

# 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

上 原 哲

はじめに

茶の苦味や渋味の成分であるカフェインやカテキン類の定量法として1972年に広瀬ら<sup>1)</sup>により初めて高速液体クロマトグラフィー (HPLC) が導入された。その後、この方法を用いて、各種の茶 (緑茶、半発酵茶、紅茶) 浸出液や市販のティードリンクス中のカフェイン、カテキン組成の分析及びこれに基づく茶種の判別<sup>2)</sup>、中国や日本の黒茶類の浸出液中のカフェイン、カテキン組成の分析<sup>3)</sup>等の報告がなされ、現在も茶の分野では、カフェイン、カテキン類の有効な分析法の1つとなっている<sup>4)</sup>。これらの実験においては一般に、紫外可視分光光度計が検出器として用いられ、カフェイン、カテキン類の最大吸収波長域である272～280nmが測定波長に選ばれている。この波長域は、前報<sup>5)</sup>で報告した茶浸出液の紫外可視吸収スペクトルのピーク波長に一致していることから、この測定波長で各種の茶浸出液のHPLCを行い、この波長に吸収を示す成分を、カフェインやカテキン類のほか、少量成分も含めて広く検出し、その種類や量比を相互に比較すれば、紫外可視吸収スペクトルが茶種別に異なる<sup>5)</sup>原因を明らかにすることができる可能性のあることが推定された。また、その際得られるクロマトグラムのパターンに茶種固有の特徴が現われれば、これにより茶種の判別を行うこともできると考え、今回、各種の茶種のを広く試料として検討を行った。

実験は1990年 (平成2年)～1991年 (平成3年) に行った。前報<sup>6)</sup>でも示したように、茶の品種、平均価格とも現在まで大きな変化は見られていないこと、また、その後、HPLCによる日本や外国の緑茶中のカフェイン、カテキン類の比較分析<sup>7)</sup>等の報告がなされているが、日本、中国、台湾、スリランカ、インドの各種の茶浸出液について、カフェインとカテキン類を主としながら広く少量成分までHPLC分析を行った報告はまだなされていないことから、今回結果を報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

実験に供した各種茶試料は次のようなものである。製法別に分類した種類、商品名 (日本茶については種類別にそれぞれ価格の異なるものを2種類ずつ購入した。紅茶には産地名が名前につけられている。)、購入先、包装形態、100g当たりの価格 (円)、包装袋の記載事項の要点等をこの順に示す。いずれも1987年 (昭和62年)～1990年 (平成2年)の間に購入後、プラスチック袋あるいは缶に入れて冷蔵庫 (4℃) に保存し、実験の試料とした。

#### (1) 日本の緑茶 (不発酵茶)

##### ①煎茶

- ・古都煎茶：香川県高松市の茶専門店 (本店 高松市、工場 京都府綴喜郡宇治田原町、価格は専門家による官能評価によって決定されたもの)、アルミ箔とプラスチックのラミネートフィルム包装、800円
- ・紫雲煎茶：同上、2000円

平成31年1月7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)5500 FAX 0877(49)5252  
Email uehara@kjc.ac.jp

## ②番茶

- ・青柳：同上，150円
- ・みどり柳：同上，300円

## ③抹茶

- ・又玄：同上（ただし，アルミ缶包装），3250円
- ・雲鶴：同上（ただし，アルミ缶包装），6500円

## ④玉露

- ・玉露天下一：同上，1500円
- ・玉露翠松園：同上，2300円

## ⑤ほうじ茶

- ・山ほうじ茶：同上，150円，煎茶を焙じたもの
- ・京ほうじ茶：同上，700円，碾茶を焙じたもの

## ⑥釜いり茶

- ・初緑：産地にある熊本県熊本市の茶専門店，アルミ箔とプラスチックのラミネートフィルム包装，200円
- ・茶王：同上，375円

## （2）日本の後発酵茶

- ①阿波番茶（御番茶）：産地にある徳島県相生町の農業協同組合，クラフト紙包装，500円
- ②かたまり茶（碁石茶）：産地にある高知県大豊町の農業協同組合，クラフト紙包装，400円
- ③紅番茶（塩江紅番茶）：産地にある香川県塩江町の茶専門店（製造者でもある），プラスチック包装，450円，記載事項「製法は緑茶とは全く異なり，インド，ネパールや中国雲南省にある発酵茶の技術と日本の番茶の技術で作られたもので，タンニンが少ないアルカリ飲料。」
- ④富山黒茶（バタバタ茶）：産地にある富山県朝日町の農業協同組合，クラフト紙包装，240円

## （3）中国の半発酵茶

- ①青ウーロン茶：香川県善通寺市の茶専門店（高知県高知市の製造会社製），PT/PE/CPラミネートフィルム包装，500円，記載事項

「中国台湾産，弱発酵，特徴：青ウーロン茶は元来ウーロン茶の中でも高級品とされており，発酵度の低いのが特徴。渋味，苦味が少なく日本人の好みに合った緑茶に近い独特の風味を持つ。」

- ②赤ウーロン茶：同上，500円，記載事項「中国台湾産，強発酵，特徴：ウーロン茶の中でも一番発酵度の高いウーロン茶でむしろ紅茶に近い強発酵ウーロン茶。赤ウーロン茶独特の苦味の少ないマイルドな風味を持つ。」

## （4）中国の後発酵茶

- ①六保茶：香川県善通寺市の茶専門店（上記の専門店とは別の専門店）（上記と同じ製造会社製），アルミ箔とプラスチックのラミネートフィルム包装，500円，記載事項「広西省黒茶，特徴：プアール茶に比べてカビの臭いが少なく甘味が残る飲みやすい。一芽四葉鮮茶をしばらく日乾させ揉捻し一昼夜堆積し発酵させ直接炭火で乾燥し蒸気で蒸し竹籠に入れ通風の良いところに置き自然乾燥させ1～2ヶ月して仕上げる。」
- ②プアール茶：同上，1120円，記載事項「雲南省産，瘦身，ティーバック，土中8年間秘蔵，特徴：プアール茶の産地中国雲南省でも特に厳選したプアール茶を火入れ殺菌し，使い易く1袋2gワンカップ用にバック。特に脂肪太りが気になる方や緑茶に弱い方に最適」

## （5）スリランカとインドの発酵茶（紅茶）

- ①ディンブラティー：同上（兵庫県神戸市の製造・販売会社製），アルミ箔とプラスチックのラミネートフィルム包装，420円，記載事項「原産国 スリランカ，霧の紅茶」
- ②ヌワラエリヤティー：同上，520円，同上
- ③ウバティー：同上，630円，同上
- ④ダージリンティー：同上，730円，記載事項「原産国 インド，霧の紅茶」
- ⑤アッサムティー：同上，660円，同上
- ⑥ニルギリティー：同上，530円，同上及び「自然の香り直輸入，鮮度保存バック，リー

フティー、Packed by UCC」(上記①～⑤はセットでの販売品、⑥は同じ「霧の紅茶」であるが個別での販売品)

## 2. 試料溶液の調製

前回<sup>5)</sup>の方法に従って調整し、ここで得られた濾液を原液のまま使用した。

## 3. 測定方法

HPLCにはウォーターズ社のM600ポンプ、U6 Kインジェクター、484UV/VIS検出器、M741データモジュールを用いた。カラムにはマイクロボンドスフェアC<sub>18</sub>(直径3.9mm×長さ15cm)、移動相には広瀬ら<sup>1)</sup>の酢酸：アセトニトリル：ジメチルホルムアミド：水(3：1：15：81)を用い、カラム温度は35℃、送液流量は0.8ml/min、サンプル量は10μl、検出器の測定波長は272nm、AUFsは0.08、データモジュールのチャートスピードは2min/cm、ATTENUATIONは128、分析時間は60分で行い、各ピーク成分の含有量はそのピーク面積により測定した。

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、研究用試薬の(-)-エピガロカテキン(EGC)、(+)-カテキン(C)、(-)-エピカテキン(EC)、(-)-エピガロカテキンガラート(EGCG)、(-)-エピカテキンガラート(ECG)はフナコシ薬品(株)より購入し、これらの示すリテンションタイムと試験溶液中の成分のリテンションタイムを比較することにより、試験溶液中のカフェインとカテキン類の同定を行った。

なお、今回、カラムの種類と移動相は広瀬ら<sup>1)</sup>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14℃高い35℃で行ったため、カフェインのリテンションタイム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、リテンションタイムは約半分になった。このため、カフェインとEGCのリテンションタイムが重なり分離ができなかったため、これらのリテンションタイム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。なお、このように、今回の測定条件で

はカフェインとすべてのカテキン類について個別の定量が完全にはできないこととなり、分析上は欠点と考えられるが、一方では、今まで見逃されて報告されていなかった、遅く溶出される少量成分を測定時間の後半部に見い出すことができた。

## 結果及び考察

### 1. 日本の緑茶(1)

4種類の緑茶(煎茶、番茶、抹茶、玉露)のクロマトグラムを図1に示す。

いずれの茶においても、Caf+EGC、EGCG、ECGを主成分とし、その前後に各種の成分が溶出するパターンであることが示された。

これらの結果をそれぞれ価格の異なる2種類の茶について比較したものが表1である。ここでは成分の含量を百分率で示すと共に、価格的に中級の煎茶<sup>6)</sup>である古都煎茶の含量(絶対量)を基準とし、各茶の成分含量(絶対量)の古都煎茶の含量(絶対量)に対する比のほか、各茶のEGCGとECG各含量(%)のCafとEGCの合計含量(%)に対する比、ECGの含量(%)のEGCGの含量(%)に対する比を示した。

各成分の含量(%)はいずれの茶ともよく似ており、これらのECG/EGCGは広瀬ら<sup>1)</sup>による緑茶のカテキン類の分析結果とほぼ一致するものであった。煎茶は価格の高い方が主要成分の絶対量は古都煎茶より多く、番茶はすべての成分の絶対量が古都煎茶より少なかった。番茶は一番茶後の刈り落としや秋冬番茶であるが、葉は成熟するに従ってカテキン類の生合成が不活発になり含量が減少すると考えられており<sup>7)</sup>、これを反映したものと考えられた。一方、抹茶は、2種類とも主要成分の絶対量は古都煎茶より多く、玉露は、2種類とも主要成分の絶対量は古都煎茶に類似したものであった。これらの結果は、前報<sup>6)</sup>で報告した272nmの吸光度の大きさにほぼ一致しており、272nmの吸光度の大きさは今回検出した成分の総体を反映したものと考えることができた。

煎茶の価格の高いもの、抹茶2種類及び玉露2種類では、リテンションタイム2.8分の成分とCaf+EGC(4.4分)の絶対量は古都煎茶より高くなっており、これは一番茶に共通する高級性を反映する特

徴と考えられた。一方、この逆に、抹茶と玉露のように遮光栽培を行う茶では30.8分と36.6分の成分の古都煎茶比が0.0～0.4とかなり低くなることが示された。含量が少ないためその影響は大きくないかもしれないが何らかの影響をその紫外可視吸収スペクトル、特に300～400nm<sup>5) 6)</sup>、に与えていることも考えられた。また、これらの成分が遮光により合成

されにくくなる成分であることが示された。なお、これらの成分の古都煎茶比は、抹茶は0.3～0.4倍に対し、玉露は0.0～0.2倍とより低くなっている。同じ遮光栽培でも、玉露ではその程度が抹茶より少し強い<sup>8) 9)</sup> ためにこれらの成分の合成がより抑えられた可能性が考えられた。

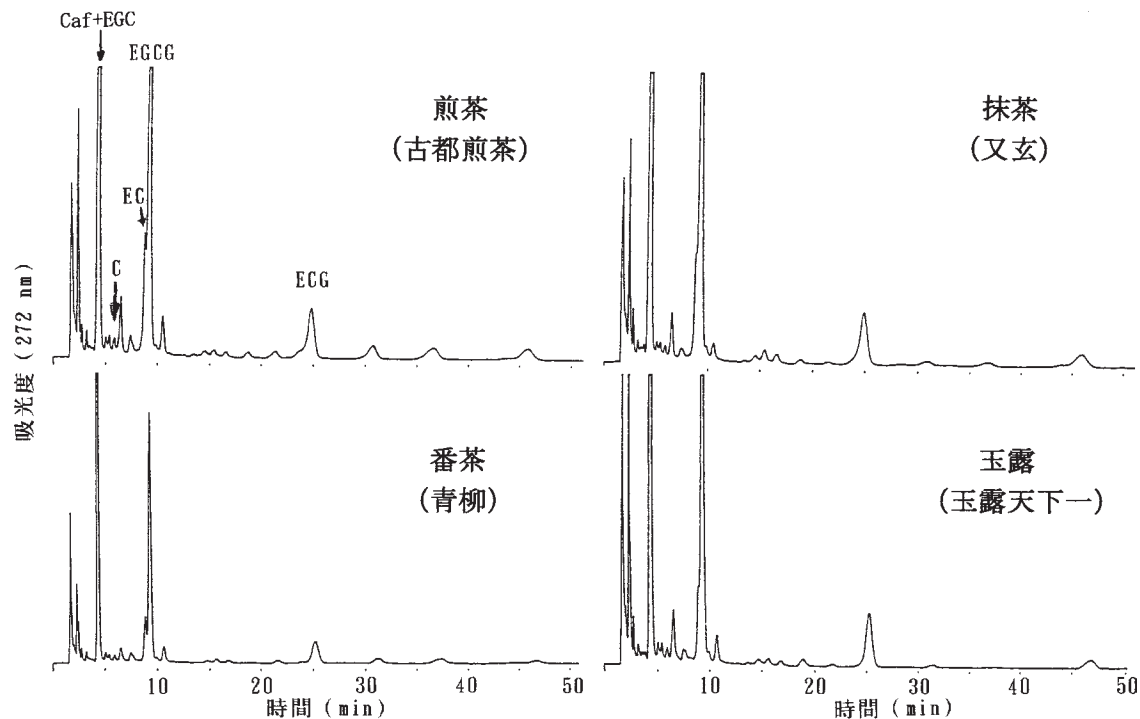


図1 日本の各種の緑茶のHPLCパターン (1)

表1 日本の4種類の緑茶（煎茶、番茶、抹茶、玉露）各2種類に含まれるカフェイン、カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム、成分名、含量（%）、含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比、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

茶 種		煎 茶													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (—：不明成分)		—	—	—	Caf+EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (%)	古都煎茶 (800円/100g)	4.7	4.6	0.6	43.9	0.7	2.2	4.4	19.1	1.8	0.5	4.9	1.5	1.8	1.8
	紫雲煎茶 (2000円/100g)	2.6	7.5	0.7	40.8	0.6	3.2	4.1	20.0	2.0	0.4	5.1	1.0	1.2	2.2
古都煎茶比	古都煎茶	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	紫雲煎茶	0.7	2.0	1.4	1.1	1.1	1.7	1.1	1.2	1.3	0.9	1.2	0.8	0.8	1.5
EGCG/ Caf + EGC	古都煎茶	0.44	ECG/ 古都煎茶				0.11	ECG/ 古都煎茶				0.26			
	紫雲煎茶	0.49	Caf + EGC 紫雲煎茶				0.13	EGCG/ 紫雲煎茶				0.26			

茶 種		番 茶													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (一：不明成分)		—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (%)	青柳 (150円/100g)	6.2	2.2	0.7	47.7	0.7	1.5	3.5	19.0	1.7	0.1	3.7	1.2	1.6	1.0
	みどり柳 (300円/100g)	5.1	2.7	0.6	47.1	0.7	1.7	3.2	19.4	1.4	0.5	4.5	1.3	1.7	1.1
古都煎茶比	青柳	0.6	0.2	0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.1	0.3	0.3	0.4	0.2
	みどり柳	0.8	0.4	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.4
EGCG/	青柳	0.40	ECG/		青柳		0.08	EGCG/		青柳		0.19			
Caf + EGC	みどり柳	0.41	Caf + EGC		みどり柳		0.10	EGCG		みどり柳		0.23			

茶 種		抹 茶													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (一：不明成分)		—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (%)	又玄 (3250円/100g)	5.2	4.0	0.9	48.4	0.9	2.5	EGCG の肩	22.8	1.0	0.5	4.9	0.5	0.5	1.7
	雲鶴 (6500円/100g)	4.6	4.0	0.9	48.5	0.9	2.5	0.2	22.6	1.0	0.5	4.9	0.4	0.5	1.7
古都煎茶比	又玄	1.3	1.0	1.8	1.3	1.6	1.4	EGCG の肩	1.4	0.6	1.1	1.2	0.4	0.3	1.1
	雲鶴	1.2	1.0	1.8	1.3	1.6	1.4	0.1	1.4	0.6	1.1	1.2	0.4	0.3	1.1
EGCG/	又玄	0.47	ECG/		又玄		0.10	EGCG/		又玄		0.21			
Caf + EGC	雲鶴	0.47	Caf + EGC		雲鶴		0.10	EGCG		雲鶴		0.22			

茶 種		玉 露													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (一：不明成分)		—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (%)	玉露天下一 (1500円/100g)	6.0	5.0	0.8	48.4	0.6	2.3	2.0	20.8	1.4	0.5	4.2	0.3	0.0	1.0
	玉露翠松園 (2300円/100g)	4.5	6.3	0.8	52.6	0.5	2.2	0.2	20.2	1.4	0.4	4.1	0.3	0.0	1.1
古都煎茶比	玉露天下一	1.3	1.1	1.3	1.1	0.8	1.1	0.5	1.1	0.8	1.0	0.9	0.2	0.0	0.6
	玉露翠松園	0.9	1.3	1.2	1.1	0.7	0.9	0.0	1.0	0.7	0.8	0.8	0.2	0.0	0.6
EGCG/	玉露天下一	0.43	ECG/		玉露天下一		0.09	EGCG/		玉露天下一		0.20			
Caf + EGC	玉露翠松園	0.38	Caf + EGC		玉露翠松園		0.08	EGCG		玉露翠松園		0.20			

## 2. 日本の緑茶 (2)

2種類の緑茶 (釜いり茶, ほうじ茶) のクロマトグラムを図2に, 結果の比較を表2に示す。

釜いり茶は古都煎茶に類似したクロマトグラムを示し, 初緑の古都煎茶比もほぼ類似したものであった。この結果は, 製法上, 茶葉を釜で炒っても, 蒸しても成分的には大きな変化は出ないことを示している。また, 2種類の釜いり茶の古都煎茶比を比較すると, 価格の高いものはすべての成分についてその含量が価格の低いものを上回っていた。

ほうじ茶では, 各主要成分が減少する一方で,

2.8分と14.6分の成分が増大していた。焙じることによりCaf + EGCや主要なカテキン類 (EC, EGCG, ECG) は分解されてその絶対量が0.1~0.6倍に大きく減少し, 分解物あるいは重合物と思われる2.8分と14.6分の成分が他の緑茶で見られるよりかなり大きく増加することを示している。この結果は, 西條ら<sup>7)</sup>の結果に一致しており, その結果からみると, 2.8分の成分については没食子酸の可能性が考えられた。また, 14.6分の成分は, 抹茶の又玄, 雲鶴, 釜いり茶の茶王, 半発酵茶の青ウーロン茶, 後発酵茶の阿波番茶及び発酵茶のディンブラティー, ヌワ

ラエリヤティー，ウバティー，ダージリンティーでも増加しており，加熱や発酵のほか品種の違いも影響して生成されるものと考えられた。また，焙じることによりCaf+EGCの減少に比較して，EC，EGCG，ECGの減少がより大きいこと，また，その際のこれらの減少する比率は各茶で同じであることが示された。また，山ほうじ茶は煎茶から，京ほうじ茶は抹茶の原料となる碾茶から製造されているが，このためか，古都煎茶比は原料の葉を反映してほとんどの成分で京ほうじ茶の方が高くなっていた。

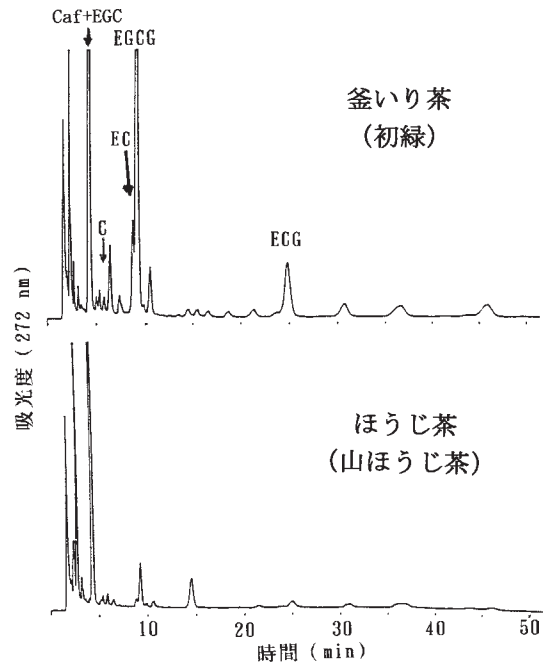


図2 日本の各種の緑茶のHPLCパターン (2)

表2 日本の2種類の緑茶（釜いり茶，ほうじ茶）各2種類に含まれるカフェイン，カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム，成分名，含量（％），含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比，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

茶 種		釜いり茶													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (一：不明成分)		—	—	—	Caf+EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (％)	初緑 (200円/100g)	5.4	4.9	1.0	44.3	0.6	2.3	2.9	20.5	1.9	0.5	4.2	1.5	1.8	1.7
	茶王 (375円/100g)	4.9	5.0	1.1	39.3	0.7	3.1	3.1	21.0	2.2	0.7	4.9	1.3	1.7	1.8
古都煎茶比	初緑	1.1	1.0	1.6	1.0	0.8	1.0	0.6	1.0	1.0	0.9	0.8	0.9	1.0	0.9
	茶王	1.2	1.3	2.2	1.1	1.3	1.7	0.8	1.3	1.5	1.5	1.2	1.1	1.1	1.2
EGCG/Caf+EGC	初緑	0.46	EGC/初緑				0.09	EGC/初緑				0.20			
	茶王	0.53	Caf+EGC茶王				0.12	EGCG茶王				0.23			

茶 種		ほうじ茶													
リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (一：不明成分)		—	—	—	Caf+EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (％)	山ほうじ茶 (150円/100g)	10.9	2.4	14.0	44.4	1.2	1.2	0.9	4.0	0.7	3.9	1.4	0.9	1.9	0.0
	京ほうじ茶 (700円/100g)	10.0	3.0	10.8	45.8	1.4	1.5	1.1	5.5	0.7	4.1	2.0	0.8	0.1	0.8
古都煎茶比	山ほうじ茶	0.9	0.2	9.2	0.4	0.7	0.2	0.1	0.1	0.2	3.0	0.1	0.2	0.4	0.0
	京ほうじ茶	1.3	0.4	10.5	0.6	1.2	0.4	0.2	0.2	0.2	4.7	0.2	0.3	0.0	0.3
EGCG/Caf+EGC	山ほうじ茶	0.09	EGC/山ほうじ茶				0.03	EGC/山ほうじ茶				0.35			
	京ほうじ茶	0.12	Caf+EGC京ほうじ茶				0.04	EGCG京ほうじ茶				0.36			



### 3. 中国の半発酵茶と後発酵茶

中国の2種類の半発酵茶（台湾産青ウーロン茶、台湾産赤ウーロン茶）と、同じく中国の2種類の後発酵茶（中国産六保茶、中国産プアール茶）のクロマトグラムを図3に示す。

青ウーロン茶は弱発酵のためか、緑茶に類似したクロマトグラムを示したが、強発酵茶である赤ウーロン茶では青ウーロン茶に比べて多くのピークが小さくなっていた。なお、赤ウーロン茶は発酵といっても紅茶よりむしろ日本や中国の後発酵茶のパターンに類似しており、特に、阿波番茶にある程度類似していることが示された。表3の古都煎茶比からみて、いずれのウーロン茶においてもCaf+EGC及び主なカテキン類（C, EC, EGCG, ECG）の減少と2.8分の成分の増加が示された。2.8分の成分はほうじ茶でも増加しており、焙じる操作と同じ作用が発酵過程に働いていることが示唆された。また、青ウーロン茶のクロマトグラムと成分含量の結果は、

包装袋の記載事項にある青ウーロン茶の特徴を裏づけるものであることが示された。

後発酵茶の六保茶やプアール茶では、カテキン類（EC, EGCG, ECG）の溶出がほとんど見られない一方で、2.8分の成分が大きく増加していることが示された。2.8分の成分は古都煎茶の21.0～30.7倍で、ほうじ茶の9.2～10.5倍、ウーロン茶の2.9～9.7倍、日本の後発酵茶の1.1～3.0倍、紅茶の9.8～12.5倍と比べても今回調べた茶の中では最も高い値であった。これは、中国の後発酵茶の製造における発酵作用が他の茶の製造過程より強いものであることを示していると考えられた。なお、六保茶とプアール茶の判別は、2.8分の成分含量とCaf+EGCの成分含量の古都煎茶比から可能であることが示された。すなわち、2.8分の成分の古都煎茶比は六保茶の方が1.5倍大きい、Caf+EGC比は逆に六保茶の方が0.6倍に小さくなっており、大きな違いが見られた。

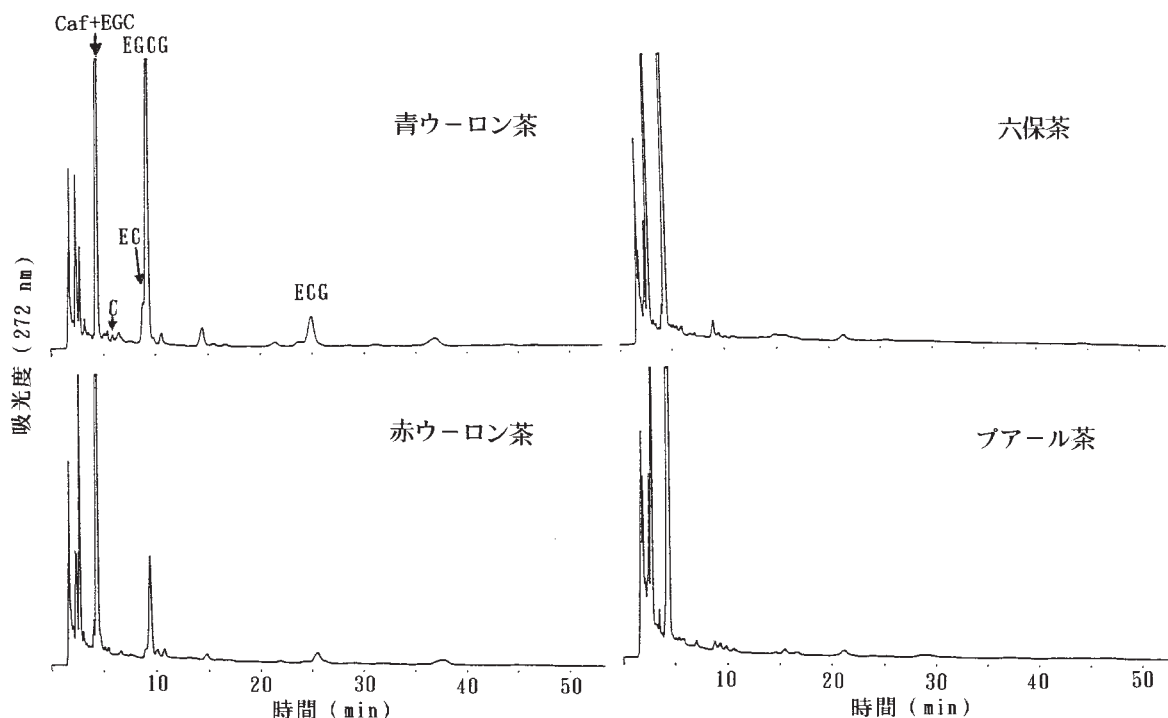


図3 各種の中国茶のHPLCパターン

表3 中国の2種類の半発酵茶（青ウーロン茶，赤ウーロン茶）及び2種類の後発酵茶（六保茶，プアール茶）に含まれるカフェイン，カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム，成分名，含量（％），含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比，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

リテンションタイム（min）		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名（—：不明成分）		—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量（％）	青ウーロン茶（500円／100g）	5.2	3.3	2.8	42.4	0.8	1.9	2.2	20.4	1.3	1.8	3.9	0.3	1.5	0.0
	赤ウーロン茶（500円／100g）	7.3	2.5	10.9	49.6	0.4	0.9	0.8	6.5	0.9	0.6	1.9	0.3	1.3	0.0
	六保茶（500円／100g）	4.7	0.9	29.9	44.4	1.3	0.7	0.2	1.2	0.4	0.5	0.2	0.0	0.0	0.0
	プアール茶（1120円／100g）	5.6	1.3	17.0	58.5	0.3	0.0	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
古都煎茶比	青ウーロン茶	0.7	0.5	2.9	0.6	0.7	0.6	0.3	0.7	0.5	2.2	0.5	0.1	0.5	0.0
	赤ウーロン茶	0.8	0.3	9.7	0.6	0.3	0.2	0.1	0.2	0.3	0.6	0.2	0.1	0.4	0.0
	六保茶	0.6	0.1	30.7	0.6	1.2	0.6	0.0	0.0	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	プアール茶	0.9	0.2	21.0	1.0	0.3	0.0	0.1	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
EGCG／ Caf + EGC	青ウーロン茶	0.48	EGCG／ Caf + EGC		青ウーロン茶	0.09	EGCG／ EGCG		青ウーロン茶	0.19					
	赤ウーロン茶	0.13			赤ウーロン茶	0.04			赤ウーロン茶	0.29					
	六保茶	0.03			六保茶	0.00			六保茶	0.17					
	プアール茶	0.01			プアール茶	0.00			プアール茶	0.25					

#### 4. 日本の後発酵茶

日本の4種類の後発酵茶（阿波番茶，かたまり茶，紅番茶，富山黒茶）のクロマトグラムを図4に示す。

弱発酵茶のカテゴリに入ると考えられている<sup>10)</sup>発酵の温和な阿波番茶は，他の後発酵茶に比べて緑茶に近いパターンを示した。表4からも，阿波番茶は他の後発酵茶よりC，EGCG，ECGといった主なカテキン類を多く含んでおり，ECG/EGCGは日本の緑茶（ほうじ茶を除く）に近いものであった。また，この比は加藤ら<sup>11)</sup>の分析結果から求められるものにも近いものであった。しかし，EGCG/Caf + EGCやECG/Caf + EGCは日本の緑茶（ほうじ茶を除く）のほぼ半分であった。また，30.8分以降のピークがないことは4種類の後発酵茶に共通した特徴であった。この点は中国の後発酵茶（六保茶，プアール茶）とも共通した特徴であった。なお，中国の後発酵茶に比べて日本の後発酵茶は2.8分の成分の古都煎茶比が1.1～3.0と小さいのに対し，中国のものは21.0～30.7と大きいことで両者は判別できた。このことは，日本の後発酵茶の方が発酵が穏やかであるためと考えられる。また，日本のかたまり茶，紅番茶，富山黒茶の3種類に共通した特徴は，

EGCG/Caf + EGC，ECG/Caf + EGC，ECG/EGCGが0.00であることで，これにより他のすべての茶と判別できた。なお，これら3種類の後発酵茶の相互の判別は，かたまり茶が1.8分と2.8分の成分の古都煎茶比が他のものより大きいこと，紅番茶はCaf + EGCの古都煎茶比が他のものより最も小さいこと，富山黒茶はCaf + EGCの古都煎茶比が他のものより最も大きいことが，2.8分の成分の古都煎茶比は逆に最も小さいことで可能と考えられた。



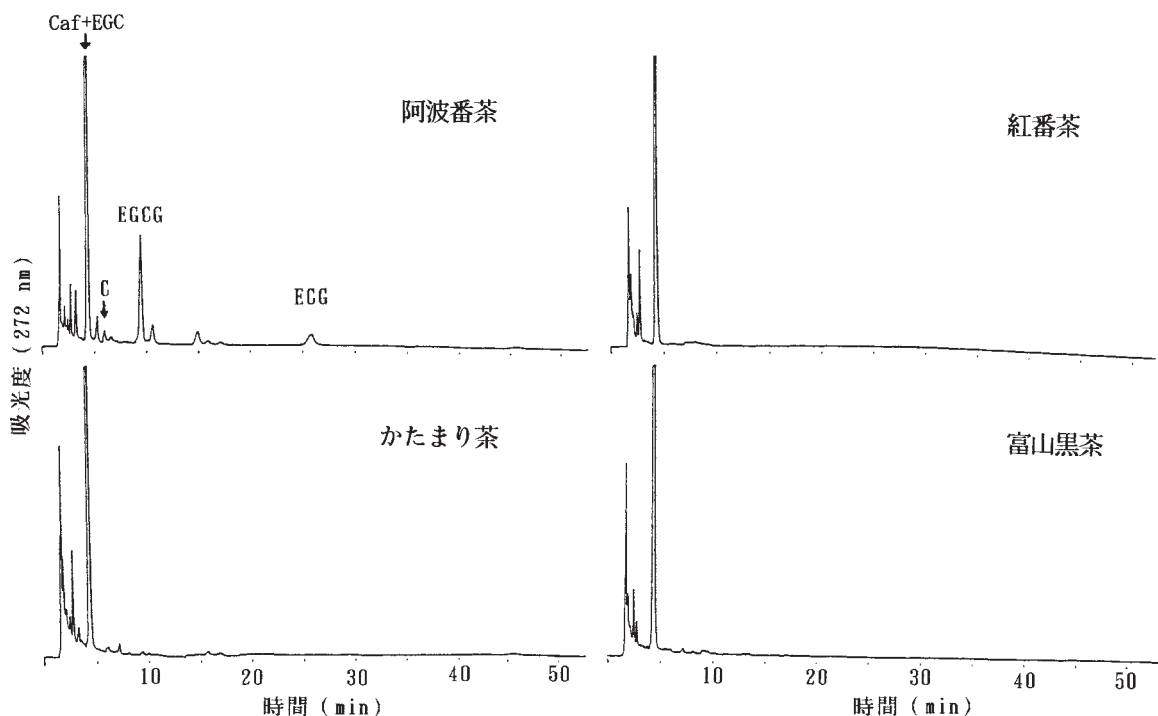


図4 日本の各種の後発酵茶のHPLCパターン

表4 日本の4種類の後発酵茶（阿波番茶，かたまり茶，紅番茶，富山黒茶）に含まれるカフェイン，カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム，成分名，含量（％），含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比，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

リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名（—：不明成分）		—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量（％）	阿波番茶（500円／100g）	5.6	2.9	2.8	56.6	1.4	1.2	0.3	10.5	2.0	2.0	2.3	0.0	0.0	0.2
	かたまり茶（400円／100g）	9.5	3.1	5.0	62.5	0.8	0.0	0.3	0.6	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	紅番茶（450円／100g）	9.6	2.4	6.3	68.4	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	富山黒茶（240円／100g）	6.1	2.7	1.7	76.1	0.6	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
古都煎茶比	阿波番茶	0.4	0.2	1.6	0.5	0.7	0.2	0.0	0.2	0.4	1.4	0.2	0.0	0.0	0.0
	かたまり茶	0.8	0.2	3.0	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
	紅番茶	0.5	0.1	2.3	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	富山黒茶	0.5	0.2	1.1	0.7	0.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
EGCG／ Caf + EGC	阿波番茶	0.19				阿波番茶		0.04				阿波番茶		0.22	
	かたまり茶	0.00	EGCG／			かたまり茶		0.00	EGCG／			かたまり茶		0.00	
	紅番茶	0.00	Caf + EGC			紅番茶		0.00	EGCG			紅番茶		0.00	
	富山黒茶	0.00				富山黒茶		0.00				富山黒茶		0.00	

## 5. スリランカの発酵茶

スリランカの3種類の発酵茶（ディンブラティー、ヌワラエリヤティー、ウバティー）のクロマトグラムを図5に、成分の比較を表5に示す。

2.4分と2.8分の成分，Caf + EGC（4.4分），C（6.0分），10.6分と14.6分の成分，ECG（24.9分）及び45.8分の成分の含量（絶対値）は共通して古都煎茶より同等以上に多くなっていることから，これらは発酵により増加する成分と考えられたが，インドの3種類の紅茶ではこれらの成分の内，Caf + EGC（4.4分），10.6分の成分，ECG（24.9分）及び45.8分の成分は共通して古都煎茶と同等以下に減少していることから，これらの成分含量には品種の違いが影響しているものと考えられた。以上の結果，発酵により共通に増加する成分は2.4分と2.8分の成分とC（6.0分）のみであった。

なお，スリランカの3種類の紅茶はECGの含量（絶対値）が古都煎茶の1.7～2.3倍で，他のすべての茶より多いのが特徴であり，インドの紅茶の0.6～1.0倍と比べても大きい点の特徴である。この理由としては，品種の違いが大きいのではないかと考えられ，この特徴によってスリランカ産とインド産の紅茶の判別ができる可能性が示唆された。前報<sup>5)</sup>で，スリランカ産のディンブラティーとウバティーの320～400nmにおける紫外可視吸収スペクトルが類似しており，インド産のダージリンティーやアッ

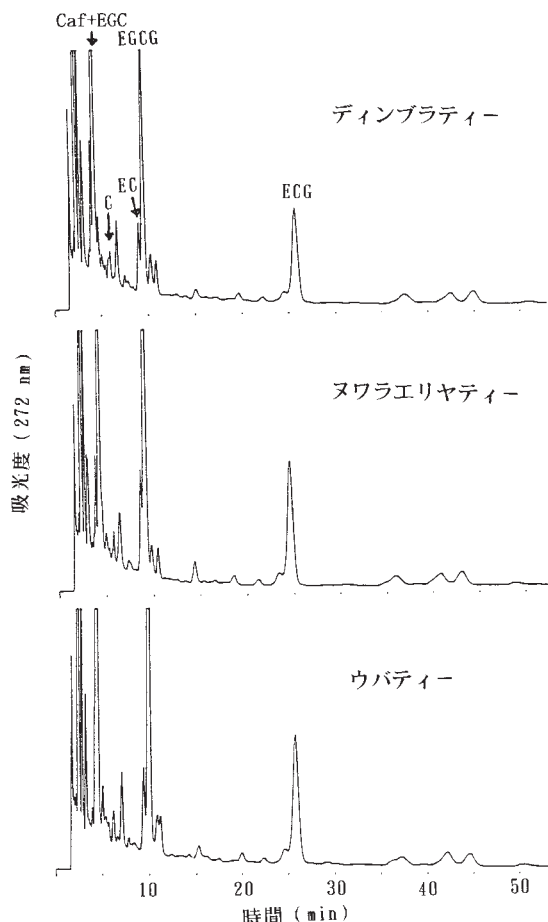


図5 スリランカの各種の紅茶のHPLCパターン

表5 スリランカの3種類の発酵茶（ディンブラティー，ヌワラエリヤティー，ウバティー）に含まれるカフェイン，カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム，成分名，含量（％），含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比，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

リテンションタイム (min)	1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (—：不明成分)	—	—	—	Caf + EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
ディンブラティー (420円/100g)	2.8	5.7	5.3	33.3	0.8	0.5	2.1	8.1	1.6	0.5	6.2	0.0	1.3	1.5
ヌワラエリヤティー (520円/100g)	2.4	5.4	4.2	30.8	1.3	3.2	2.9	13.7	1.3	1.2	7.2	0.0	1.3	1.4
ウバティー (630円/100g)	2.7	5.5	4.6	31.9	0.9	1.5	2.4	14.0	1.5	1.0	6.9	0.1	1.0	1.1
古都煎茶比														
ディンブラティー	0.8	1.7	11.6	1.0	1.6	0.3	0.6	0.6	1.2	1.3	1.7	0.0	1.0	1.1
ヌワラエリヤティー	0.8	1.8	10.4	1.1	2.8	2.2	1.0	1.1	1.1	3.4	2.2	0.0	1.1	1.2
ウバティー	0.9	2.0	12.5	1.2	2.2	1.2	0.9	1.2	1.4	3.0	2.3	0.1	0.9	1.1
EGCG/Caf + EGC														
ディンブラティー	0.24	ディンブラティー				0.19	ディンブラティー				0.77			
ヌワラエリヤティー	0.44	ヌワラエリヤティー				0.23	ヌワラエリヤティー				0.53			
ウバティー	0.44	ウバティー				0.22	ウバティー				0.49			

サムティーとは違いがあることを報告したが、今回の結果が関わっている可能性が示唆された。

また、これら3種類の紅茶は多くの成分で含量が類似していたが、これはこれらの産地が地理的に近く、また、いずれも高地で栽培されているという類似性があるためかと考えられた。

なお、デインプラティーは製造法の違いのためか、EGCG (9.3分) の含量が他の2種類の半量程度と少ない点が特徴で、EGCG/Caf+EGCも最も小さい値になっていた。一方、他の2種類の違いは小さく、ウバティーは2.4分と2.8分の成分、Caf+EGC、EGCG及びECGの古都煎茶比がヌワラエリヤティーより少し大きく、ECG/Caf+EGC及びECG/EGCGについてはヌワラエリヤティーの方が少し大きい点にこれらの紅茶のわずかな違いが見られた。

6. インドの発酵茶

インドの3種類の発酵茶（ダージリンティー、アッサムティー、ニルギリティー）のクロマトグラムを図6に、成分の比較を表6に示す。

2.4分と2.8分の成分及びC (6.0分) の含量（絶対値）は共通して古都煎茶より多く、Caf+EGC (4.4分)、EC (8.9分)、EGCG (9.3分)、10.6分の成分、ECG (24.9分)、30.8分、36.6分、45.8分の成分は共通して同等以上に少なかった。スリランカの紅茶と比べると、Caf+EGC (4.4分)、EC (8.9分)、EGCG (9.3

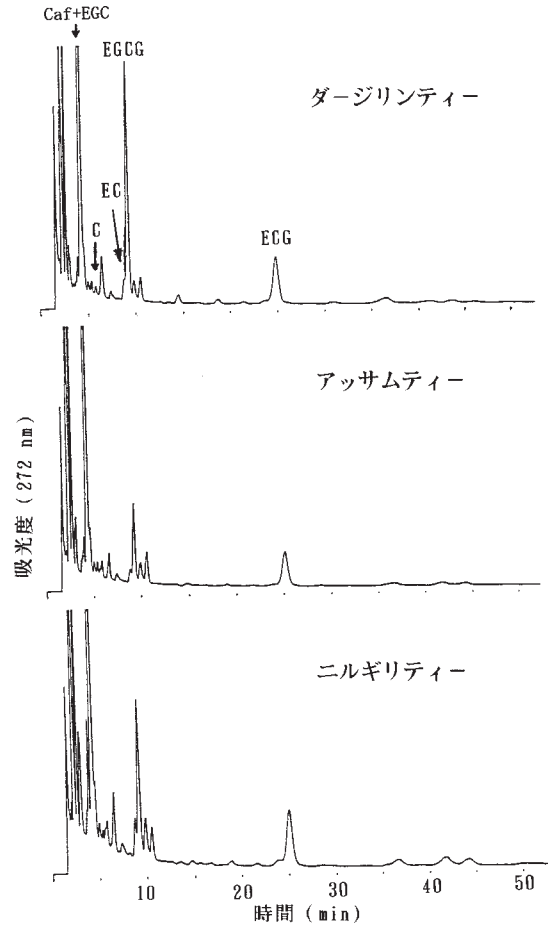


図6 インドの各種の紅茶のHPLCパターン

表6 インドの3種類の発酵茶（ダージリンティー、アッサムティー、ニルギリティー）に含まれるカフェイン、カテキン類及び示標となる成分のリテンションタイム、成分名、含量（%）、含量（絶対量）の古都煎茶の含量（絶対量）に対する比、EGCGとECG各含量（%）のCafとEGCの合計含量（%）に対する比及びEGCGの含量（%）のEGCGの含量（%）に対する比

リテンションタイム (min)		1.8	2.4	2.8	4.4	6.0	6.6	8.9	9.3	10.6	14.6	24.9	30.8	36.6	45.8
成分名 (—: 不明成分)		—	—	—	Caf+EGC	C	—	EC	EGCG	—	—	ECG	—	—	—
含量 (%)	ダージリンティー (730円/100g)	5.4	5.9	6.5	43.0	1.1	2.9	1.1	9.8	1.5	0.8	4.6	0.2	0.0	0.2
	アッサムティー (660円/100g)	4.7	6.5	8.9	41.9	1.7	2.2	0.9	3.9	1.7	0.2	3.9	0.0	0.6	0.0
	ニルギリティー (530円/100g)	4.3	6.2	6.3	35.4	1.5	3.5	1.7	5.7	1.5	0.2	4.7	0.0	0.9	0.7
古都煎茶比	ダージリンティー	1.0	1.2	9.8	0.9	1.5	1.2	0.2	0.5	0.8	1.3	0.9	0.1	0.0	0.1
	アッサムティー	0.8	1.1	11.4	0.8	1.9	0.8	0.2	0.2	0.8	0.3	0.6	0.0	0.3	0.0
	ニルギリティー	1.0	1.5	11.2	0.9	2.3	1.8	0.4	0.3	0.9	0.5	1.0	0.0	0.5	0.4
EGCG/Caf+EGC	ダージリンティー	0.23	ダージリンティー				0.11	ダージリンティー				0.47			
	アッサムティー	0.09	アッサムティー				0.09	アッサムティー				1.00			
	ニルギリティー	0.16	ニルギリティー				0.13	ニルギリティー				0.82			

分), 10.6分と14.6分の成分, ECG (24.9分), 36.6分と45.8分の成分は共通してスリランカの紅茶より同等以上に少なく, この点で, スリランカの紅茶とは判別された。特に, ECG (24.9分) のピークはスリランカの紅茶より目立って小さく, この点で, 容易に判別できるものと考えられた。また, これらいくつかの成分がスリランカのものより少ないという違いが, 前報<sup>5)</sup>での320~400nmにおいて, インドの紅茶(ダージリンティー, アッサムティー)がスリランカの紅茶(ディンプラティー, ウバティー)のような吸収の肩を示さなかった理由である可能性が示唆された。

また, 3種類の紅茶の中では, EGCGの古都煎茶比はダージリンティーが最も大きく, 次いで, ニルギリティー, アッサムティーの順である。ECGについてはニルギリティーが最も大きく, 次いで, ダージリンティー, アッサムティーの順である。このように, アッサムティーはEGCGとECGが両方とも最も少ない紅茶であり, また, EGCG/Caf+EGC, ECG/Caf+EGCはいずれも0.09と最も小さいことが示された。以上の結果, これらの特徴からインドの3種類の紅茶を判別することは可能であると考えられた。

## 要約

各種の茶浸出液に含まれる, カフェインやカテキン類を主とする成分を, 高速液体クロマトグラフィーにより調べ, 浸出液の紫外可視吸収スペクトルに寄与していると思われる成分の組成と量比を明らかにすることができた。また, 得られたクロマトグラムのパターンを分析することにより, 茶種の判別をある程度まで行うことができた。

## 文献

- 1) 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.
- 2) 寺田志保子, 前田有美恵, 増井俊夫, 鈴木裕介, 伊奈和夫, 1987, 各種茶(緑茶, 半発酵茶, 紅茶)浸出液およびティードリンクス中のカフェイン, カテキン組成, 日本食品工業学会誌, 34, 20-27.
- 3) 将積祝子, 松本貴志子, 高木節子, 田中映子, 1988, 高速液体クロマトグラフィーによる黒茶類のカテキンとカフェイン量, 名古屋女子文化短期大学研究紀要, 14, 19-23.
- 4) 堀江秀樹, 2003, 茶の品質評価のための新規分析法の開発, 野菜茶業研究所研究報告, 2, 23-70.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 西條了康, 武田善行, 1999, HPLCによる各種緑茶に含まれるカテキン類の分析, 日本食品科学工学会誌, 46, 138-147.
- 8) <http://www.ujien.jp/lecture/kind/gyokuro-sencha> (2015.9.8)
- 9) <http://www.sharp.co.jp/ocha/ochahakase/lesson4.html> (2015.10.1)
- 10) 川上美智子, 小林彰夫, 山西貞, 1987, 漬物茶 碁石茶と阿波晩茶の香気特性, 日本農芸化学会誌, 61, 345-352.
- 11) 加藤みゆき, 田村朝子, 水落由美子, 大森正司, 難波敦子, 宮川金二郎, 1993, 阿波番茶製造工程における風味成分の変化とその特徴, 日本家政学会誌, 44, 561-565.

## Summary

The components mainly caffeine and catechins of percolated liquid of various teas were investigated by using high performance liquid chromatography. The composition and the quantity ratio of the components which seem to contribute to the ultraviolet and visible absorption spectra of percolated liquid were clarified, and also, the discrimination of the kinds of teas was carried out to a certain extent by analysis of the patterns of the obtained chromatograms.