

「辻村 みちよ」 女性農学博士第一号

校長 村田 容常

お茶カテキンとか、お茶ポリフェノールという言葉をよく聞くようになったが、これを化学的に説明できる人はそう多くはない(図1)。ポリフェノールとは、ベンゼン環に複数の水酸基(-OH)を持った化合物群のことで、カテキンはポリフェノールの一種である。茶のカテキン類の化学的研究を80年以上前に行って、日本における女性農学博士第一号になったのが辻村みちよである。研究は出会いであり、人間の所作であるという観点にたち、また食品学的観点を加えて、辻村みちよ博士の生涯や主要業績を解説し、振り返ってみたい。辻村みちよの生涯や業績はお茶の水女子大学のデジタルアーカイブに詳しいので興味がある方は読んでいただきたい。¹⁾

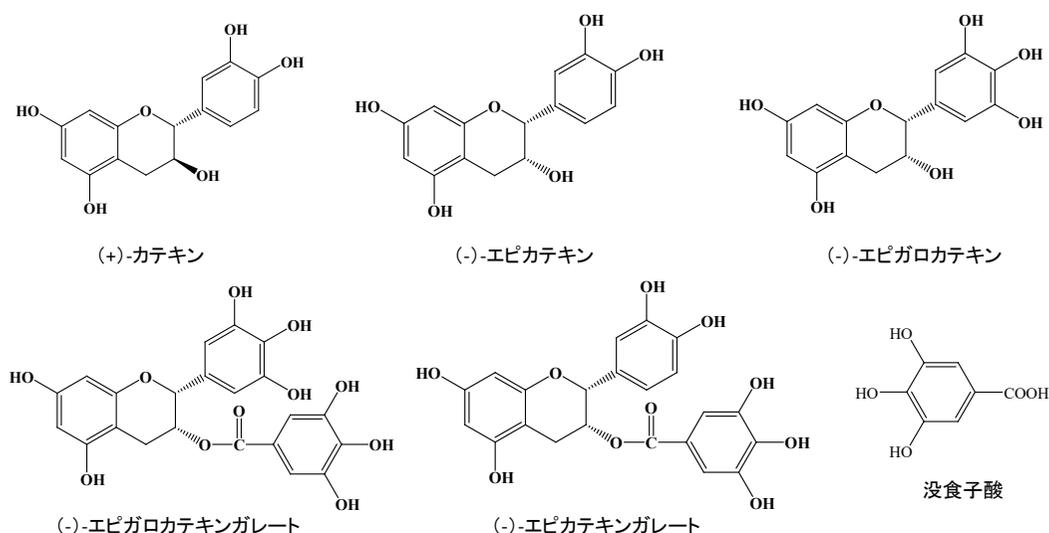


図1 主要茶カテキン類と没食子酸の化学構造

1 生涯¹⁾

1988(明治22)年9月17日、辻村甚太郎、つねの3男4女の二女として埼玉県足立郡桶川町(現桶川市)に生まれる。辻村甚太郎は小学校校長を務めた。1909年に東京府立女子師範学校(東京学芸大学の前身の一つ)を卒業後、1913(大正2)年、東京女子高等師範学校(現お茶の水女子大学)理科を卒業している。東京女子高等師範学校時代には、日本で最初の女性理学博士となった保井コノの教えを受けている。交流は長く続き、保井コノと撮った写真も多数残っている。¹⁾ 神奈川横浜高等女学校、埼玉女子師範学校で教鞭をとった後、1920年に北海道帝国大学に行くが、正規の学生にはなれなかったため無給副手となった。食品栄養化学研究室で近藤金助(1892-1984;

農芸化学者、アミノ酸栄養、生化学)の指導を受け、家蚕の栄養について研究している。1922年から東京帝国大学医学部医科学教室で、柿内三郎(1882-1967;医化学、生化学者)のもとで研究をつづけたのち、関東大震災で被災し、1923年理化学研究所の鈴木梅太郎(1874-1943;農芸化学者、ビタミンの発見者の一人)研究室に移る。そこで三浦政太郎(-1929;ソプラノ歌手三浦環の夫)とともにビタミンCの研究を行い、緑茶中には有効なビタミンCが存在することを証明した。1929年緑茶中の渋み成分としてカテキンを初めて分離する。1930年カテキンよりさらに渋味の強い成分を単離する。1931年茶タンニンの化学構造ではカテキンに没食子酸がエステル結合していることを証明する。1932年「緑茶の化学成分について」という題目で東京帝国大学より農学博士を授与され、日本初の女性農学博士となる。1937年緑茶よりパラ-クマール酸を発見。1938年緑茶より2-ヘキセナールを分離(図2)。1942年理化学研究所の副研究員となる。1943年ドングリの食用化のためしらかしのタンニンについて研究する。1947年理化学研究所の研究員となり、1949年お茶の水女子大学教授となる。60歳。1950年にお茶の水女子大学理家政学部が理学部と家政学部に分離するに伴い、家政学部の初代学部長になる。1955年お茶の水女子大学を定年退官、実践女子大学教授となる。1956年日本農学賞を受賞。1969年6月1日逝去(81歳)。

日本における食品化学研究の先駆者の一人であり、輝かしい研究業績を誇っている。東京帝国大学農学部で学位論文審査がなされたとき、「斯くの如き立派な研究者に我が農学部から学位を授与するのは我々の誇りである。農学部を大きく豊かにする」という高い評価を受けている。¹⁾ また、「文学は独学でも出来るが、組織だった学問は設備のある場所でないと無理。これからの女性は組織だった学問で頭を練る必要がある」と考えて東京高等師範学校の理科を選び、女高師では保井コノの教えを受け、学問研究への強い希望を持つようになったという。¹⁾ また、鈴木梅太郎に論文は英語で書くことを勧められたこともあり、理化学研究所の英文誌などにカテキン関係の論文を多数発表している。そのため海外での評価も高かった。カテキン類などの化学的研究で名高いドイツの化学者Freudenbergからも高く評価されていた。なお当時の理研の鈴木研究室には多数の女性研究者がいた。農学博士である辻村みちよ、丹下ウメ(1873-1955;日本女子大学家政学部の第1回生として卒業し、その後、東京女子高等師範学校卒業の黒田チカ、牧田ラクとともに東北帝国大学に入学し、日本で最初の女性帝大生となる。1927年Ph. D.、1940年農学博士)²⁾の他、助手であった道喜美代(後に日本女子大学長)、西田寿美、副手であった和田つる、大森静、鍛冶正子などである。³⁾

図2にパラ-クマール酸と2-ヘキセナールの構造を示す。これらの化合物はアドバンスな食品化学ではよくみられる化合物である。2-ヘキセナールは、不飽和脂肪酸であるリノレン酸から生じる化合物で食品の重要香気成分の一つである。茶の香気成分の研究は、その後食品香気成分の化学的研究者の第一人者となる山西貞(お茶の水女子大学名誉教授)⁴⁾に引きつがれていく。山西貞は1938年に東京女子高等師範学校を卒業後、1943年に北海道大学帝国大学農学部に進学している。1953年に「食品香

気に関する研究「特に含硫化合物に就いて」で、北海道大学から農学博士を授与された。辻村みちよから「茶の香りの方（略）その本質はまだ、はっきり判っていないと思う。貴方は北大で匂いの研究をされてきたのだから、お茶の香りについてやって見たら」と言われたという。⁴⁾ お茶の水女子大学では辻村みちよの後も、食品香気成分ならびにビタミンCの研究が盛んに行なわれ、その分野の研究のメッカとなった。図3にその系譜を示す。

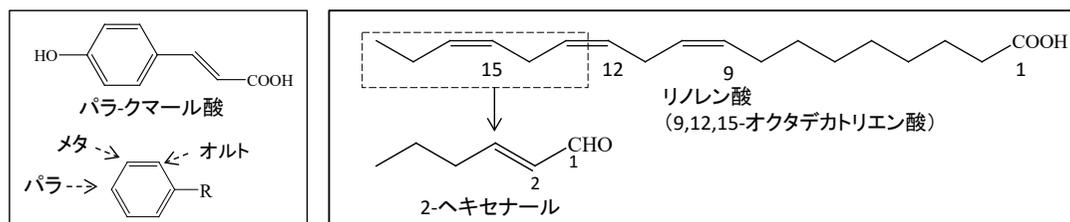
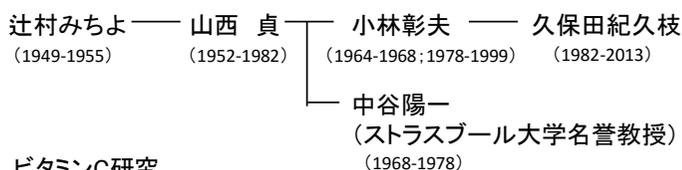


図2 パラ-クマール酸（パラ位に水酸基が結合したクマール酸）と2-ヘキセナール

食品香気成分研究



ビタミンC研究



図3 お茶の水女子大学における食品香気成分ならびにビタミンC研究の系譜。

() 内は在籍期間。

2 茶のビタミンCの研究

ビタミンCは、水溶性ビタミンの一種で、欠乏すると壊血病を引き起こす。まだ、ビタミンが知られていなかった時代に、遠洋航海中や海軍でよく発生した。スコットランド出身の英国海軍の医師リンド (1716-1794) が、1746年に柑橘を食べると壊血病にならないことを見出したのは先駆的な研究であった。ビタミンC (アスコルビン酸 (ascorbic acid) ; 壊血病を scurvy という) が化学的に明らかになるのは、1932年のことである。三浦政太郎と辻村みちよが茶のビタミンC研究を日本農芸化学会誌の第1巻に発表した⁵⁾ のは、1924年であり、まだビタミンCの化学的本体は分かっていない。抗壊血病因子をビタミンCと呼んでいる。モルモットを用い、壊血病を発生

させる条件で飼育し、そこにお茶の抽出物を加えて、モルモットの生育や病理状態を観察するというやり方で、壊血病が発生しなければその抽出物にはビタミンCが存在するとするものである。生葉中にはビタミンC活性があることは分かっていたが、製茶工程には、乾燥、加熱工程があり、ビタミンCは破壊されていると考えられていた。実際緑茶抽出物にはビタミンC活性はないという海外からの報告もあった。⁶⁾ 三浦と辻村は、様々な茶抽出物を調製し、そのビタミンC効果を調べた。その結果、日本製茶中には新茶、一年貯蔵茶ともにビタミンC効果があり、一方、4年貯蔵したものや紅茶、番茶には活性がないという結果を得、「外見上緑色の比較的清鮮にして香気の宜しきがその効力大にして」と述べている。⁵⁾ この研究は当時の日本の製茶産業に大きく貢献した。その後辻村は丸山捨吉とともにアスコルビン酸を大根、柑橘、茶などから単離している。⁷⁾

ビタミンCは果物や野菜などに多く含まれるが、化学的には不安定な化合物であり、酸化・分解しやすい(図4)。ジュースにして加熱すると簡単に壊れる。野菜は長時間ゆでないほうがいいとか、生鮮野菜や果物が栄養素的にはいいとか言われる大きな理由の一つは、長時間加熱するとビタミンCが分解してその効果を失うためである。湯冷ましでお茶を入れていたことは栄養学的には意義のある事であった。

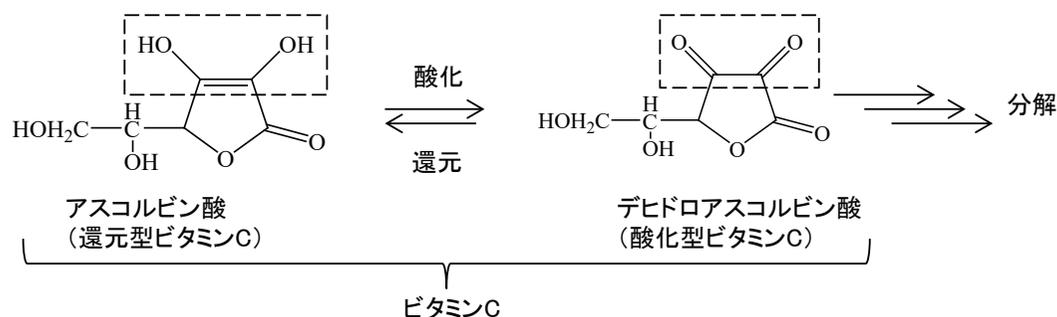


図4 ビタミンCの構造と酸化・分解。点線で囲ったところが酸化還元反応を行なう。生体中では還元型ビタミンCと酸化型ビタミンCいずれもビタミンC効果を示す。酸化型ビタミンCは分解しやすい、分解物はビタミンCとしての効果はない。

3 茶カテキンの研究⁸⁾

カテキンの化学的研究は1891年に始まる。アニリンの発見者であるRungeがインド産のアカシアカテキュ (*Acacia catechu*) という植物抽出物から今でいうカテキンを分離した。カテキンの名前はこの学名に由来する。1902年にPerkinらが、アカシアカテキュとガンビールカテキュ (*Gambier catechu*) からカテキンを単離し、分子式を $C_{15}H_{16}O_6$ とした。そして、その化学構造をケルセチンの還元体であるとした。1920年代になりFreudenbergらは、立体異性体の存在を示し、ガンビールカテキュのカテキンを(+)-カテキン、アカシアカテキュのカテキンを(-)-エピカテキン

とした。茶から (-) -エピカテキンを初めて分離したのは辻村みちよである。辻村は1929年に、京都の高級茶を沸騰させた酢酸エチルで抽出後、中性酢酸鉛で不純物を除去し、無色のプリズム状結晶を得た。⁹⁾ 融点は237~238℃、で収量は茶に対して0.14%であった。分子量や比旋光度の測定、誘導体の性質などから、Freudenbergらが分離していた (-) -エピカテキンと一致することを示し、同定した(図1)。これが茶中のカテキン類を化学的に同定した世界で初めての研究であり、茶の研究という意味ではとても大きな発見である。単著の論文であるが、論文の最後には鈴木梅太郎への謝辞が述べられている。なお、初出のオリジナル論文はScientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research (Sc. Pap. I. P. C. R.) に掲載されているが廃刊になり入手しにくいことから、JSTAGEでWeb上閲覧可能な日本農芸化学会の旧英文誌も参考論文としてあげた(以下同様)。

辻村は (-) -エピカテキンが茶ポリフェノールの全体ではないと考え、10%含水酢酸エチルの抽出物を中性酢酸鉛で沈殿させた画分を更に研究した。その画分から分離した渋味成分 (tea tannin と命名) を (-) -エピカテキンの没食子酸エステル、すなわち (-) -エピカテキンガレート(図1)であると同定した。¹⁰⁾ これはカテキン類の没食子酸エステルの最初の例である。

エピガロカテキンは、1933年に大島らにより分離されたが、1934年辻村は、大島らのカテキン類と同一のものを分離し、これをエピガロカテキンと同定した。¹¹⁾ 図1に示した茶葉中の主要5カテキン類のうち3つを同定したことになる。カテキン類は渋味を示す物質で栄養素としての意味はないが、植物にとっては生体防御物質の一つで抗酸化性を示す。近年食品の機能性研究が盛んになり、人に対する様々な生体調節機能が期待されている。

茶葉中で最も量が多いカテキンは (-) -エピガロカテキンガレートであるが、当時の技術ではこの化合物を分離するのが難しく、1948年になってBradfieldらにより初めて同定された。その間にMartinらによるシリカゲルクロマトグラフィーの開発がある。それまで沈殿法に頼っていた精製法にクロマトグラフィーが加わり、物質の精製は劇的に進歩した。

4 結語

辻村みちよの先駆的研究は茶の食品化学という範囲を超えて、天然物化学としてすぐれたものである。現代日本は天然物化学の領域では世界の最先端を走っている。植物や食品抽出物ばかりでなく、微生物代謝産物の研究も盛んである。多くの有用天然物や逆に有毒天然物が日本人化学者の手により明らかになっている。2015年にノーベル医学生理学賞を受賞した大村智博士も、微生物代謝産物から多数の生理活性物質を見出している天然物化学者である。辻村みちよは多くの人と出会い、支えられ、新たな研究領域を自らの手で切り開き、そして後継の女性科学者も育てた。先駆的研究者たちの苦勞と喜びがあったことを次世代に伝えたい。

引用・参考文献

- 1) http://archives.cf.ocha.ac.jp/researcher/tsujimura_michiyo.html; http://archives.cf.ocha.ac.jp/pdf/list_tsujimura.pdf; <http://teapot.lib.ocha.ac.jp/ocha/bitstream/10083/3680/1/catalogTsujimuraMichiyo0-24.pdf>.
- 2) 都川明子、丹下ウメ（栄養学者、1973-1955）ハンディを乗り越え、二つの博士号を、文部科学教育通信, No. 198, p26-27、2008
- 3) 加藤八千代、6 婦人科学者たち、人間風景 鈴木梅太郎と藪田貞次郎、p80-86、共立出版、東京。
- 4) 山本美穂子、北海道帝国大学に進学した東京女子高等師範学校卒業生たち、北海道大学大学文書館年報、6、53-70 (2011).
- 5) 三浦政太郎、辻村みちよ、緑茶中のビタミンCに就いて、日農化誌、**1**、34-44 (1924).
- 6) Mitchell, H. S., Vitamin-C content of Japan green tea. J. Am. Diet. Assoc., **5**, 28-31 (1929).
- 7) 鈴木梅太郎、18 食物科学の将来、p181-201、研究の回顧 伝記鈴木梅太郎、大空社；発明者丸山捨吉、辻村みちよ、植物体より結晶「ビタミン」Cを製造する方法、昭和10年特許出願公告第2544号；Suttekiti Maruyama, Isolation of vitamin C from vegetables and the relations between vitamin C and ascorbic acid. Sc. Pap. I. P. C. R., **24**, 253-263 (1929).
- 8) 西條了康、加藤みゆき、カテキン化学の研究史 特に茶に含まれるカテキン類について、茶業研究報告、107号、1-18 (2009).
- 9) Michiyo Tsujimura, On tea catechin isolated from green tea. Sc. Pap. I. P. C. R., **10**, 253-263 (1929); Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn., **6**, 70-75 (1930).
- 10) Michiyo Tsujimura, On tea tannin isolated from green tea. Sc. Pap. I. P. C. R., **14**, 63-70 (1930). Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn., **7**, 23-28 (1930).
- 11) Michiyo Tsujimura, Isolation of a new catechin, tea catechin II or gall-catechin from green tea. Sc. Pap. I. P. C. R., **24**, 149-160 (1934); Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn., **10**, 140-147 (1934).