なお theogallin の分離過程において、²⁹⁾ROBERTS らはクロロゲン酸の存在を認めているが、詳細は不明である。これが事実ならば、theogallin とともに両デブシドの存在は植物生理上興味ある問題を提起するものである。

クロロゲン酸の構成成分である コーヒー酸の存在は未だ認められていないが、これより酸素が1原子少い *p*-クマール酸 (*p*-オキシ桂皮酸) は辻村によつて茶の水浸液から微量ながら分離されたが、³²⁾ROBERTS らはペーパークロマトグラフィーによる検出を報告している。

6 Flavanol 類の研究の今後の問題点

多くの先人の努力の集積が茶のいわゆるタンニンの物質解明という成果を生んだことは、筆者が意を尽さないが、ここまで述べてきたことからくみとられたであろう。しからは今後これらの成果を基としていかに研究を発展させるべきであろうか、これに対していささか私見を述べてみたい。

筆者はこの問題を次の3点にしばつてみた。

- (1) 紅茶製造工程における flavanol 類の生化学的変化機作の解明。
- (2) 緑茶の品質発現と flavanol 類との関連に対する解明。
- (3) 茶葉における flavanol 類の生成、代謝に関する究明。

(1)の問題は内外を問わず古くから研究の対象とされてきたが、個々の flavanol の実体が明らかにされた今日、酸化還元酵素の研究と相まつてすみやかな進展が望ましい。この問題に対する今日までの知見については稿を改めて後日論ずる予定である。

緑茶の品質、特に味に flavanol 類が関与することは、遊離の catechin 類がやや甘味をおびた苦味を呈し、gallate が鋭い渋味を示す点から、これら含有比いかにあるのではないかと想像される。

緑茶の水溶性窒素化合物に関するわれわれの知識に比して、緑茶の flavanol 類に関する問題は未開とも言えるのであつて、ここにも新たな展開が期待される。

最後の問題は植物生理の上から興味あることであるが、茶産業の発展に無縁なものではなく、むしろこれに結びつく基本的な研究命題の一つと筆者は考える。たとえば古くから玉露、てん茶は煎茶に比してタンニンが少いと言われ、また二番茶が一番茶よりもタンニンに富む事実もしばしば報告されている。近く鳥井らはタンニンの変異を統計的に検討した結果、産地・茶期・品種×産地に有意な差を認めている。このような事実から茶の flavanol 類含量は環境の影響を顕著に受けることが予想され、逆にみれば人為的コントロールによつて変異を生ぜしめ得る可能性も大きいわけである。この人為的コントロールいかにについてまで拡張して考えを進めるならば、茶葉中においていかなる機作の下に生成され、いかなる代謝、流転の相を示すかに目を覆うことはできないのであつて、かかる問題の究明に努力を惜しんではならないと思う。

7 お わ り に

約130年にも及ぶ茶のタンニン類の研究をふり返り、その中に学びとるべき問題を見出そうとの想に発して稿を進めたのであるが、叙述の簡繁意にまかせず、また見落した文献もあろうことを恐れるものである。読者各位の御叱正を期待し、今後の完成に努力したいと考えている。

8 文 献

- HLASIWETZ, H. : *Ann.*, **142**, 233 (1867).
- 12) の DEIJS の論文より引用。
- 山本頼三 : 農化, **3**, 1404 (1927)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **10**, 253 (1929)。
- FREUDENBERG, K. and L. FURMAN : *Ann.*, **437**, 274 (1924)。
- 大島康義, 合馬輝夫 : 農化, **9**, 948 (1933)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **24**, 149 (1934)。
- 大島康義 : 農化, **12**, 1 (1936)。
- 大島康義 : 農化, **15**, 636 (1939)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **14**, 63 (1930)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **15**, 155 (1931)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **26**, 186 (1935)。
- DEIJS, W. B. : *Rec. Trav. Chim.*, **58**, 805 (1939)。
- LAMB, J. : *Tea Quart.*, **11**, 103 (1938)。
- 山本 亮, 大島康義, 合馬輝夫 : 農化, **6**, 564 (1930)。
- 大島康義 : 農化, **12**, 103 (1936)。
- DEIJS, W. B. and M. J. DIJKMAN : *Arch. V. d. Thecultuur* **189** (1936); **39** (1937)。
- HARRISON, C. J. and E. A. H. ROBERTS : *Biochem. J.*, **33**, 1408 (1939)。
- LAMB, J. and H. B. SREERANGACHAR : *Biochem. J.*, **34**, 1472 (1940)。
- BRADFIELD, A. B., M. PENNY, and W. B. WRIGHT : *J. Chem. Soc.* **32** (1947); **2249** (1948)。
- FREUDENBERG, K. : *Ann.*, **451**, 213 (1927)。
- BRADFIELD, A. E. and E. C. BATE-SMITH : *Biochem. Biophys. Acta.*, **4**, 441 (1950)。
- 辻村みちよ : 農化, **29**, 407 (1955)。
- ROBERTS, E. A. H. : *J. Sci. Food Agric.*, **3**, 193 (1952)。
- ROBERTS, E. A. H. and D. J. WOOD : *Biochem. J.*, **49**, 414 (1951)。
- ROBERTS, E. A. H. : *J. Sci. Food Agric.*, **3**, 193 (1952)。
- 酒戸弥二郎, 伊賀 隆, 松村 隆 : 農化, **29**, 769 (1955)。
- 大島康義, 中林敏郎 : 農化, **26**, 377 (1952)。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **38**, 487 (1941)。
- CARTWRIGHT, R. A. and E. A. H. ROBERTS : *J. Sci. Food Agric.*, **5**, 593 (1954); *Chem. Ind.*, 230 (1955)。
- 滝野慶則, 吉田宏之 : 未発表。
- 辻村みちよ : *Sci. Pap. I. P. C. R.*, **32**, 138 (1932)。
- CARTWRIGHT, R. A. and E. A. H. ROBERTS : *Chem. Ind.*, 1062 (1955)。
- 鳥井秀一, 古谷弘三, 金沢 純 : 農化, **27**, 642 (1953)。

(Mar. 24, 1959)