



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

ジャスミン茶および烏龍茶の香気前駆体の化学的研究

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-02-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 文, 齊鶴 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12099/2377 |

| | |
|------------|---|
| 氏名（国籍） | 文 齊 鶴 （大韓民国） |
| 学位の種類 | 博士（農学） |
| 学位記番号 | 農博甲第36号 |
| 学位授与年月日 | 平成7年3月14日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科及び専攻 | 連合農学研究科 生物資源科学専攻 |
| 研究指導を受けた大学 | 静岡大学 |
| 学位論文題目 | ジャスミン茶および烏龍茶の香気前駆体の化学的研究 |
| 審査委員 | 主査 静岡大学教授 伊奈和夫 副査 静岡大学助教授 渡邊修治 副査 信州大学教授 柴田久夫 副査 岐阜大学教授 加藤宏治 副査 静岡大学教授 坂田完三 |

論文の内容の要旨

中国茶には、特定の花を着香の目的で混入した花茶と呼ばれる茶があるが、その約85%がマツリカ (*Jasminum sambac* Ait.) を加えたもので、一般的に中国で花茶といえはジャスミン茶を意味するほどよく知られている。そのジャスミン茶の香気はジャスミンの花に由来する香が重要な役割を果たしている。そこで、マツリカのつぼみに存在する香気成分前駆体を明らかにするために、マツリカとジャスミン茶のいずれでも重要な香気成分である linalool, benzyl alcohol および 2-phenylethanol に着目し、マツリカの開花直前のつぼみからこれらの香気前駆体の精製・単離および構造決定を試みた。

さらに、各種茶の中でも特に香気その品質に一番大きな影響を与える烏龍茶を対象に香気生成機構を明らかにすることを試みた。烏龍茶の香気成分は、アルコール系香気成分がほとんどを占める。その中の geraniol, (S)-linalool, benzyl alcohol および 2-phenylethanol の香気前駆体はそれぞれ 6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranosides と

して存在していることが本研究室で明らかにされている。しかし、その他の linalool oxide 類、methyl salicylate および (Z)-3-hexenol 等の主要なアルコール系香気前駆体は明らかでない。そこで、本研究では、烏龍茶の重要なこれらアルコール系香気成分の前駆体を明らかにし、さらに、これらのアルコール系香気前駆体の茶葉における葉位別分布、および香気前駆体の加水分解酵素活性の違いについて調べ、烏龍茶におけるアルコール系香気生成機構を明らかにすることを試みた。

本研究では、アルコール系香気前駆体を簡便かつ再現性良く検出・確認しうる粗酵素試験法を確立し、これを利用して上記香気前駆体の精製・単離を試みた。

香気前駆体の抽出・分離を行うため、マツリカ (*Jasminum sambac* Ait.) の開花直前のつぼみの MeOH 抽出液、および烏龍茶の茶葉 (*Camellia sinensis* var. *sinensis* cv *Maoxie*) の熱水抽出液をそれぞれ活性炭カラムクロマトグラフィー (H₂O-MeOH), Amberlite XAD-2 カラムクロマトグラフィー (H₂O-MeOH), Polyclar AT (H₂O) 処理、Sephadex LH-20 カラムクロマトグラフィー (50% MeOH), ODS カラムクロマトグラフィー (40~100% MeOH), HPLC (ODS, H₂O-MeCN, H₂O-MeOH) 等により精製し、最終的にマツリカのつぼみからは、(S)-linalyl β-D-glucopyranoside (1, 2.5 mg) と新規物質である (S)-linalyl 6'-O-malonyl β-D-glucopyranoside (2, 3.1 mg) を分離同定した。これらの中で、malonyl 基は容易に加水分解されることから、マツリカの中の linalool の香気前駆体は 2 と考えた。また、芳香族アルコールである benzyl alcohol の香気前駆体として 6-O-β-D-xylopyranosyl-β-D-glucopyranoside (β-primeveroside; 3, 3 mg), 2-phenylethanol の香気前駆体として β-primeveroside (4, 2 mg) および rutinoid (5, 3 mg) をそれぞれ単離・同定した。

烏龍茶からは linalool oxides I・II および methyl salicylate の香気前駆体、さらに 8-hydroxygeraniol の配糖体がいずれも β-primeveroside と結合した新規配糖体であることを明らかにした。しかし、(Z)-3-hexenol の香気前駆体は、ヤブキタ種と同様の β-glucoside であり、linalool oxide IV は apiose を含む 2 糖: 6-O-β-D-apiofuranosyl-β-D-glucopyranose と結合した新規配糖体であることを明らかにした。

さらに、これらのアルコール系香気前駆体の茶葉における葉位別分布、および香気前駆体の加水分解酵素活性の違いについて調べ、烏龍茶におけるアルコール系香気生

成機構を明らかにすることを試みた。烏龍茶用の茶生葉の入手が日本では困難なため、予備検討としてヤブキタ種を原料とした。新鮮葉を一芯一葉、二葉、三葉、四葉、茎、および古葉に分け、それぞれの粗酵素および香気前駆体を調製し、上記の粗酵素試験法を用い検討した。Glycosidase 活性は、一芯一葉、二葉の若い葉および茎で高く、三葉、四葉の成熟した葉では低いことが明らかになった。他方、香気前駆体の量は、一芯一葉、二葉のような若い葉に多く、茎ではその量は最も少なかった。製茶では一から三葉が用いられていることは香気生成の面からも極めて妥当なものであることが明らかとなった。

以上述べたように、マツリカの花および烏龍茶のアルコール系香気前駆体は、これまでに花や茶の香気前駆体として報告されたものとは異なっており、単なる glucosidase による加水分解で生成されるだけではなく、glycosidase あるいは他の酵素の関与により遊離され発現されることが示唆された。しかし、同一植物体内でも aglycon の違いにより糖部分が異なったり、同一 aglycon でも植物によって異なる前駆体として存在していること等から、今後これらの香気生成に関わる酵素系に大変興味を持たれる。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、ジャスミン茶の着香に用いられるマツリカとジャスミン茶および烏龍茶の香気成分である各種アルコール系香気成分の生成機構を明らかにするため行われたものである。

香気前駆体の抽出・分離を行うため、マツリカ (*Jasminum sambac* Ait.) の開花直前のつぼみの MeOH 抽出液、および烏龍茶の茶葉 (*Camellia sinensis* var. *sinensis* cv Maoxie) の熱水抽出液をそれぞれ各種カラムクロマトグラフィーおよび HPLC により精製し、最終的にマツリカのつぼみからは、(S)-linalyl β -D-glucopyranoside (1, 2.5 mg) と新規物質である (S)-linalyl 6'-O-malonyl β -D-glucopyranoside (2, 3.1 mg) を分離同定した。これらの中で、Malonyl 基は容易に加水分解されることから、マツリカの中の linalool の香気前駆体は 2 と考えた。また、芳香族アルコールである benzyl alcohol の香気前駆体として 6-O β -D-xylopyrano-

syl- β -D-glucopyranoside (β -primeveroside; 3, 3 mg), 2-phenylethanol の香気前駆体として β -primeveroside (4, 2 mg) および rutinoid (5, 3 mg) をそれぞれ単離・同定した。

烏龍茶からは linalool oxides I・II および methyl salicylate の香気前駆体、さらに 8-hydroxygeraniol の配糖体がいずれも β -primeveroside と結合した新規配糖体であることを明らかにした。しかし、(Z)-3-hexenol の香気前駆体は、ヤブキタ種と同様の β -glucoside であり、linalool oxide IV は apiose を含む 2 糖: 6-O- β -D-apiofuranosyl- β -D-glucopyranose と結合した新規配糖体であることを明らかにした。

また、ヤブキタ種におけるアルコール系香気前駆体の葉位別分布と酵素活性の違いを上記の粗酵素試験法を用い検討した。Glycosidase 活性は、一芯一葉、二葉の若い葉および茎で高く、三葉、四葉の成熟した葉では低いことが明らかになった。他方、香気前駆体の量は、一芯一葉、二葉のような若い葉に多く、茎ではその量は最も少なかった。製茶では一から三葉が用いられていることは香気生成の面からも極めて妥当なものであることが明らかとなった。

以上述べたように、マツリカの花および烏龍茶のアルコール系香気前駆体は、これまでに花や茶の香気前駆体として報告されているものとは異なり、単なる glucosidase による加水分解で生成されるのみではなく、glycosidase あるいは他の酵素の関与により配糖体から遊離され発現されることが示唆され、今後これらの香気生成に関わる酵素系に興味を持たれる。

このようにマツリカとジャスミン茶および烏龍茶の各種アルコール系香気成分の生成機構が明らかにされたものであり、これらの結果は、香気生成に対する有機化学・生化学的分野に大きく貢献するものである。

以上の要旨は審査員全員から提出された審査結果をもとに記されたものであり、本論文は学位論文として適切なものであるとの審査員全員の判定であった。