製法に特殊性のある茶の浸出液中のカフェインと カテキン類を主とした成分の分析

上 原 哲

はじめに

日本の緑茶の中には、収穫時期が1~2月という 非常に遅いもの、収穫後に嫌気処理を行うもの、栽 培中の遮光方法が玉露より浅いもの、葉でなく茎を 主原料にしているものなど、製法に特殊性のある茶 が知られているが、その浸出液中のカフェインとカ テキン類を主とした成分に関しては、一般的な茶と 比べて詳しい報告はなされていないので、今回以下 に示す4種類の緑茶を選び、紫外・可視吸収スペク トル法及び高速液体クロマトグラフ法によりその特 徴を調べることにした。

寒茶は、 $1 \sim 2$ 月の大寒の頃に徳島県、兵庫県、愛知県などで少量作られているもので、山に自生している茶の木あるいは茶畑から葉のついた枝ごとあるいは葉のみを摘んで蒸し器で30分ほど蒸し、その後、数日、天日乾燥または日陰に干して仕上げたものである 1^{-4} 。収穫時期が非常に遅く、番茶の中でも特異なものであり、昔から農家の主婦たちによって加工され、家族で飲まれていた。カフェインやタンニンが極端に少ないので、刺激や苦味、渋味があまりなく、胃に優しいまろやかで飲みやすいお茶といわれ、最近、徳島県宍喰特産として販売されている 1° 。今回、徳島県那賀郡木沢村(現在、合併して那賀郡那賀町)の個人から木沢寒茶を入手できたので、その成分を他の緑茶と比較することにした。

ギャバロン茶5)は、 摘採した生葉を一定時間嫌気

令和2年11月30日受理

連絡先 〒769-0201 香川県綾歌郡宇多津町浜一番丁10番地 香川短期大学 生活文化学科 TEL 0877(49)8039 FAX 0877(49)5252

Email uehara@kjc.ac.jp

処理することにより茶葉中の γ -アミノ酪酸 (GABA) の含量を増加させたものであり 6), 高血圧自然発症 ラットの血圧上昇抑制作用のあることが報告 7) されている。ギャバロン茶の化学成分については従来の茶と変わるところはない 5) といわれているが、今回、この点をカフェインとカテキン類を主とした成分について比較してみることにした。

熱湯玉露は、かぶせ茶の商品名であり、玉露より 高温でも玉露に似た味で抽出されるために熱湯玉露 と呼ばれている^{8.9)}。玉露や碾茶と同じく覆下法に よって栽培されるが、玉露や碾茶におけるような完 全被覆ではなく、光線透過率40~50%の簡易被覆で あり, 遮光期間も摘む前の一週間前後と短く, 玉露 や碾茶の約1/3である^{8.9)}。このような覆下法と しては中間的な栽培法によって製造された茶におい ては、カフェインとカテキン類を主とした成分に玉 露とどのような差異が生じているのかを調べてみる ことにした。試料には、紫外・可視吸収スペクトル における272nmのピークの吸光度の大きさや248nm の谷の吸光度に対する272nmのピークの吸光度の比 と価格との相関関係を調べた前報10)で使用したもの と同じ2種類のもの(450円と900円)を価格が離れ ているので今回もそのまま用いた。

雁ケ音は、玉露や高級な煎茶を作る過程で取り除かれる茎や葉軸の部分を集めた茎茶の呼び名であり、茎の部分は、葉と比較して光合成をほとんど行わないため、カテキンの生成が抑えられ、雑味が少ないといわれている¹¹⁾。市販の茎茶30試料についてカフェイン、タンニン、テアニン等について定量した報告¹²⁾ はあるが、カフェインや個々のカテキン類についての詳しい報告はないので今回調べてみることにした。試料には、熱湯玉露と同じく、前報¹⁰⁾ で

使用した5 商品 (200~1500円) の中から, 比較の ため, 価格の離れた2 種類のもの (500円と1500円) を選んで用いた。

実験方法

1. 試料

試料に用いた日本の4種類(6商品)の緑茶の種類、商品名、購入先、包装形態、100g当たりの価格及び包装袋の記載事項の要点を表1に示す。いずれも1987年(昭和62年)~1990年(平成2年)の間に購入後、遮光のため黒色のプラスチック袋又はブリキ缶に入れ、4 $^{\circ}$ 一定の保冷庫中に保存し、同じ時期に行った今回の実験に供した。

2. 試料溶液の調製

試料溶液は、前報¹⁰ の方法に従った。すなわち、 茶2.00gを茶こしに入れ、100℃の熱湯100mlを加え て30℃の恒温槽中で2分間置いた後、孔径0.45μm のメンブランフィルターで限外濾過し、高速液体ク ロマトグラフ法では濾液をそのまま、紫外・可視吸収スペクトル分析では水で一定倍数に希釈して用いた。

3. 測定方法

紫外・可視吸収スペクトルの測定は、島津紫外可 視分光光度計を用い、200~800nmの波長範囲で測 定した。得られた吸収スペクトル及びこの1次微分 スペクトルについては、いずれも吸収曲線のほか、 2nm毎の吸光度、ピーク(極大値)及び谷(極小値) の波長及び吸光度をプリントアウトさせ、微分スペクトルについてはピークと谷の位置を吸収スペクトル上にマーク(|) で表示させた。

高速液体クロマトグラフ法には、ウォーターズ社のM600ポンプ、U6Kインジェクター、484UV/VIS検出器、991Jフォトダイオードアレイ分析器 (ウォーターズ社からの借用品)、M741データーモジュールを用いた。カラムにはマイクロボンダスフェアー C_{18} (直径3.9mm×長さ15cm)、移動相には広瀬ら 13 の酢酸:アセトニトリル:ジメチルホルム

表 1 試料に用いた日本の 4 種類(6 商品)の緑茶の種類、商品名、購入先、包装形態、100g当たりの価格 及び包装袋の記載事項の要点

種	類	商品名	購入先	包装形態	100g当たりの 価格	包装袋の記載事項の要点
日本の 緑茶	番茶	木沢寒茶	徳島県那賀郡木 沢村(現在,合 併して那賀郡那 賀町)の個人	ナイロン袋包装	寄贈品。現在, 徳島県宍喰特 産の寒茶は615 円で販売され ている ¹⁾ 。	
	ギャバロ ン茶 (調製茶)	ギャバロン 茶	香川県善通寺市 の茶専門店(高 知県高知市の製 造会社製)		1333円	y ガンマアミノ酪酸強化 原葉理化学的処理 農水 省茶業試験場で開発され た健康茶 ティーバッグ 2g×30袋入
	かぶせ茶	熱湯用 山出し玉露	香川県高松市の 茶専門店(本店 は高松市,工場 は京都府綴喜郡 宇治田原町)	同上	450円	
		熱湯用 亀甲玉露	同上	同上	900円	
	茎茶	特別雁ヶ音	同上	同上	500円	
		玉露雁ヶ音	同上	同上	1500円	

アミド:水 (3:1:15:81) を用い、カラム温度 35℃、送液流量0.8ml/min、サンプル量 10μ l、検出器の測定波長は、484UV/VIS検出器では272nm、AUFSは0.08,991Jフォトダイオードアレイ検出器では $240\sim700$ nm、インターバル5.81秒、データーモジュールのチャートスピード 2 min/cm、ATTENUATION128、測定時間55分で行い、各成分の含有量は272nmの波長で検出したピーク面積により測定し、全成分の含有量に対する百分率(%)あるいはピーク面積の測定値の数値そのもの(絶対値)の両方で示した(表4.5)。

標準品として用いたカフェイン (Caf) は試薬特 級のカフェイン(無水)を半井化学薬品(現ナカラ イテスク)(株)から、(-)-エピガロカテキン (EGC), (+)-カテキン (C), (-)-エピカテキン (-)-エピカテキンガレート (ECG), テアフラビ ンは研究試薬のものをフナコシ薬品(株)より購入 し、これらの示すリテンションタイム(RT)を比 較することにより、試験溶液中のカフェイン、カテ キン等の同定を行った。なお、カラムの種類と移動 相は広瀬ら13)と同じものであるが、カラムの長さは 広瀬らの半分のものを使用し、カラム温度は広瀬ら の21℃より高い35℃で行ったため、カフェインの RTは広瀬らとほぼ同じであったが、カテキン類は いずれのものも早く溶出され、RTは半分になった。 このため、カフェインとEGCのRTが重なり、分離 ができなかったので、これらが同時に溶出される ピークはカフェインとEGCの合計量に基づくもの とした。

結果及び考察

紫外・可視吸収スペクトル及びその微分スペクトル

図1に日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液の紫外・可視吸収スペクトルとその微分スペクトルを示す。カフェインは272nmに 14 , 主要な5種類のカテキン類(EGC, C, EC, EGCG, ECG)は270~279nmに 15 吸収極大を持っているが,茶においてはカフェインが最も含量の高い主要成分であるために今回いずれの茶とも272nm付近に類似した吸収極大を持つ

スペクトルを示した。また、300~400nmの間のスペクトルは、玉露雁ケ音が最もスムーズで吸光度の小さいものであり、次いで熱湯用亀甲玉露、次いで熱湯用山出し玉露、特別雁ケ音、ギャバロン茶と続き、木沢寒茶が最も上に膨らんでいることを示し、この波長域の成分組成や含量に相互の違いがあることを示した。

272nmの波長における吸光度(OD222)の大きさ やこれと谷である248nm付近の吸光度(OD₂₄₈)と の比 (OD272/OD248) には各緑茶毎に価格との間に正, 負あるいは双方の相関関係があることを前報¹⁰⁾で報 告しているので、図1が示す値(表2)をこれに照 合してみたところ、木沢寒茶は他の緑茶(5商品) と比較してOD₂₇₂の値が非常に小さいことが示され た。この理由は表4の木沢寒茶の各成分の古都煎茶 比(一般に, 煎茶の100g当たりの価格は240~2000 円であるが100,800円の古都煎茶(商品名)は価格 的に中間的なものであるので、これを中級煎茶と し. 各種の茶の成分含量の比較をする上での基準茶 とした。また、これより安いものを下級煎茶、高い ものを上級前茶とした。)の値が他の緑茶と比較し て非常に小さいことからわかるように、カフェイン やカテキン類の含量が非常に少ないためで、このこ とは先に「はじめに」で引用10して述べたような文 言に一致するものであった。吸光度比は各種の番茶 (100g当たり120~300円) の1.92~ 2.05^{10} より低く. 各種のほうじ茶(100g当たり160~700円)の1.53~ 1.6310 より高いものであった。なお、木沢寒茶の浸 出時間を2分でなく5分にすると、ODzzは3.7倍の 0.178に上げることができた。この値は各種の番茶 (120~300円) の0.40~0.6210 や各種のほうじ茶 (160 ~700円) の0.38~0.56100 の約3~4割に当たること から、浸出時間を長くすれば、味の濃さをある程度 強めることができることが示された。

ギャバロン茶の OD_{272} は前報¹⁰ と照合すると100g 当たり $1500\sim2000$ 円の上級煎茶の $1.08\sim1.10$ よりより高い値であることが示されたが、吸光度比は各種の煎茶($240\sim2000$ 円)の $2.02\sim2.12$ や各種の番茶($120\sim300$ 円)の $1.92\sim2.05$ より低い値であり、カフェインや主要なカテキン類の含量に違いがあることが推定された。

熱湯用山出し玉露のOD₂₇₂と吸光度比は,前報¹⁰⁾

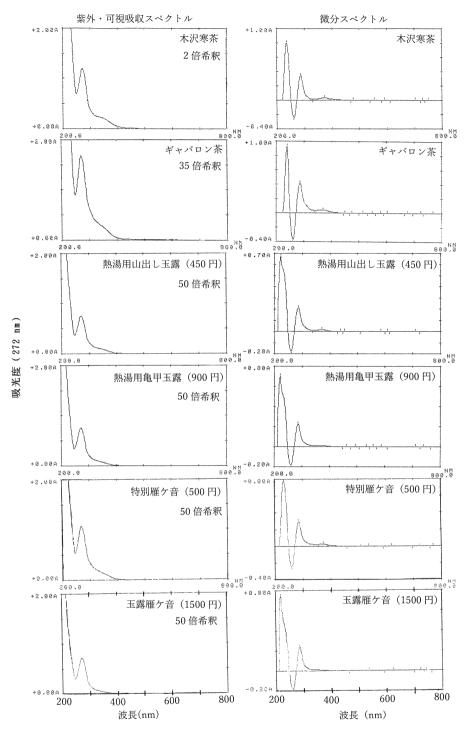


図1 日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液の紫外・可視吸収スペクトル(左側) 及びその微分スペクトル(右側)

*微分スペクトルにおいては、■の印がピーク(スペクトルのピークの上側に付く)及び谷(スペクトルの谷の下側に付く)の位置を示している。

に報告した通り、下級煎茶 (240~600円) のOD₂₇₂ 0.74~0.90,吸光度比2.01~2.09に一致していた。一方、熱湯用亀甲玉露は、OD₂₇₂は熱湯用山出し玉露と同様に下級煎茶のものに一致していたが、吸光度比は煎茶よりむしろ下級玉露 (1000円) の値2.20に一致するものであった。このことから、これらは同じかぶせ茶ではあるが、熱湯用亀甲玉露の方が覆下栽培を長めに行ったものと推定された。

特別雁ケ音と玉露雁ケ音の OD_{272} と吸光度比を前報 10 と照合すると、特別雁ケ音は中級煎茶(800円)の OD_{272} 0.92,吸光度比2.02と上級煎茶(900~1500円)の OD_{272} 0.96~1.08,吸光度比2.03~2.10の中間的な煎茶に相当し、玉露雁ケ音は上級玉露(1500~2300円)の OD_{272} 0.83~0.81(価格の高いものは負の相関で、 OD_{272} はわずかに減少する。)、吸光度比2.22~2.41のものに近いものであったことから、それぞれ、中級~上級の煎茶や上級玉露の製造過程で分離されてきた茎茶であることが示唆された。

図1の微分スペクトルの、300~400nmの波長範囲における谷とピークの波長を表3に示した。

熱湯用亀甲玉露と玉露雁ケ音はこの波長範囲に谷もピークも示さなかった。この結果は、前報¹⁶⁾ の玉露(1500円)の結果に一致するものであった。表2で述べたように、熱湯用亀甲玉露と玉露雁ケ音の吸光度比はそれぞれ2.20と2.36であり、これらは前報¹⁰⁾ の玉露(1000~2300円)の吸光度比2.20~2.41に一致する特徴を持っていたが、これらば微分スペクトルにおいても確かめられ、これらが玉露とほぼ同様の覆下栽培を行われていることを示した。また、熱湯用山出し玉露と特別雁ケ音も図2の吸光度比がそれぞれ2.05,2.00と、玉露(1000~2300円)の2.20~2.41に近い値となっており、玉露ほどではなくても、これに比較的近い覆下法で栽培されたものと考えられた。

熱湯用亀甲玉露と玉露雁ケ音以外の茶は谷を330~356nm, ピークを370~373nmといった比較的せまい範囲に持っていることから,300~400nmに吸収を持つよく似た成分をそれぞれの組成と含量で持っていることが示唆された。

表2 日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液のOD272及びOD272/OD248

商品名項目	木沢寒茶	ギャバロン茶	熱湯用 山出し玉露 (450円)	熱湯用 亀甲玉露 (900円)	特別雁ヶ音 (500円)	玉露雁ヶ音 (1500円)
OD272*1	0.048	1.173	0.753	0.751	1.070	0.721
OD ₂₇₂ /OD ₂₄₈ * ²	1.71	1.86	2.05	2.20	2.00	2.36

^{*1:}原液の50倍希釈液を用いた272nmの波長における吸光度。

木沢寒茶は2倍希釈液の値に1/25を、ギャバロン茶は35倍希釈液の値に7/10を乗じて50倍希釈液の値とした。

表3 日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液の微分スペクトルの300~400nmにおける谷とピークの波長

商品名項目	木沢寒茶	ギャバロン茶	熱湯用 山出し玉露 (450円)	熱湯用 亀甲玉露 (900円)	特別雁ヶ音 (500円)	玉露雁ヶ音 (1500円)
谷の波長*1	330nm* ²	341nm	339nm		356nm	_
ピークの波長*1	371nm	370nm	372nm	_	373nm	_

^{*1:}原液の50倍希釈液の値。ただし、木沢寒茶は2倍希釈液、ギャバロン茶は35倍希釈液の値。

^{*2:}木沢寒茶は2倍希釈液、ギャバロン茶は35倍希釈液、他の茶は50倍希釈液の値。

^{*2:5}分浸出. 6倍希釈液では342nm。

一: 谷もピークもないことを示す。

2. 高速液体クロマトグラム

日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液の高速液体クロマトグラムを図2に、各成分のリテンションタイム、含量(%)、含量(絶対量)の古都煎茶の含量(絶対量)に対する比、また、主要成分の含量(%)の相互比について、EGCGとECG各含量(%)のCafとEGCの合計含量(%)に対する比及びECGの含量(%)のEGCGの含量(%)に対する比を見たものを表4に示す。

木沢寒茶は古都煎茶比で見ると、いずれの成分とも少なく、全体的に前報¹⁷⁾の番茶に類似しているが、Caf+EGCとEGCGの含量(%)が小さく、ECG

の含量(%)が大きくなっており、ECG/EGCGは0.41で、6商品中最も大きく、他の約2倍であった。煎茶など他の緑茶の値^[7]と比べてもより大きい値であり、発酵茶のウバティー(0.49)^[7]やダージリンティー(0.47)^[7]に近い値のものであることが特徴であった。また、通常の収穫時期のものと比べると、冬季に収穫したものでは、カフェインや主要なカテキン類(EGCG、ECG)の含量が約11~17%に減少することが古都前茶比で示された。

ギャバロン茶は古都煎茶比で見ると、ほとんどの成分が古都煎茶より多く、EGCG/Caf+EGCは0.71で6商品の中では最も大きく、前報「ロの日本(10種

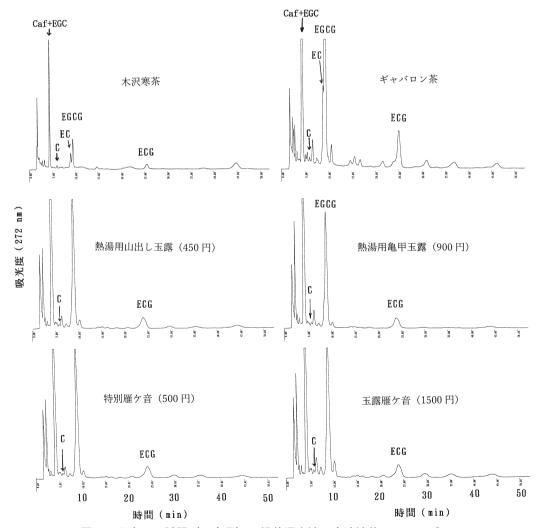


図2 日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液の高速液体クロマトグラム

日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液中のカフェインとカテキン類を主とした成分の高速液体クロマトグラフィーにおけるリテンション 表4

, t		ロ本の4指数(ひ向間)のMX タイム,成分名,含量(%), のCafとEGCの合計含量(%)	(%) (%)	は一枚になる	(絶対 する)	(1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)	www.kchwrvy.ソンエーンとハノコイ類でエこのたぬかの同途液体イロストンフィー においるソンプ , 含量(絶対量)の古都煎茶の含量(絶対量) [™] に対する比,主要成分の相互比としてEGCGとECG各含1 %)に対する比及びECGの含量(%)のEGCGの含量(%)に対する比	**及出版十ジンプコープングラ量(絶対量)の古都煎茶のに対する比及びECGの含量	** K C L K C L C L C L C L C C L K K L C C L K K L C C L K K L C S L C C C C C C C C C C C C C C C C	が い が い に が の の の の の の の の の の の の の	数量 数据量 DEG(Agranum 絶対量) ⁷⁷⁷ に対す のEGCGの含量	が対した。	る比, (%)	を表して	主要成分のに対する比	1.6円。	互比と	77	EGC	beckはアレン・ファイン においるソンプン主要成分の相互比としてEGCGとECG各含量に対する比	CG 合	\ nml	\
	リテン	テンションタイム (min)	1.8	1.9	2.4	2.8	3.3	4.4	5.1 5	5.4	9 0.9	6.6 7	7.5 8	6.9	9.3 10	10.6 14.6	6 15.5	5 16.7	7 18.8	21.4	24.9	30.2	36.6	45.8
	成分	成分名 (一:不明成分)						Caf+ EGC	'	l	ر ا	'	<u>н</u>	EC EG	EGCG -				I		ECG	I		
		木沢寒茶	5.5	0.2	0.7	1.1	1.9	39.5	0.5	0.0	1.0 0.1	0.7 0	0.7 7	7.7	15.2 0.3	3 2.2	6.0	0.7	0.0	0.0	6.2	0.2	0.1	13.1
	.33	ギャバロン茶	3.1	8.0	1.2	1.3	6.0	36.6	0.7	0.8	0.8	1.9 0	0.9	4.7 26	26.1 2.0	6.0 0	9 1.1	0.8	0.1	0.7	5.9	1.6	1.6	1.2
包量	7895	熱湯用山出し玉露 (450円)	2.8	<u>H</u>	4.7	9.0	9:0	44.0	0.7 C	0.6	0.6	1.7	1.0	肩 23	23.2 1.7	7 0.5	9.0	9.0	0.4	6.0	2.0	1.7	1.9	1.9
(%)	7696	熱湯用亀甲玉露 (900円)	5.6	<u>H</u>	4.1	9.0	9.0	21.0	0.6 C	0.5	0.4	1.5 0	0.9	肩 21	21.7	1.5 0.4	1 0.5	6 0.3	0.3	0.3	4.1	1.0	0.1	1.9
	×t-	特別雁ヶ音(500円)	0.9	眉	4.8	9.0	0.8	42.2	0.8	0.7	0.7	2.3	1.6	肩 23	23.3 2.6	6 0.4	1 0.6	9.04	0.4	0.7	4.5	1.6	1.7	2.3
	111	玉露雁ヶ音 (1500円)	5.1	眉	5.1	8.0	6.0	25.0	1.1		0.6	2.2 0	0.9	肩 18	18.9 1.1	1 0.4	1 0.4	0.2	0.3	0.1	3.9	0.4	0.4	1.2
		木沢寒茶	0.16 (0.02	0.02	0.23	0.41	0.12	0.11 0.	0.00	0.19 0.	0.04 0.	0.08 0.	0.23 0.	0.11 0.0	0.03 0.57	7 0.24	4 0.24	4 0.00	0.00	0.17	0.01	0.01	1.00
	.,,	ギャバロン茶	0.89	1.57	0.34	2.83	2.00	1.11	1.59 1.	1.83	1.52 1.	1.19 0.	0.96 1.	1.42 1.5	1.82 1.53	53 2.22	2 3.00	0 2.51	0.35	1.70	1.61	1.42	1.18	0.92
古	'	熱湯用山出し玉露 (450円)	1.05		0.87	0.85	0.89	0.85	0.94 0.	0.83 0	0.77 0.	0.64 0.	- 92.0	1.	1.03 0.82	32 0.84	4 0.99	96.0	5 0.87	1.34	0.88	0.98	0.87	0.92
煎茶比		熱湯用亀甲玉露 (900円)	1.07	<u> </u>	0.81	0.94	0.84	1.04	0.82 0.	0.80	0.56 0.	0.63 0.	- 89.0	1.	1.02 0.7	0.78 0.65	5 0.86	0.67	7 0.62	0.53	0.75	0.62	0.49	0.99
	#1	特別雁ヶ音(500円)	1.25		1.03	1.02	1.30	0.95	1.25 1.	1.17 1.	1.05 1.	1.04 1.	1.39	- 1.	1.21 1.43	13 0.77	7 1.17	66:0 2	9 1.01	1.25	0.91	1.08	0.93	1.28
	111	玉露雁ヶ音(1500円)	0.91		0.93	1.14	1.20	1.06	1.50	0	0 69:0	0.87 0.	0.64	- 0.8	0.83 0.52	52 0.61	1 0.64	4 0.51	0.70	0.20	89.0	0.20	0.17	09.0
						主要	成	分 の	畢	互 比														
		木沢寒茶		0.38		.,	木沢寒茶	茶			0.	0.16		*	木沢寒茶				0.41					
		ギャバロン茶		0.71		1	ギャバロン茶	ロン茶			0.	0.16		犴	ギャバロン茶	ン茶			0.23					
EGCG/	(5	熱湯用山出し玉露 (450円)		0.53 I	ECG/		熱湯用	熱湯用山出し玉露		(450円)	0.	0.11 EC	ECG/	鰲	湯用山	熱湯用山出し玉露		(450円)	0.22					
Caf + EGC	EGC	熱湯用亀甲玉露(900円)		0.43	Caf + EGC	'	熱湯用	熱湯用亀甲玉露	露 (900円	0円)	0	0.08 E	EGCG	鰲	湯用亀	熱湯用亀甲玉露	(900円)	Ч)	0.19					
		特別雁ヶ音(500円)		0.55		->	特別雁ヶ音		(200円)		0.	0.11		李	特別雁ヶ音		(200日)		0.19					
		玉露雁ヶ音(1500円)		0.34			玉露雁ヶ音		(1500円)		0.	0.07		H	玉露雁ヶ音		(1500円)		0.21					

類). 中国(4種類). スリランカ(3種類). イン ド(3種類)の茶と比べても一番大きい値であった。 クロマトグラムではRT9.3分のEGCG、14.6分、15.5 分. 16.7分の3成分と24.9分のECGのピークの大き さが目立っていることが特徴である。また、ECG のピークが高いことと、このピークの左側に小さい 肩を持っていることは、前報170のスリランカの紅茶 に類似していた。以上の点は、茶種の判別に使える 特徴と考えられるとともに、嫌気処理の影響の大き さと特異性を示していた。商品はティーバッグ入り で、葉は紅茶様にきざんだ形のものであるので、一 般の茶より成分の溶出が容易と考えられるが、より 細かい粉末状の抹茶17)と比べても、含量の多いもの は多く、少ないものは少なく、その独自性を示して いた。先に述べたように、ギャバロン茶の化学成分 については従来の茶と変わるところはない⁵⁾といわ れているが、今回、成分の種類は類似しているが、 含量については多くの成分において一般の茶170より 増強されていることが示された。

熱湯用の2商品と雁ケ音の2商品はよく似たクロ マトグラムを示したが、微分スペクトル(図1)で 300~400nmに谷もピークも示さなかった熱湯用亀 甲玉露と玉露雁ケ音では、30.8分と36.6分の2つの 成分の含量(%)や古都煎茶比が、それぞれ、熱湯 用山出し玉露や特別雁ケ音と比べてかなり小さい値 であることが示され、この2つの成分が少ないこと が300~400nmにおける微分スペクトルをスムーズ にしている原因になっていることが考えられた。ま た. 熱湯用亀甲玉露と玉露雁ケ音のEGCG/Caf+ EGC $(0.34 \sim 0.43)$, ECG/Caf + EGC $(0.07 \sim 0.08)$. ECG/EGCG (0.19~0.21) は,前報¹⁷⁾の玉露2商品 (1500円と2300円) の値(それぞれ、0.38~0.43、0.08 ~0.09, 0.20) にほぼ一致しており, これらが玉露 と同じように遮光された覆下栽培をされたものであ ることを示し、 商品名に玉露を使っていることを裏 付けるものであった。

また、茎茶では茎と葉の割合はおよそ2:1といわれている¹¹⁾が、特別雁ケ音の成分含量(%)や古都煎茶比は中級煎茶(800円)¹⁷⁾と上級煎茶(2000円)¹⁷⁾の中間的な煎茶に匹敵し、玉露雁ケ音は上級玉露($1500\sim2300$ 円)¹⁷⁾に匹敵するものであり、茎が主体であっても、カフェインやカテキン類の種類

や含量に大きな差はないと考えられた。また,この結果は、紫外・可視吸収スペクトルの結果(表2)と一致するものであった。

3. 等高線表示クロマトグラム

日本の4種類(4商品)の緑茶浸出液の等高線表示クロマトグラムを図3に示す。

等高線表示クロマトグラムに濃淡はあるが、成分 的には溶出位置がほぼ同じであり、類似成分から 成っていると推定された。

木沢寒茶は同じ番茶 (300円)¹⁸ よりさらに成分数 が少なくRT44分付近の等高線が目立つものであることで判別が可能であった。

ギャバロン茶と特別雁ケ音は前報¹⁸⁾ の煎茶(古都 煎茶,800円)に,熱湯用亀甲玉露は玉露(2300円) に似ていることが示された。

煎茶(古都煎茶,800円)の各成分と同じRTに溶出されてくる23種類(前報¹⁸⁾に番号を合わすために,今回追加したRT3.3分の成分の番号は④₁とした。)の成分の含量と吸収ピーク波長を日本の4種類(4商品)の緑茶について比較したものが表5である。

木沢寒茶では、各成分の含量が非常に少なく、正確な吸収ピーク波長を得られないために煎茶と一致したピークが得られていないが、主要な成分を中心に近い値のものが得られている。

その他の茶では煎茶にほぼ近い値が得られている。

熱湯用亀甲玉露の⑩RT7.5分の成分は吸収ピーク 波長を304nmに持つが、特別雁ケ音でもこれに近い 306nmに持っており、これは遮光栽培が微妙に影響して近い成分が生じたものと考えられた。今回、日本の4種類(4商品)の緑茶の内、ギャバロン茶においては、⑭RT14.6分、⑮RT15.5分、⑯RT16.7分、⑱RT21.4分、⑳RT30.8分、㉑RT36.6分、㉑RT45.8分の7成分が、他の緑茶の同じ成分より鮮明な吸収スペクトルを示したので、これを図4に示す。前報18)では、煎茶その他の緑茶では、これらの成分の含量が少ないために紫外・可視吸収スペクトルでは吸光度が低く正確なスペクトルを得られていなかったが、今回、ギャバロン茶を使用してその増強された成分(表4)を調べることによって、より明確に示すことができた。また、これを使うことにより、

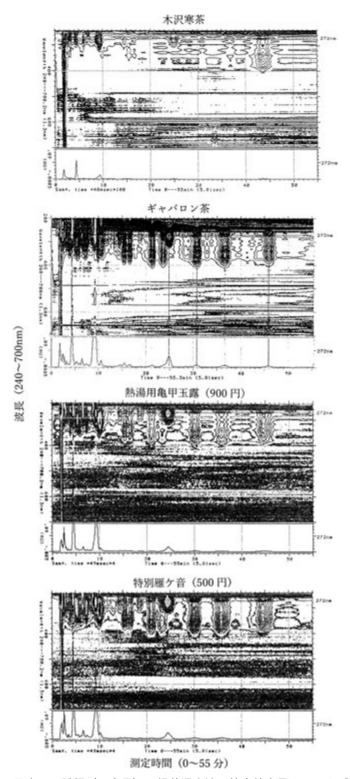


図3 日本の4種類(4商品)の緑茶浸出液の等高線表示クロマトグラム

表5 日本の4種類(4商品)の緑茶浸出液中のカフェインとカテキン類を主とした成分のリテンションタイム,成分名,含量及び吸収ピーク波長

	煎茶の		煎茶の	木沢	寒茶	ギャバ	「ロン茶	熱湯用亀甲	玉露 (900円)	特別雁ヶ	音(500円)
番号	リテンション タイム	成分名 (不明成分:一)	吸収ピーク	含量 (%)	吸収 ピーク波長	含量 (%)	吸収 ピーク波長	A.E.	吸収 ピーク波長	含量 (%)	吸収 ピーク波長
	(min) ¹⁷⁾		(nm) ¹⁷⁾	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)
1	1.8	_	257	5.5	266 294	3.1	267	5.6	257	6.0	258
2	1.9	_	253 486 577	0.2	263 272 288 308 486 575	0.8	261 300 485 579	肩	肩	肩	肩
3	2.4	_	274	0.7	259 272 344	1.2	274	4.1	274	4.8	274
4	2.8	_	269	1.1	262 269	1.3	269	0.6	270	0.6	270
41	3.3	_	268	1.9	270 297 303	0.9	269	0.6	268	0.8	267
(5)	4.4	Caf + EGC	272	39.5	272	36.6	271	51.0	272	42.2	272
6	5.1	_	285 298	0.5	259 272	0.7	278 307	0.6	278 298	0.8	281 298 306
7	5.4	_	310	0.0	_	0.8	309	0.5	310	0.7	310
8	6.0	С	279	1.0	275	0.8	279	0.4	278	0.7	279
9	6.6	_	276	0.7	273	1.9	276	1.5	276	2.3	276
10	7.5	_	285	0.7	271	0.9	280	0.9	304	1.6	306
(11)	8.9	EC	278	7.7	277	4.7	276	肩	肩	肩	肩
(12)	9.3	EGCG	275	15.2	275	26.1	274	21.7	275	23.3	275
(13)	10.6	_	310	0.3	270	2.0	310	1.5	311	2.6	311
<u>14</u>	14.6	_	275 298 339	2.2	272 298	0.9	274	0.4	270	0.4	275
15	15.5	_	272 298 323 339	0.9	270	1.1	272 336	0.5	270 298 338	0.6	271 335
16	16.7	_	272 298 323 339	0.7	270	0.8	271 338	0.3	270 298 339	0.4	270 298 339
17)	18.8	_	275~298	0.0	_	0.1	273	0.3	271 283 298	0.4	274
18	21.4	_	260 269 298 344	0.0	_	0.7	263 297 356	0.3	268 282 298 342 358	0.7	298 347~358
19	24.9	ECG	276	6.2	273 298	5.9	276	4.1	276	4.5	276
20	30.8	_	268 298 341~361	0.2	特になし	1.6	256 354	1.0	283 298 338~360	1.6	298 355
21)	36.6	_	268 298 341~361	0.1	特になし	1.6	255 354	1.0	268 283 298 337~361	1.7	298 354
22)	45.8	_	268 298 338~347	13.1	268 285 298 341~359	1.2	265 298 347	1.9	268 284 298 317 340	2.3	298 340~350

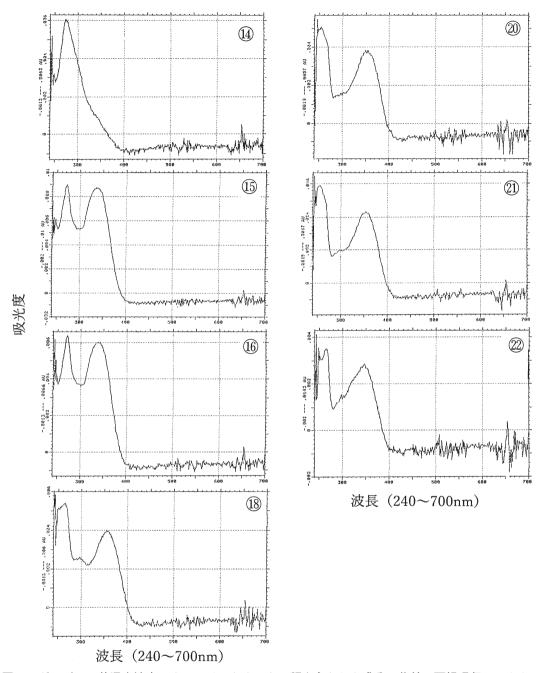


図4 ギャバロン茶浸出液中のカフェインとカテキン類を主とした成分の紫外・可視吸収スペクトル *各図の右上に示す番号は表5の番号(リテンションタイム順)に相当する。

吸収ピーク波長も、よりはっきりした値を示すことができた。④RT14.6分を除く他の6種類の成分はいずれも300~400nmに吸収極大を持っており、微

分スペクトルの300~400nmで示されるピークと谷の原因を明らかにする上で有効な資料になると考えられた。また、嫌気処理によりギャバロン茶におい

て多くの成分が一般の緑茶より増強される原因については、カフェインやカテキン類が、酸素不足に対する何らかの防御関連物質として働いている可能性も考えられた。

要約

紫外・可視吸収スペクトル法と高速液体クロマトグラフ法により、製法に特殊性のある日本の4種類(6商品)の緑茶浸出液中のカフェインとカテキン類を主とした成分を少量成分まで調べ、その特徴からこれらの茶を相互に判別することができることを示した。

また、嫌気処理されたギャバロン茶中の増強された成分を調べることにより、今まで一般の緑茶では正確に得られていなかった7つの成分の紫外・可視吸収スペクトルをより明確に得ることができた。

文献

- 1) 集茶130g (寒につむ手づくり茶 徳島県宍喰 特産).
 - https://tokushima-shop.jp/?pid=14253593 (2020.8.23)
- 2) 寒茶のホームページ 寒茶のお話, https://www.gakeppuchi.net/kancha/kancha. html (2020.9.2)
- 3) 茶ガイド 茶ができるまで, https://www.zennoh.or.jp/bu/nousan/tea/ dekiru02c.htm (2020.8.26)
- 4) 神戸新聞NEXT 連載・特集 新五国風土記 ひょうご彩祭 [5] 寒茶作り,
 - https://www.kobe-np.co.jp/rentoku/shingokoku/P20180211MS00083.shtml (2020.9.2)
- 5) 大森正司, 1993, 第5章 ギャバロン茶の開発 と特徴, 第6章 茶の薬理効果,「成人病に効く お茶料理」, 岩浅潔, 大森正司, 八倉巻和子編著, 第一出版, 東京, pp.35-42.
- 6) 津志田藤二郎, 村井敏信, 大森正司, 岡本順子, 1987, y-アミノ酪酸を蓄積させた茶の製造とその特徴, 農化, 61, 817-822.
- 7) 大森正司, 矢野とし子, 岡本順子, 津志田藤二

郎,村井敏信,樋口満,1987,嫌気処理緑茶(ギャバロン茶)による高血圧自然発症ラットの血圧上昇抑制作用,農化,61,1449-1451.

- 8) かぶせ茶.
 - https://ja.wikipedia.org/wiki/かぶせ茶 (2020.8.26)
- 9) 中林敏郎, 1991, II 茶の種類と製法,「緑茶・紅茶・烏龍茶の化学と機能」, 中林敏郎, 伊奈和夫, 坂田完三著, 弘学出版, 東京, pp.10-19.
- 10) 上原哲, 2016, 茶浸出液の紫外・可視吸収スペクトル分析, 香川短期大学紀要, 44, 71-78.
- 11) 茎茶,
 - https://ja.wikipedia.org/wiki/茎茶(2020.8.26)
- 12) 吉野梅夫, 1983, 茎茶の成分と性質について, 東京家政大学研究紀要, 23, 153-156.
- 13) 広瀬真一, 玉田重吉, 1979, 茶のカテキン類の 高速液体クロマトグラフィーによる定量, 茶業研 究報告, 50, 51-55.
- 14) 大八木美栄子, 1988, 茶類の分析―高速液体クロマトグラフィーによる茶類中のカフェインの定量分析法―, 調布学園女子短期大学紀要, 21, 216-243.
- 15) 奥村寿子, 一谷正己, 瀧原孝宣, 国本浩喜, 2007, UV吸収スペクトルを用いた緑茶飲料中のガレート型カテキンの簡易定量, 日本食品化学学会誌, 14, 128-133.
- 16) 上原哲, 2017, 紫外・可視吸収スペクトルによる茶種の判別, 香川短期大学紀要, 45, 241-251.
- 17) 上原哲, 2019, 高速液体クロマトグラフィーに よる茶浸出液中のカフェインとカテキン類を主と した成分分析, 香川短期大学紀要, 47, 49-60.
- 18) 上原哲, 2020, フォトダイオードアレイ検出器 を用いた高速液体クロマトグラフィーによる茶浸 出液中のカフェインとカテキン類を主とした成分 の分析, 香川短期大学紀要, 48, 97-116.

Summary

The components mainly including caffeine and catechins in percolated liquied of 4 species (6 commodities) of Japanese green teas manufactured by the special methods were investigated to the one of a small quantity by

ultraviolet and visible absorption spectrum method and high performance liquid chromatography, and it was shown that the discrimination of the kinds of these teas could be done by their characteristics.

Ultraviolet and visible absorption spectra of 7 components which were not obtained correctly till now from common green teas were obtained more clearly by the investigation of the strengthened components in Gabaron tea which was anaerobically treated.