カカオポリフェノールのメチルメルカプタンに 対する消臭効果

清水和正*・前田裕一*・大澤謙二*・志村 進*・角田正健**

Deodorizing Effect of Cacao Polyphenols against Methyl Mercaptan

Katsumasa SHIMIZU*, Yuichi MAEDA*, Kenji OSAWA*, Susumu SHIMURA*
and Masatake TSUNODA**

* Lotte Central Laboratory Co., Ltd., 3-1-1, Numakage, Urawa-shi, Saitama 336-0027

** Tokyo Dental College, 1-2-2, Masago, Mihama-ku, Chiba-shi, Chiba 261-8502

The deodorizing activity of cacao nib and husk extracts on methyl mercaptan (CH_3SH) was measured by gas chromatograph. Cacao nib and husk were extracted with water, 50% and 100% Ethanol. Among these extracts, 50% ethanol extract of cacao husk showed the highest deodorizing activity against CH_3SH . The active components of cacao bean husk were considered to be a mixture of polyphenolic compounds, because of positive correlation with deodorizing activity and the polyphenol content of cacao husk extracts. The 50% ethanol extract of cacao bean husk was separated into six fractions (50E-1~6) by column chromatography with Diaion HP20. The fraction 50E-4 containing a large amount of polyphenols possessed higher deodorizing effect than sodium copper chlorophyllin. ^{13}C -NMR analysis and gel permeation chromatography analysis showed that the main component of the fraction 50E-4 was a mixture of higher polymerized (–)-epicatechin. In the examination of deodorizing effect using procyanidin monomer to pentamer, the activity progressively increased with increasing the number of (–)-epicatechin unit.

(Received Aug. 30, 2000 ; Accepted Jan. 19, 2001)

口臭を低減する方法は古くから現代に至るまで試されており、人々の大きな関心事のひとつである。口臭発生のメカニズムは食物残渣、剝離上皮、滲出液中の血球成分、歯周組織等の蛋白成分が細菌由来の蛋白分解酵素の作用を受けることにより発生すると言われている¹⁾。この様にして発生した口臭の臭気成分として、揮発性硫黄化合物 (VSC)、揮発性窒素化合物、低級脂肪酸、アルコール類、アルデヒド類、アセトン類が知られている²⁾。これらの臭気成分の中で口臭に深く関わっているのは硫化水素 (H_2S) やメチルメルカプタン (CH_3SH)、ジメチルジスルフィド等の VSC であり³⁾、なかでも CH_3SH 濃度は口臭との間に高い相関がみられる⁴⁾⁵⁾。

VSC に対する消臭剤としては銅クロフィル誘導体⁶⁾

をはじめ、緑茶⁷⁾、ラズベリー葉⁸⁾、延命草⁹⁾、タイム¹⁰⁾¹¹⁾等の植物抽出物が知られている。植物抽出物中の消臭成分としてはタンニン類やフラボノイド類などのポリフェノール化合物やビフェニル化合物、活性メチレンを有するジテルペンなどであり、その消臭メカニズムは高反応性部分への CH_3SH の付加反応が主体である。

カカオ豆はチョコレートやココアの原料であり様々なポリフェノール成分を含有している¹²⁾。カカオ豆のポリフェノール成分については最近の研究により抗酸化作用¹³⁾¹⁴⁾、胃潰瘍抑制効果¹⁵⁾、血清脂質改善効果¹⁶⁾、抗アレルギー作用¹⁷⁾等、様々な生理活性が報告されている。またカカオ豆の外皮であるカカオハスクはチョコレートやココア製造時の副産物として得られ、多量食物繊維を

* (株)ロッテ 中央研究所 (〒336-0027 埼玉県浦和市沼影 3-1-1)

** 東京歯科大学 (〒261-8502 千葉県千葉市美浜区真砂 1-2-2)

はじめ、ポリフェノール、ペプチド、テオブロミン等を含有することが知られている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。近年カカオハスクの有効利用に関する試みがなされており、上脇らはカカオハスク抽出物やそのリグニン成分が血圧低下作用や血清コレステロール濃度の低下作用⁽²⁰⁾、ビフィズス菌の選択的増殖作用に由来する腸内細菌叢改善効果⁽²¹⁾などを報告している。また大嶋らは、カカオハスク抽出物の虫歯予防効果を動物実験により明らかにしている⁽²²⁾。

そこで本研究では、食用部であるカカオニブやカカオハスクに高濃度に含まれているポリフェノール成分に着目し、口臭の主要成分である CH_3SH に対して各抽出物の消臭活性の比較を行うとともに、カカオハスクの消臭素材としての可能性について検討を行った。

実験方法

1. 試薬

銅クロロフィリンナトリウムはタマ生化学(株)製、 CH_3SH 標準液 ($1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ ベンゼン溶液) は和光純薬工業(株)製、メチルメルカプタンナトリウム (CH_3SNa) 溶液 (15% 水溶液) は東京化成工業(株)製を使用した。ポリクラール AT は五協産業(株)より入手した。(+)catechin はシグマ社製、(-)-epicatechin はクリタ工業(株)製、procyanidin B-1 と procyanidin B-2 は一ツカウキスキー(株)製、また procyanidin B-5, procyanidin C-1, cinnamtannin A₁, cinnamtannin A₂ は森本らの方法⁽²³⁾に従い、桂皮 (*Cinnamomum cassia* BLUME) より単離し、それぞれ機器分析データを文献値と比較することにより同定した。

2. 試料の調製

発酵処理がなされているガーナ産のカカオ豆 (*Theobroma cacao* L. の種子) を用い、子葉部 (食用部) であるカカオニブ、外皮部であるカカオハスクに分けた。

粉碎したカカオニブまたはカカオハスク 400 g に 2 l のヘキサンを加え、室温で 3 時間攪拌した。液状成分を濾別し、さらに同様の操作を 2 度行い、残渣としてカカオニブ脱脂物 (212 g)、カカオハスク脱脂物 (320 g) を得た。これらの脱脂物 100 g に各抽出溶媒 (水, 50% エタノール, 100% エタノールの 3 種類) 1 l を加え、80℃ で 3 時間還流抽出を行った。抽出液を濾取し、減圧下濃縮後、凍結乾燥することにより各抽出物を得た。

3. 消臭活性の測定⁽⁸⁾

(1) ガスクロマトグラフィー (GC) 測定条件: GC 測定は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフ装置は GC-9A、検出器は炎光光度検出器 FPD-9 (ともに島津製作所製)、カラムは 20% DOP Chromosorb W (AW-DMCS, 60~80 mesh) を充填したガラスカラム (3 mm i.d.×5 m) を用いた。カラム温度は 90℃、注入口温度は 150℃ とした。キャリアガスは N_2 、流量は 60 ml/分とした。

(2) CH_3SH 検量線の作成: CH_3SH 標準液を、ベンゼンで希釈し 1~30 ng/ μl に調製し、これらを GC に注入して得られたピーク高さから CH_3SH 量から以下の回帰直線が得られたことから、本式より CH_3SH 量を算出した。

$$\text{CH}_3\text{SH 量 (ng)} = 0.05465 \times (\text{ピーク高さ})^{0.5716}, r^2 = 0.9949$$

(3) CH_3SNa 溶液の調製: CH_3SNa 溶液 (15% 水溶液) を水で希釈し、25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ に調製し、氷冷しながら試験に供した。

(4) CH_3SH に対する消臭活性測定: 内容量 30 ml のバイアル瓶中で、試料を 0.2 M リン酸緩衝液 1 ml に溶解し (コントロールは緩衝液のみ)、 CH_3SNa 溶液を 0.5 ml 加え、直ちに栓をして攪拌し、37℃ で 30 分間振とうした。ヘッドスペースガス 200 μl を採取し GC にて分析した。得られたピーク面積から検量線を用いて CH_3SH 量を求め、消臭率を以下の様に計算した。

$$\text{消臭率 (\%)} = \{(C-E)/C\} \times 100$$

C: コントロールの CH_3SH 量

E: 試料添加時の CH_3SH 量

4. 抽出物中のポリフェノール成分の部分的除去処理⁽⁸⁾

抽出物 1 g を 50 ml の 50% エタノールに溶解し、これにポリクラール AT (抽出物に対し重量比 1: 0.2, 1: 0.5, 1: 1, 1: 2) をそれぞれ加え、1 時間攪拌後濾過した。残渣を 25 ml の 50% エタノールで 2 回洗浄後、濾液及び洗浄液を合わせ、濃縮し、さらに凍結乾燥した。以上の操作により、各種ポリフェノール濃度に調製したカカオニブ、カカオハスク抽出物を得た。なお、各抽出物の全ポリフェノール量は (+)-catechin を標準物質として、Folin-Denis 法⁽²⁴⁾により測定した。

5. 抽出物の精製

カカオハスク 50% エタノール抽出物 5 g は、Diaion HP20 (三菱化学(株)製)を用いたカラム (40 mm i.d.×180 mm) により分画した。溶出溶媒は水とエタノールの混合液を用い、エタノール濃度は 0~100% とし、20% 毎の段階的勾配でそれぞれ 300 ml で溶出を行った。得られた 6 画分は減圧濃縮後、凍結乾燥により粉末化し

た。なお、それぞれのポリフェノール含有率と消臭活性は、前述した実験方法 3 および 4 の方法で算出した。

6. カカオハスクポリフェノール成分の分析

(1) カカオハスク抽出物の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析²⁵⁾

抽出物 3 mg にメタノール 1 ml を加え、超音波処理 (10 分間) を行った後、メンブランフィルター (0.22 μm) で濾過したものを試料溶液とした。HPLC 分析は以下の条件で行った。

HPLC 装置は LC-9A、検出器は紫外-可視分光光度計 検出器 SPD-6AV (ともに島津製作所製)、カラムは Lichrosphere 100Si (4 mm i.d.×250 mm, Merck 製) を用いた。移動相は A 液, CH₂Cl₂:メタノール:酢酸:水=41:7:1:1 と B 液, メタノール:酢酸:水=48:1:1 を用いて、以下の条件で勾配溶離法により測定を行った。A 液-B 液 (100:0→82:18, 0~30 分; 82:18→56:44, 30~60 分; 56:44→12:88, 60~65 分; 12:88, 65~70 分; 12:88→0:100, 70~75 分)。移動相の流速は 0.5 ml/分, カラム温度は 37℃, 検出器の波長は、280 nm とした。試料溶液の注入量は 20 μl とした。

(2) アセチル化と分子量分布測定

抽出物 20 mg と無水ピリジン 4 ml, 無水酢酸 4 ml を混合し、16 時間室温で反応後、水 20 ml を加え反応物を析出させた。さらに水により数回洗浄し、乾燥後アセチル化物 (15.4 mg) を得た。アセチル化物 1 mg をテトラヒドロフラン (THF) 1 ml に溶解後、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 分析²⁶⁾を以下の条件で行った。

HPLC 装置は LC-9A、検出器は示差屈折計検出器 RID-6A (ともに島津製作所製)、カラムは GPC KF-806 M (8 mm i.d.×300 mm, Shodex 製) と GPC KF-801 (8 mm i.d.×300 mm, Shodex 製) を直列に装着した。移動

相は THF 100% とし、流速は 1.0 ml/分、カラム温度は 40℃ とした。試料溶液の注入量は 100 μl とした。基準物質はポリスチレン (分子量 2 350, 35 000, 110 000) を用いた。GPC 分析ソフト (島津 GPC program ver. 1.30) により解析を行った。

(3) 核磁気共鳴 (NMR) 分析

NMR 分析装置は Bruker DRX-500 を用いた。試料は重アセトン-水 (1:1, V/V) で溶解し測定した。

実験結果及び考察

1. 各種カカオ豆抽出物の消臭活性

カカオニブおよびカカオハスク各種抽出物の収率、ポリフェノール含有率、CH₃SH に対する消臭活性を表 1 に示した。ニブ、ハスクいずれも 50% エタノール抽出物 (50E) が最も消臭活性が高く、続いて水抽出物 (W)、100% エタノール抽出物 (E) が同程度の消臭活性を示した。また、いずれの抽出物も 50E が最も収率が高いことから、消臭成分が効率よく抽出されることがわかった。50E のポリフェノール含量を W、E と比較すると明らかに高く、消臭活性成分はポリフェノール成分であることが示唆された。また 50E を比較すると、ポリフェノール含有率が低いにもかかわらずカカオハスクの方がカカオニブよりも消臭活性が高いことがわかった。そこでカカオハスクおよびカカオニブによる消臭活性がポリフェノール成分のみに由来するのか、その他の成分も関与しているのかどうか検討を行うために、カカオニブ、カカオハスク 50E の重量 1 に対して、0.2~2 の割合でポリクラルール AT を作用させ、部分的ポリフェノール成分除去処理を行った。ポリクラルール AT はポリフェノール成分を特異的に吸着する高分子ポリマーであり、前田らは茶葉中のカテキン類の除去に利用している²⁷⁾。ポリクラー

表 1 カカオ豆抽出物のポリフェノール含有率と消臭効果

試料	抽出溶媒	収率*(%)	PP** 含有率(%)	消臭率*** (%)
カカオニブ W	水	5.5	9.8	57.9
カカオニブ 50E	50% エタノール	8.0	26.0	65.7
カカオニブ E	エタノール	0.7	19.8	58.5
カカオハスク W	水	8.0	3.6	38.7
カカオハスク 50E	50% エタノール	9.9	13.4	76.2
カカオハスク E	エタノール	1.1	2.8	42.1

* 収率は脱脂前のカカオニブおよびカカオハスクの重量を元に算出した。

** ポリフェノール

*** 消臭率は試料量 10 mg で測定。

図1 ポリクラールAT処理したカカオニブ50Eおよびカカオハスク50Eのポリフェノール含量と消臭効果

■, ポリクラールAT処理したカカオニブ50E ($y=2.05x+11.69$, $r=0.996$)

●, ポリクラールAT処理したカカオハスク50E ($y=4.90x+6.83$, $r=0.962$)

ルAT処理を行ったカカオハスクおよびカカオニブ50Eのポリフェノール含量と消臭活性との関係を図1に示した。ポリクラールATの処理により、カカオニブ抽出物中のポリフェノール量を6.0~26.0%の範囲で、カカオハスク抽出物中のポリフェノール量を4.9~13.4%の範囲で調製することができた。いずれの抽出物においても、ポリフェノール含量と消臭活性に正の相関が見られることより、消臭活性発現にポリフェノール成分が関与していることが確認された。またグラフの傾きから同じポリフェノール含量であれば、カカオハスクの消臭活性はカカオニブよりも高いことが明らかとなった。従って、カカオハスクのポリフェノール成分はカカオニブのポリフェノール成分とは種類が異なると推定された。ま

た、カカオハスクの場合回帰直線が原点の近くを通ることから、消臭活性においてポリフェノール成分以外の成分の関与は低いと考えられた。

2. カカオハスク抽出物の精製及び消臭活性

強い消臭活性を示したカカオハスク50Eの活性成分の検討を行うため、ポリフェノール成分など比較的極性の高い成分の精製に汎用されるDiaion HP20 (40mm i. d.×180 mm)を用いたカラムクロマトグラフィーにより分画を行った。カカオハスク50Eを樹脂に吸着後、水-エタノール系で溶出させ、6画分(50E-1~6)に分画した。各画分の収率、ポリフェノール含量、消臭活性(試料量5mg)を表2に示した。最も収率の高い画分は50E-1画分であったが、消臭活性は低く、ポリフェノール含量も小さいものであった。消臭活性とポリフェノール含量との間には高い相関がみられ、最も活性の高い画分である50E-4画分は83.5%の消臭率を示し、ポリフェノール含量は52.4%であった。この消臭活性は医薬品や食品などに広く用いられている消臭剤である銅クロロフィリンナトリウムの消臭率74.2%よりも高く、消臭素材として十分使用しうる効果を有していることがわかった。

3. カカオハスクポリフェノール成分の分析

(1) HPLCによる分析

現在までにカカオ豆のポリフェノール成分としては(+)catechin, (-)-epicatechinやそのオリゴマー等が報告されている¹²⁾。そこで、RINGAUDらの方法²⁵⁾に従い、カカオハスク50E-4画分のHPLC分析を行った。本分析方法によりプロシアニジン類のオリゴマーが重合度毎に溶出することが知られている。50E-4画分のクロマトグラムを図2に示した。本画分では、単量体から5量

表2 カカオハスク50E分画物のポリフェノール含有率と消臭効果

試料	溶出溶媒	収率 (%)	PP*含有率 (%)	消臭率** (%)
カカオハスク50E			13.4	31.6
カカオハスク50E-1	水	63.0	1.1	1.5
50E-2	20% エタノール	12.0	6.9	20.1
50E-3	40% エタノール	16.0	50.2	76.5
50E-4	60% エタノール	4.7	52.4	83.5
50E-5	80% エタノール	0.5	26.4	55.2
50E-6	100% エタノール	0.1	7.0	24.9
銅クロロフィリン Na				74.2

* ポリフェノール

** 消臭率は試料量5mgで測定。

図 2 カカオハスク 50E-4 の HPLC 分析

①, 単量体; ②, 2 量体; ③, 3 量体; ④, 4 量体; ⑤, 5 量体.

なお, 保持時間の比較により前半の鋭い大きなピーク (7.1 分) はテオブロミンと一致した.

体までを検出することができたが, そのピーク面積は相対的に小さく, 45 分付近に大きな幅の広いピークを, さらに 70 分以降に比較的大きな幅の広いピークを検出した. 従って, 本画分に含まれるポリフェノール成分のうちピークとして検出される比較的低分子成分の割合は低く, 高分子化していることが推測された.

(2) 分子量に関する検討

カカオハスク 50E-4 画分のポリフェノール成分は高分子化していると推測されたことから, その分子量に関する検討を行った. 本画分のアセチル化物を調製し, GPC 分析による分子量測定を行った. 分子量の異なるポリスチレンを基準物質としてポリフェノール成分の分子量を測定した結果, ピークにおける分子量は 4173, また重量平均分子量は 3642 であることがわかった. よって本画分は, かなり重合度の高いポリフェノール成分を主体とすることが確認された.

(3) ^{13}C -NMR による分析

次にカカオハスク 50E-4 画分の高分子ポリフェノール成分の構成単位を検討するために, ^{13}C -NMR 分析を行った. カカオハスク 50E-4 画分および (-)-epicatechin の測定結果を表 3 に示した. 本画分からは (-)-epicatechin 由来の幅の広いシグナルが検出されたことから, 高分子ポリフェノール成分の主要構成成分は (-)-epicatechin と推定された. また本画分では, 構成単位の C-4 および C-8 (もしくは C-6) に帰属されるシグナルが (-)-epicatechin と比較して低磁場にシフ

表 3 カカオハスク 50E-4 および (-)-epicatechin の ^{13}C -NMR 分析

C	δC^*	
	カカオハスク 50E-4**	(-)-epicatechin
2	77	79.1
3	72	66.8
4	37	28.6
4a	100	100.3
5	155	157.1
6	97 (or 107)	96.8
7	155	156.7
8	107 (or 97)	96.0
8a	155	156.7
1'	132	131.8
2'	115	115.4
3'	145	145.0
4'	145	145.2
5'	116	116.4
6'	119	119.6

* ケミカルシフト値は ppm で示した.

試料は重アセトン-水 (1:1, v/v) で溶解し測定した.

** 高分子ポリフェノール以外の成分に由来するシグナルも見られたが, ポリフェノールのスペクトル解析に影響を及ぼすほどではなかった.

トしていることから, C-4 と C-8 (もしくは C-6) との結合を介して重合しているものと思われた. PORTER ら¹²⁾ は, カカオ豆主要ポリフェノール成分として, (-)-epicatechin, (+)-catechin などのカテキン類やプロシアニジンオリゴマー等を報告している. これらの構造を図 3 に示した. いずれも (-)-epicatechin が C-4 β -C-8 結合もしくは C-4 β -C-6 結合を介して付加していることから, 50E-4 画分も同様な結合様式を主体とするものと思われるが, その構成成分や結合様式の詳細については, 更に検討が必要である. また, PORTER らは発酵前後のカカオ豆ポリフェノールの成分比較についても行っており, 生豆中においても重合度が 7 以上の多量体が存在することや, 低分子プロシアニジン類が発酵の進行にともない減少することを報告している. 従って, 発酵処理を経ている外皮由来の高分子ポリフェノール成分も, 発酵前から存在するオリゴマーや発酵により生じた酸化重合物を含有するものと推定される. また, ハスク 50E-4 画分アセチル化物の GPC 分析より得られた分子量分布と ^{13}C -NMR 分析から構成単位と推定された (-)

図 3 カカオ豆のポリフェノール類

表 4 カカオ豆中に含まれるポリフェノール類の消臭効果

試料 (重合度)	消臭率* (%)
カカオハスク 50E-4	75.5
(+)-catechin (1)	0
(-)-epicatechin (1)	0
procyanidin B-1 (2)	1.1
procyanidin B-2 (2)	1.5
procyanidin B-5 (2)	58.4
procyanidin C-1 (3)	23.0
cinnamtannin A ₁ (4)	40.8
cinnamtannin A ₂ (5)	42.7

* 消臭率は試料量 2 mg で測定.

-epicatechin のアセチル化物の分子量 (500) から、その重合度は 7~8 と算出された.

4. カカオ豆プロシアニジン類の消臭活性

カカオ豆の成分として知られているプロシアニジン類と今回カカオハスクより精製された 50E-4 画分の消臭活性 (試料量 2 mg) の比較を、表 4 に示した. 単量体である (+)-catechin, (-)-epicatechin, 2 量体である procyanidin B-1, B-2 では消臭活性はほとんど認められなかった. しかし 3 量体である procyanidin C-1, 4 量体である cinnamtannin A₁, さらに 5 量体である cinnamtannin A₂ と、重合度が進むにつれて消臭活性が高まる傾向を示したことから、消臭活性を生じるためにはプロシアニジン類の重合度が非常に重要であることがわかった. また、推定重合度が 7~8 であるカカオハスク 50E-4 画分では 75.5% と最も強い消臭活性を示して

おり、その高分子構造が活性に関わっていることが支持された。

興味深いことに、2 量体において構成単位は同じ (－)－epicatechin でありながら C-4β-C-8 結合を持つ procyanidin B-2 では消臭活性は低いが、C-4β-C-6 結合を有する procyanidin B-5 は 58.4% と強い消臭活性を示した。C-4β-C-8 結合と比較して C-4β-C-6 結合の消臭活性が有意に高い理由については明らかではないが、チオール基と B 環との反応性の違いや立体障害の問題などが考えられ、現在検討中である。また、4 量体である cynnamtannin A₁ から 5 量体である cynnamtannin A₂ へと重合度が増加しても消臭活性はあまり増加しないが、さらに重合度が高くポリフェノール量が 52.4% であるハスク 50E-4 画分 (平均重合度 7~8) の消臭活性は 75.5% と高く、前述した procyanidin B-5 の様に分子内の構成単位の結合や立体構造の違いが関与していると考えられるが詳細については不明である。プロシアニジン類の結合状態の違いによる消臭活性の増減は、今回始めて明らかにされたものであり、今後のポリフェノール系消臭素材開発に向けた有用な知見と思われる。安田ら²⁸⁾は緑茶の成分である (－)－epigallocatechin gallate の消臭メカニズムは、B 環由来の o- キノンへのチオール基の付加反応であることを明らかにしている。カカオハスクポリフェノール類の消臭メカニズムについてもこれらと同様な付加反応が主体と推測されるが、多数のポリフェノール成分の結合により形成された 3 次元構造の空孔内部への包接作用なども考えられることから、そのメカニズムの解明が今後の検討課題である。

以上の結果から、カカオハスクのポリフェノール成分は高い消臭活性を有することが確認され、ポリフェノール成分の酸化的重合が進むにつれてこの活性は高まることがわかった。本研究結果はカカオハスクの消臭素材への応用という新たな可能性を示唆するものであった。

要 約

カカオニブ、カカオハスクに含まれるポリフェノール成分に着目し、そのメチルメルカプタン (CH₃SH) に対する消臭活性評価を行い、以下の知見を得た。

(1) カカオニブ、カカオハスク抽出物ともに CH₃SH に対して消臭活性を示し、特にポリフェノール成分を多く含む 50% エタノール抽出物 (50E) に強い消臭活性がみられた。また各抽出物の消臭活性とポリフェノール含量の間には高い相関性が認められた。

(2) 消臭活性の高いカカオハスク 50E を Diaion HP

20 を用いて分画し、消臭活性を持つ 50E-4 画分を得た。その消臭活性は銅クロロフィリンナトリウムよりも強いものであった。

(3) カカオハスクより精製された 50E-4 画分は、¹³C-NMR 分析および GPC 分析の結果、(－)－epicatechin を主要構成成分とする 7~8 の高重合度のポリフェノール成分であることが推定された。

(4) プロシアニジン類 (単量体~5 量体) では、ポリフェノール成分の酸化的重合が進むにつれて消臭活性は高まることが判明した。

文 献

- 1) 海津健樹・角田正健・佐藤徹一郎：歯科学報，78，1229 (1978)。
- 2) 青木栄夫：日本歯周病学会会誌，11，3 (1970)。
- 3) 角田正健：日本歯周病学会会誌，17，223 (1975)。
- 4) 海津健樹：日本歯周病学会会誌，18，1 (1976)。
- 5) 角田正健：歯科学報，76，1923 (1976)。
- 6) 角田正健・佐藤春海・大串 勉：日本歯周病学会会誌，23，490 (1981)。
- 7) 宇井美樹・安田英之・柴田柁樹・丸山 孝・堀田博・原 利男・安田 環：日食工誌，38，1098 (1991)。
- 8) 安田英之・宇井美樹：農化，66，1475 (1992)。
- 9) YASUDA, H., SHIMIZU, K. and OSAWA, K.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 60, 88 (1996)。
- 10) NAKATANI, N., MIURA, K. and INAGAKI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 53, 1375 (1989)。
- 11) MIURA, K., INAGAKI, T. and NAKATANI, N.: *Chem. Pharm. Bull.*, 37, 1816 (1989)。
- 12) PORTER, L.J., MA, Z. and CHAN, B.G.: *Phytochemistry*, 30, 1657 (1991)。
- 13) OSAKABE, N., YAMAGISHI, M., SANBONGI, C., NATSUME, M., TAKIZAWA, T. and OSAWA, T.: *J. Nutr. Sci. Vitaminol.*, 44, 313 (1998)。
- 14) SANBONGI, C., OSAKABE, N., NATSUME, M., TAKIZAWA, T., GOMI, S. and OSAWA, T.: *J. Agric. Food Chem.*, 46, 454 (1998)。
- 15) OSAKABE, N., SANBONGI, C., YAMAGISHI, M., TAKIZAWA, T. and OSAWA, T.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 62, 1535 (1998)。
- 16) WATERHOUSE, A.L., SHIRLEY, J.R. and DONOVAN, J.L.: *Lancet*, 348, 834 (1996)。
- 17) SANBONGI, C., SUZUKI, N. and SAKANE T.: *Cell Immunol.*, 177, 129 (1997)。
- 18) MARTIN-CABREJAS M.A., VALIENTE C., ESTEBAN R. M. and MOLLA, E.: *J. Sci. Food Agric.*, 66, 307 (1994)。
- 19) DONGOWSKI G., KRUSE H.P., PETRZIKA M. and

- Bock W. : *Nahrung*, **5**, 455 (1991).
- 20) 上脇達也・辻 啓介：農化, **68**, 957 (1994).
- 21) 上脇達也・杉田大悟・伊藤雅範・志村 進・水谷武夫：食科工, **46**, 771 (1999).
- 22) OOSHIMA, T., OSAKA, Y., SASAKI, H., OSAWA, K., YASUDA, H., MATSUMURA, M., SOBUE, S. and MATSUMOTO, M. : *Arch. Oral Biol.*, **45**, 639 (2000).
- 23) MORIMOTO, S., NONAKA, G. and NISHIOKA, I. : *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 633 (1986).
- 24) FOLIN, O. and DENIS, W. : *J. Biol. Chem.*, **12**, 239 (1912).
- 25) RINGAUD, J., ESCRIBANO-BAILON, M.T., PRIEUR, C., SOUQUET, J.M. and CHEYNIER, V. : *J. Chromatogr. A*, **654**, 255 (1993).
- 26) WILLIAMS, V.M., PORTER, L.J. and HEMINGWAY, R.W. : *Phytochemistry*, **22**, 569 (1983).
- 27) 前田有美恵・山本政利・増井俊夫・杉山 清・横田正実・中込和哉・田中秀興・高橋宇正・小林利彰・小林栄人：食衛誌, **31**, 233 (1990).
- 28) YASUDA, H. and ARAKAWA, T. : *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **59**, 1232 (1995).
- (平成 12 年 8 月 30 日受付, 平成 13 年 1 月 19 日受理)
-