高分子植物ポリフェノール

田中 隆 長崎大学薬学部
Takashi TANAKA

緑茶生産者に胃ガンが少ないことや、赤ワイン消費量世界一のフランス人は虚血性心疾患による死亡率が低いことなどから、食品中の植物ポリフェノールが、ヒトの健康維持に貢献していると考えられるようになり、近年、それを裏付ける医学的、生化学的知見も得られつつある。植物ポリフェノールと称されるものは非常に多岐にわたるが、そのうちタンパク質や重金属を沈殿させる性質を有するものを特にタンニンと呼び、人類は古来より鞣皮料や染料として利用してきた。タンニンはカテキン類を構成単位とする縮合型タンニン（プロアントシアニジン類）と、没食子酸のエステルおよびそれらの酸化代謝物である加水分解型タンニンの二群に大きく分類される。

縮合型タンニンを含有する植物は非常に多く、カキ、ブドウ、茶、ココア、赤ワイン、ビールに含まれるものがこれに属する。緑茶はカテキンモノマーを主成分とするが、多くの植物ではカテキンユニットがC-C結合してモノマー～ポリマーまでの複雑な混合物として存在する。構成が比較的単純な場合、6量体までは多孔性デキストランゲル、ポリスチレンゲル、オクタデシルシリカゲルなどのクロマトグラフィーを組み合わせることで純粋単離が可能であるが、普通は多くの異性体が共存するため分離が極めて困難である。オリゴマー～ポリマーは架橋デキストランゲルで分画され、化学構造はユニット間結合をSH化合物などの求核剤で切断して、生成するフラグメントの構造をもとに推定されている。強烈な渋味を呈する渋柿のタンニンは典型的な縮合型タンニンポリマーで、分子量は数千と推定されている。構造は緑茶に含まれる4種のカテキン類を構成ユニットとし、各ユ

ニットがC-4とC-8またはC-6の間で結合したものである（図1）。渋柿を干柿にしたりEtOHや二酸化炭素で処理してさわし柿にすると渋味が消失する。これは嫌氣的呼吸やEtOHの酸化で生成したアセトアルデヒドとA環部との縮合により、可溶性ポリマーがさらに高分子化されて不溶性となり、渋味として感じなくなるためで、その化学的証拠も得られている¹⁾。この分子間架橋は弱く、容易に切断と再結合が起こるようである。紅茶の主色素はテアルビジンと呼ばれ、緑茶から紅茶ができる過程で生成する特殊なポリマーであるが、最近、A-C環結合以外にB環どうしが結合した推定構造が提出されている²⁾。加水分解型タンニンでも分子量950程度のユニットが連なったオリゴマーが存在し、クリの材から、5量体までが純粋に分離されている³⁾。その他、有機溶媒で抽出されないタンニンも存在し、リグニンなど細胞壁構成成分と共有結合している可能性が指摘されている。

タンニンは本来植物の防御物質と考えられ、植物界での分布はかなり広い。特に縮合型タンニンはシダ、裸子、単子葉、双子葉植物に幅広く分布しており、抗酸化作用のほか、血中尿素窒素低下作用、向精神作用、血圧低下作用、高血圧易発症ラットに対する延命効果などの生物活性が報告されている。高齢化社会を迎えて食品中の生理活性物質が注目されている昨今、タンニン類は予防医学的にも期待される食品成分である。

文 献

- 1) T. Tanaka, R. Takahashi, I. Kouno, G. Nonaka: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3013-3022 (1994)
- 2) T. Ozawa, M. Kataoka, K. Morikawa, O. Negishi: *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60, 2023 (1996)
- 3) T. Tanaka, N. Ueda, H. Shinohara, G.-i. Nonaka, T. Fujioka, K. Mihashi, I. Kouno: *Chem. Pharm. Bull.*, 44, 2236-2242 (1996)

図1 カキ・タンニンの不溶化メカニズムとクリ材のタンニンの構造

（長崎大学薬学部・助教授，薬博，専門＝生薬学，天然物化学）