

## ヤマトトウキ葉茶の加工工程での含有成分の変動

立本 行江<sup>\*1)</sup>, 西原 正和<sup>\*2)</sup>

### Analysis of constituents in processing *Angelica acutiloba* leaf teas

TATSUMOTO Yukie <sup>\*1)</sup>, NISHIHARA Masakazu<sup>\*2)</sup>

奈良県産のヤマトトウキ葉加工品による健康生活への寄与のため、その活用品目として多いヤマトトウキ葉のお茶加工工程での、機能性成分（ケルセチン、ルテイン、β-カロテン、ビタミンE（α-トコフェロール）、遊離アミノ酸）、精油成分のフタライド類、フロクマリン類、味覚センサーによる味覚、香气成分を測定し、その変動を確認した。フロクマリン類は光毒性を持つため、加工によるストレスの含有量影響を確認したところ、刻み、消毒、熱加工による含有量の大きな増加が認められないことが判明した。また機能性成分量の調査結果から、血流だけでなく抗酸化作用、認知症などの予防に寄与できる素材としての可能性が示された。

#### 1. 緒言

ヤマトトウキ *Angelica acutiloba* Kitagawa は、セリ科シシウド属の多年草で、根を乾燥させて得られる生薬の当帰は当帰芍薬散等の漢方薬に配合され、女性や虚弱体質に対する補血、滋養、鎮静薬として用いられている。

奈良県では17世紀より品質の良いヤマトトウキが栽培されており<sup>1)</sup>、2012年にヤマトトウキ葉の食用が可能となつてから<sup>2)</sup>、葉を使用した様々な商品開発が進み、特にヤマトトウキ葉茶は、多くの品目が販売され飲用されている。

ヤマトトウキの成分に、精油成分で特徴的な香りをもち血流改善に寄与するといわれるフタライド類のリグスチリドがある<sup>3,4)</sup>。一方、フロクマリン類のプロラレン、キサントキシン、ベルガプテンは植物自身の病原抵抗性に重要な役割を果たすヤマトトウキのファイトアレキシンで、光過敏症を有することが知られている<sup>5)</sup>。

これまで、製品のヤマトトウキ葉茶及びお茶浸出液のフタライド類やフロクマリン類の含有量の報告はあるが<sup>6)</sup>、ヤマトトウキ葉の収穫から加工工程の影響による葉の含有成分の分析評価はされていない。

ヤマトトウキ葉茶の継続的な飲用により冷え症改善作用の報告があることから<sup>7)</sup>、ヤマトトウキ葉茶の安心で有用な摂取を進めるために、今回、加工工程の影響によるヤマトトウキ葉のフタライド類、フロクマリン類と、含有する機能性成分等の変動を測定した結果を報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料

試料は奈良県吉野町で栽培され、2022年10月に収穫したヤマトトウキ葉を、U社で茶加工を行い、各工程後の葉を採取し試料とした。茶加工工程を図1に示す。各工程における葉の状態は図2のとおり。

工程は、①収穫後加工場へ直ちに搬入し、10℃で24時間保管、②飼料用カッター（新講和産業（株）コーワ S1620）で3~5cm程度に切断刻み、③刻み後10℃で24時間保管、④6%次亜塩素酸ナトリウム水溶液で15分間消毒、⑤消毒後の水洗浄、⑥乾燥機（菌興椎茸（協）簡熱循環椎茸乾燥機 菌興式 C-60型）で20℃8時間→40℃3時間→60℃10時間→80℃30分乾燥、⑦焙煎機（KAKACOO コーヒーロースターコーヒー焙煎機小型業務用家庭用焙煎器透明直火式 110V）で100℃60分焙煎とした。

検体は、-20℃で凍結後、凍結真空乾燥機（日本真空技術（株）製 DF2-01H型および東京理化学器械（株）製 EYELAFDU-2100）で乾燥（真空度0.1Torr以下、加熱温度25℃）後、粉砕器（輸入発売元（株）東京ユニコム T-429）で粉砕し、500μmのふるいを通過したものを検体（試料）とした。検体（試料）は測定まで-20℃で保管した。

また、⑥乾燥葉および⑦焙煎葉に200mLの沸騰したお湯で3分間浸出させたものをヤマトトウキ葉茶浸出液として用いた。茶の量は各1g、3g、6gとし、葉茶と粉末にした粉茶の各3つの浸出液試料を作成した。

\*1) バイオ・食品グループ \*2) 奈良県薬事研究センター

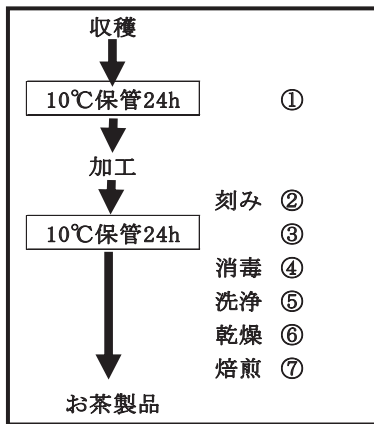


図1 ヤマトトウキ葉茶製造工程



図2 ヤマトトウキ葉茶加工状態

## 2.2 分析方法

### 2.2.1 カロテノイド (ルテイン, β-カロテン)

分析条件を表1に示す。

試料約0.2gを取り、30g/Lピロガロールエタノール溶液(溶媒1)15mLおよび硫酸ナトリウム10gを加え攪拌し、5分間回転抽出後、遠心分離(10,000rpm×5min)し、上澄み液を回収した。さらに、溶媒1を15mL加えて、上記と同様2回繰り返した。抽出液を溶媒1で50mLに定容後、10mLを採取し、60%水酸化カリウム溶液1mLを加え、5分おきに攪拌しながら70°Cで30分間加熱した。室温まで水冷却後、1%塩化ナトリウム溶液20mL、2-プロパノール5mLおよびn-ヘキサン-酢酸エチル(9:1)混液(溶媒2)12mLを加え攪拌後、静置し上澄み液を回収した。さらに、沈殿物に溶媒2を12mL加えて上記と同様に攪拌、抽出し上澄み液を回収する操作を2回繰り返した。回収液をロータリーエバポレーターで乾固後、エタノール1mLを加え溶解し回収した。この操作を3回実施後、エタノールで5mLに定容し、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、分析試料とした。

標準品には富士フィルム和光純薬(株)製β-カロテン、フナコシ社製ルテイン(純度:98%)を用いた。

表1 ルテイン, β-カロテン分析条件

装置	株式会社島津製作所製 LC-MS2010EV
カラム	YMC-Pack C18, 粒子径5μm 内径4.6mm×長さ150mm
検出器	UV455nm
移動相	4%クロロホルム含有メタノール (50μg/mLパルミチン酸アスコルビル含有)
カラム温度	40°C
注入量	10μL
流速	1.0mL/min

### 2.2.2 ビタミンE (α-トコフェロール)

分析条件を表2に示す。

試料約1gを取り、エタノール(99.5)を20mL添加し30分間超音波振とう後、遠心分離(10,000rpm×10min)し、上層をナスフラスコへ分取し、この操作を2回繰り返した。減圧蒸留後、残留物をエタノール1mLで溶解した。この液を孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し分析試料とした。

標準品には富士フィルム和光純薬(株)製ビタミンE定量標準試薬を用いた。

表2 α-トコフェロール分析条件

装置	Waters社製(LC)ACQUITY UPLC™
カラム	SUPELCOSIL-ABZ+PLUS, 粒子径5μm 内径4.6mm×長さ150mm
検出器	UV 285nm
移動相	メタノール/水(46:4)
カラム温度	35°C
注入量	20μL
流速	0.8mL/min

### 2.2.3 ケルセチン

分析条件を表3に示す。奈良県薬事研究センターで分析を実施した。

試料約0.2 gを取り、エタノール(99.5)／水／塩酸混液(50:20:8) 15 mLを正確に加え、5分間超音波処理した後、90℃の水浴中で時々振り混ぜながら1時間加温した。冷後、遠心分離し、孔径0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を試料溶液とした。別に、ケルセチン水和物約20 mgを取り、80%メタノール溶液に溶かし、正確に100 mLとしたものを分析試料とした。

標準品には東京化成工業(株)製ケルセチン(純度96%)を用いた。

表3 ケルセチン分析条件

装置	HITACHI製 Chromaster
カラム	Inertsil ODS-3, 粒子径5 μm内径4.6 mm×長さ150 mm
検出器	UV 254 nm
移動相	メタノール/THF/20mMリン酸緩衝液(pH3.0)混液(30:20:50)
カラム温度	40℃
注入量	10 μL
流速	1.0 mL/min

### 2.2.4 フタライド類, フロクマリン類

分析条件を表4に示す。

試料約0.1 gを取り、LC-MS用メタノール:超純水=(4:1)を10 mL加え、10分おきにボルテックスミキサーで攪拌しながら超音波振とうを30分間行った。その後遠心分離(3000 rpm×10 min)し、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、分析試料とした。ヤマトトウキ葉茶浸出液は、浸出液を孔径0.45 μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、分析試料とした。

標準品はLigustilide(富士フィルム和光純薬(株)製100 μg/mLメタノール溶液500 μLアンプル入り)、Butylidenephthalide(シグマ・アルドリッチ製)、Psoralen、Xanthotoxin、Bergapten(東京化成工業(株)製)を用いた。

表4 フタライド類, フロクマリン類分析条件

装置	株式会社島津製作所製 LC-MS2010EV
カラム	Inertsil ODS-3, 粒子径3 μm内径2.1 mm×長さ150 mm
検出器	UV 300nm
移動相	A:0.1%ギ酸入りアセトニトリル B:0.1%ギ酸入り超純水
グラジエント条件	0-10min(A:B=40:60)→10-40min(A:B=50:50) 45分分析
カラム温度	40℃
注入量	1 μL
流速	0.25 mL/min

### 2.2.5 遊離アミノ酸

分析条件を表5、分析可能な遊離アミノ酸数を表6に示す。(本分析法による分析可能な遊離アミノ酸数は38種類である。)

試料約0.1 gにLC-MS用メタノール:超純水=(4:1)を10 mL加え10分おきにボルテックスミキサーで攪拌しながら超音波振とう30分間行い、その後遠心分離(3,000 rpm×10 min)し、上澄み液を孔径0.45 μmメンブランフィルターを用いてろ過したものを試料とした。

試料前処理として、Mixtube(1.4 mL 島津サイエンス)にアセトニトリル50 μL、試料25 μL、内部標準混合溶液としてAPDS TAG®ワコー用遊離アミノ酸内部標準混合液No.1:No.2=6.5:0.5を25 μL入れ攪拌し、試料溶液とした。

試料溶液10 μLに、APDS TAG®ワコー用ほう酸緩衝液185 μL、反応試薬遊離アミノ酸分析試薬(LC-MS用)APDS TAG®12 mg/mLアセトニトリル溶液5 μLを加えて、60で5分間、誘導体化反応を行い、4 μLをLC-MSに注入した。

標準混合溶液として遊離アミノ酸混合標準液B型、遊離アミノ酸混合標準液AN-II型、システイン酸、グルタミン、アスパラギン、トリプトファン、テアニン(すべて、富士フィルム和光純薬(株)製)を混合し500 ppmに用時調製し、これを100 ppm、10 ppmに段階希釈し、検量線とした。

表5 遊離アミノ酸分析条件

機器	株式会社島津製作所製 LC-MS高速アミノ酸分析システム(UF-Amino Station)
カラム	Shim-pack UF-AMINO 2.1 mm×100 mm
移動相A	APDS TAG®ワコー用遊離液
移動相B	アセトニトリル
グラジエント条件	0 min(A:B=98:2)→0.01 min(A:B=94:6)→2 min(A:B=94:6)→6 min(A:B=70:30)→6.1 min(A:B=40:60)→7 min(A:B=40:60)→7.01 min(A:B=98:2)
流量	0.3 mL/min
カラム温度	40℃
注入量	4 μL
イオン化	ESI positive
測定モード	SIM
DL温度	250℃
ネブライザーガス流量	1.5 L/min
ヒートブロック温度	200℃
ドラインガス流量	10 L/min

### 2.2.6 味覚の分析

試料1 gを水100 mLに溶解した水溶液と、乾燥葉、焙煎葉1 gをお湯200 mLで抽出したヤマトトウキ葉茶をサンプルとして用いた。味覚センサー(インテリジェントセンサーテクノロジー株式会社製TS-5000Z)を用いて、原料として搬入されたヤマトトウキ葉試料を基準とし、各工程の水溶液及び、抽出液を測定した。

表 6 分析遊離アミノ酸

化合物名		m/z
1 CysAc	システイン酸	290.1
2 Asp	アスパラギン酸	254.1
3 Glu	グルタミン酸	268.1
4 a-AAA	$\alpha$ -アミノアジピン酸	282.1
5 HyPro	ヒドロキシプロリン	252.1
6 Asn	アスパラギン	253.1
7 Ser	セリン	226.1
8 Gly	グリシン	196.1
9 Gln	グルタミン	267.1
10 Sar	サルコシン	210.1
11 His	ヒスチジン	276.1
12 Tau	タウリン	246.1
13 Thr	スレオニン	240.1
14 Cit	シトルリン	296.1
15 Ala	アラニン	210.1
16 1-MetHis	1-メチルヒスチジン	290.1
17 Car	カルノシン	347.1
18 Arg	アルギニン	295.1
19 GABA	$\gamma$ -アミノ酪酸	224.1
20 3-MetHis	3-メチルヒスチジン	290.1
21 Ans	アンセリン	361.1
22 b-AiBA	3-アミノイソ酪酸	224.1
23 Pro	プロリン	236.1
24 EtOHNH2	エタノールアミン	182.1
25 a-ABA	$\alpha$ -アミノ酪酸	224.1
26 Theanine	テアニン	295.1
27 Cysthi	シスチン	463.1
28 Cys2	シスチジン	481.1
29 Tyr	チロシン	302.1
30 Val	バリン	238.1
31 HyLys	ヒドロキシリジン	403.1
32 Met	メチオニン	270.1
33 Orn	オルニチン	373.1
34 Lys	リジン	387.1
35 Ile	イソロイシン	252.1
36 Leu	ロイシン	252.1
37 Phe	フェニルアラニン	286.1
38 Trp	トリプトファン	325.1

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 カロテノイド (ルテイン, $\beta$ -カロテン)

カロテノイド (ルテイン,  $\beta$ -カロテン) の結果を図3に示す。ルテイン,  $\beta$ -カロテンは抗酸化能を持ち視覚の維持機能を有すると言われる<sup>9)</sup>。

収穫後から刻み洗浄までのルテイン量は9.5~11.6 mg/100 g 乾燥重,  $\beta$ -カロテン量は5.2~6.3 mg/100 g 乾燥重を示し, 含有量の大きな変動は確認されなかった。

熱をかける乾燥工程以降, 含有量は減少し, 乾燥後, ルテイン量は7.2 mg/100 g 乾燥重,  $\beta$ -カロテン量は4.2 mg/100 g 乾燥重となり, 収穫後と比較し70%に減少した。焙煎後, ルテイン量は2.7 mg/100 g 乾燥重,  $\beta$ -カロテン量は2.2 mg/100 g 乾燥重となり, 収穫後の30%程度まで減少し, 熱加工による含有量減少が認められた。

また, 乾燥葉及び焙煎葉1g, 3g, 6g, のお湯浸出液は, ルテインおよび $\beta$ -カロテンは全て定量限界値以下であった。このことより, 脂溶性カロテノイドであるルテインおよび $\beta$ -カロテンは, お茶で経口摂取することは期待できないことが示された。

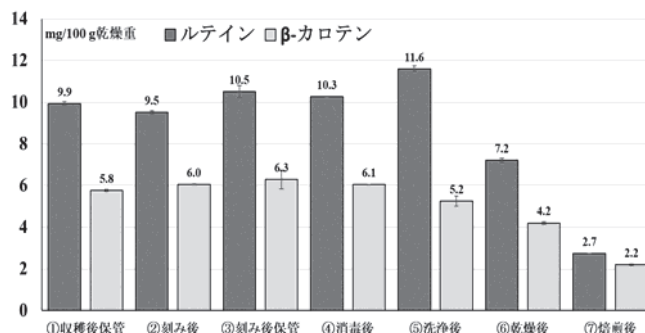


図 3 茶加工工程 ルテイン・ $\beta$ -カロテン含有量

#### 3.2 ビタミンE ( $\alpha$ -トコフェロール)

ビタミンE ( $\alpha$ -トコフェロール) の結果を図4に示す。 $\alpha$ -トコフェロールは抗酸化作用があり, 血流改善, 脂質の過酸化防止や細胞壁及び生体膜の機能維持に関与するビタミンである<sup>10)</sup>。

収穫後の保管で $\alpha$ -トコフェロール量は11.5 mg/100 g 乾燥重であったが, 刻み工程により含有量が増加し, 刻みから洗浄工程までは20.3~24.1 mg/100 g 乾燥重を示し, 工程での含有量の大きな変化はなかった。乾燥後14.6 mg/100 g 乾燥重, 焙煎後は12.6 mg/100 g 乾燥重と洗浄後の60%程度まで減少し, 熱加工による減少が認められた。

また, 乾燥葉及び焙煎葉1g, 3g, 6g, のお湯浸出液では $\alpha$ -トコフェロールは全て検出されなかった。このことより, ヤマトトウキ葉の脂溶性ビタミンの $\alpha$ -トコフェロールはお茶で経口摂取することは期待できないことが判明した。

#### 2.2.7 香気成分

香気成分の定性分析は, 大野ら<sup>8)</sup>の方法を一部改変し行った。すなわち, 各試料1gを匂い袋に精秤し, 窒素で充てんし, 30分後加熱脱着捕集管 (ジーエルサイエンス社 OPTIC 用充填剤 TENAX TA 60/80, 以下TENAXという) に吸着し, ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下, GCMS と記載) を用い, TENAX ガス中の成分について定性分析した。分析条件は表7のとおりとした。得られた Total Ion Chromatogram (以下, TIC と記載) についてリテンションタイム及び MS スペクトルの比較により同定を行った。

表 7 香気成分の定性分析条件

装置	株式会社 島津製作所製 GCMS-QP2010Ultra AOC-5000Plus
カラム	HP-INNOWAX, 60 m $\times$ 0.25 mmID, 0.25 $\mu$ m
カラム流量	Helium, 0.61 mL/min
注入口温度	250°C
注入モード	スプリット (スプリット比 1/5)
注入量	2 mL
昇温条件	35°C (5min) $\rightarrow$ 5°C/min $\rightarrow$ 220°C (5min)
イオン化法	EI
イオン源温	200°C
イオン化電圧	70eV
スキャン質量範囲	50-500 m/z
スキャン速度	1666



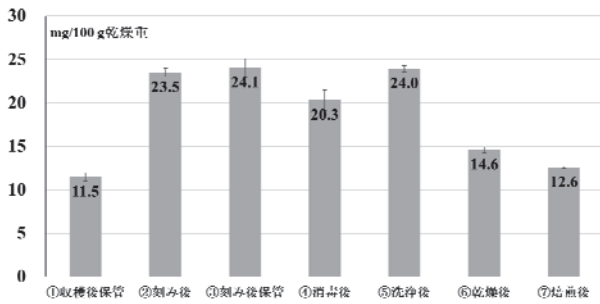


図4 茶加工工程 α-トコフェロール含有量

### 3.3 ケルセチン

ケルセチンの結果を図5に示す。

ケルセチンはフラボノイドのひとつでタマネギやワインに多く含まれ、認知機能や生活習慣病予防の作用を持つと言われている<sup>1)</sup>。

収穫された葉のケルセチン量は1.8 mg/100 g 乾燥重であったが、刻み工程により含有量が増加し、刻みから洗浄工程までは3.4~3.8 mg/100 g 乾燥重を示し、工程での含有量の大きな変化はなかった。乾燥後、2.4 mg/100 g 乾燥重と低下したものの、焙煎後は3.0 mg/100 g 乾燥重と微増した。このことより、ヤマトトウキ葉の乾燥葉、焙煎葉のいずれにおいてもケルセチンを含有することが確認された。

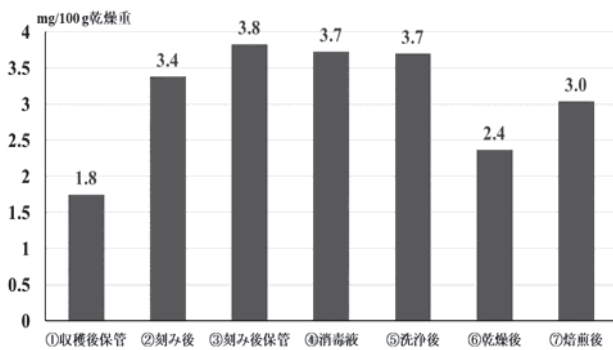


図5 茶加工工程 ケルセチン含有量

### 3.4 フタライド類

フタライド類の測定結果を図6に示す。

測定したフタライド類は、ほぼリグスチリドの定量値となった。図6はリグスチリド及びブチリデンフタライドの合計量として示す。リグスチリドはトウキ葉の特徴的な香りをもたらす精油成分であり、トウキの血流改善に寄与する成分といわれている<sup>3,4)</sup>。

10月のヤマトトウキ葉の収穫後は、フタライド類が849.9 mg/100 g 乾燥重を示し、刻み工程に入ると458.0 mg/100 g 乾燥重と約半分に減少した。それ以降、工程を経るごとに徐々に減少し、乾燥工程ではやや増加し415.4 mg/100 g 乾燥重を示し、焙煎工程では306.6 mg/100 g 乾燥重まで減少した。精油成分は工程を経るごとに減少傾向が確認できた。

リグスチリド及びブチリデンフタライドは茶葉のみだけで

なく、浸出液からも検出されることから、乾燥葉と焙煎葉の、葉茶と粉茶の浸出液のフタライド類を測定した。結果を図7, 8に示す。

乾燥葉の1g 葉茶の浸出液では、フタライド類の含有量が2089.6 μg/100 g となり、これは収穫後保管葉の0.2%、乾燥葉の0.5%の含有量であった。3g 葉茶の浸出液はフタライド類含有量が1214.9 μg/100 g、6g 葉茶の浸出液は826.4 μg/100 g となり、茶葉の量が増えるとフタライド類の含有量が減少した。さらに粉茶葉の浸出液は葉茶より含有量が低い傾向を示した。

焙煎葉の1g 葉茶の浸出液ではフタライド類の含有量が、葉茶で826.6 μg/100 g、粉茶で1115.1 μg/100 g を示し、これは、収穫後保管葉のフタライド類含有量の0.01%、焙煎葉の0.3%の含有量になった。

乾燥葉は焙煎葉の1.4倍フタライド類を含有し、浸出液では乾燥葉は焙煎茶より、葉茶で2.5倍、粉茶で1.8倍含有することが判明した。乾燥葉茶が焙煎茶より、お茶浸出液からのフタライド類を摂取できると考えられる。

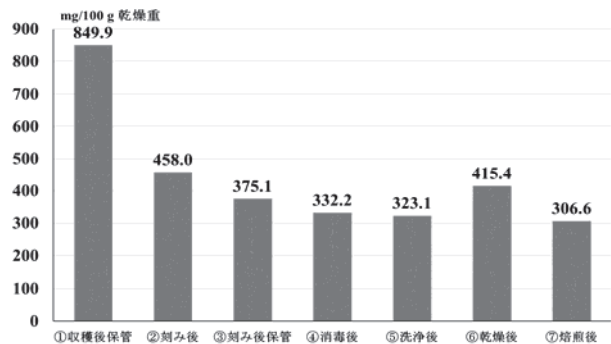


図6 茶加工工程 フタライド類含有量

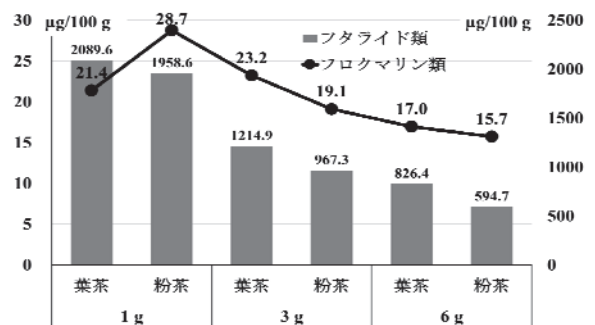


図7 乾燥葉茶浸出液フタライド類、フロクマリン類含有量

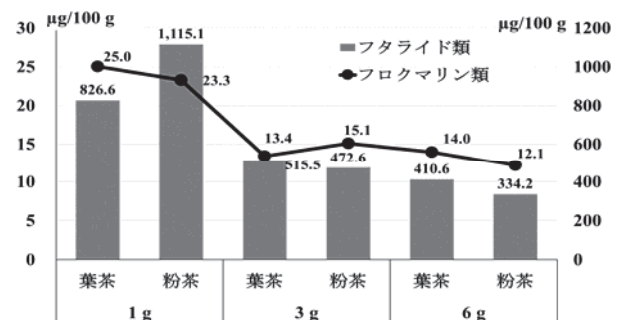


図8 焙煎葉浸出液 フタライド類、フロクマリン類含有量

### 3.5 フロクマリン類

光過敏症を有するフロクマリン類について、加工工程がフロクマリン類を増減させる要因（ストレス）として影響するかを検証し、分析を行った結果を図9に示す。

プソラレン、キサントトキシン、ベルガプテンの合計量のフロクマリン類含有量が、収穫後保管葉で4.0 mg/100 g 乾燥重で、刻み後に5.6 mg/100 g 乾燥重まで増加した。続いて10℃24時間保管で4.7 mg/100 g 乾燥重、次亜塩消毒し、水洗浄で3.3~3.5 mg/100 g 乾燥重と減少した。熱処理を行う乾燥後、焙煎後には2.6~2.8 mg/100 g 乾燥重とさらに減少した。

10月の原料葉のフロクマリン類は、加工工程全般において、キサントトキシンが約80%、ベルガプテンは10~18%を占めて推移変動し、刻み工程を行うと含有量の微増が確認された。また、刻み後、24時間冷蔵保管することで含有量が減少したことから、冷蔵保管はフロクマリン類の増加を抑えたと考えられた。また、加熱工程では、フロクマリン類は減少した。これらのことから今回の茶加工の各工程条件では急激なフロクマリン類の増加は確認されなかった。

乾燥葉と焙煎葉の、葉茶と粉茶の浸出液のフロクマリン類の結果は図7,8より、乾燥葉のフロクマリン類含有量は、1g葉茶の浸出液が21.4 μg/100 g、粉茶の浸出液が28.7 μg/100 gを示し、収穫後保管葉のフロクマリン類含有量の約0.5%、乾燥葉の約0.8%を示した。茶葉の量を増加した3g、6gの葉茶の浸出液のフロクマリン類含有量はさらに減少した。

焙煎葉では、フロクマリン類含有量は、1g葉茶の浸出液が25.0 μg/100 g、粉茶の浸出液が23.3 μg/100 gを示し、収穫後保管葉のフロクマリン類含有量の約0.6%、焙煎葉の約0.9%の含有量であった。

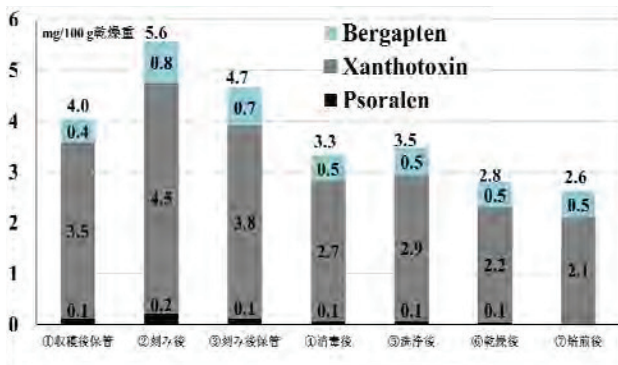


図9 茶加工工程 フロクマリン類含有量

### 3.6 遊離アミノ酸

茶加工工程毎の遊離アミノ酸の結果を表15に示す。

アミノ酸はタンパク質を構成する栄養素であるに加え、機能的成分の働きとしてヘルスケアや、美肌、スポーツ、シニアの健康維持などの領域に期待される物質である。

表15に示すように、ヤマトトウキ葉に、アスパラギン酸(Asp)、グルタミン酸(Glu)、α-アミノアジピン酸(a-AAA)、

ヒドロキシプロリン(HyPro)、アスパラギン(Asn)、セリン(Ser)、グリシン(Gly)、グルタミン(Gln)、サルコシン(Sar)、スレオニン(Thr)、アラニン(Ala)、アルギニン(Arg)、γ-アミノ酪酸(GABA)、プロリン(Pro)、エタノールアミン(EtOHNH<sub>2</sub>)、α-アミノ酪酸(a-ABA)、スレオニン(Tyr)、メチオニン(Met)、バリン(Val)、リジン(Lys)、ロイシン(Leu)、イソロイシン(Ile)、フェニルアラニン(Phe)、トリプトファン(Trp)の24種類の遊離アミノ酸が含有していた。

収穫後保管葉に含有量の多い遊離アミノ酸は、GABA(470.1 mg/100 g 乾燥重)、グルタミン(461.2 mg/100 g 乾燥重)、アスパラギン酸(129.4 mg/100 g 乾燥重)、アラニン(114.8 mg/100 g 乾燥重)であった。

加工工程での遊離アミノ酸の含有量の変動は、刻みを行うと、収穫後保管葉と比較して遊離アミノ酸の含有量は増加傾向を示し、刻み保管後には旨味であるグルタミン酸は11倍に増加した。

次亜塩酸消毒後及び消毒後の洗浄後で、遊離アミノ酸の含有量は減少した。さらに熱加工を経て乾燥葉になると、収穫後保管葉と比較して、甘味に関係するアラニンは3.0倍、皮膚などのコラーゲンに關与するプロリンは2.9倍、グルタミン酸は2.6倍の含有量増加になった。

加工工程を経て乾燥葉茶になると、GABAはやや減少するが、アラニン、プロリン、バリン、アスパラギン、セリンなど、原料葉よりも増加する成分が複数見られた。

このことからヤマトトウキ葉は、お茶の加工工程を経ることで、乾燥葉は遊離アミノ酸含有量が増加することが判明した。ただし、乾燥葉をさらに熱加工した焙煎茶葉は、収穫後保管葉と比較すると、全てのアミノ酸が半量以下に減少した。

乾燥葉、焙煎葉の浸出液の遊離アミノ酸結果を表16に示す。浸出液に含有量が多い遊離アミノ酸は、葉に含まれる遊離アミノ酸と同じであった。

乾燥葉の浸出液には、GABAが3.3 mg/100 g、グルタミンは3.1 mg/100 g、アラニンは3.0 mg/100 g、バリンは1.0 mg/100 g、プロリンは1.0 mg/100 gが検出し、乾燥葉に含まれる量の1%以下であった。

浸出液の遊離アミノ酸含有量は、粉茶では増加するが、茶葉の量を増加しても含有量は減少する傾向になった。

焙煎茶の浸出液には、GABAは0.9 mg/100 g、アラニンは0.8 mg/100 g、アスパラギン酸は0.4 mg/100 g、プロリンは0.4 mg/100 g、グルタミンは0.3 mg/100 gを含有し、乾燥葉の浸出液の遊離アミノ酸含有量と比較して10~80%程度に低くなった。

乾燥葉茶及び焙煎茶浸出液に含有量の多いGABAは興奮状態を押さえ精神を安定させ、リラックス効果や血圧をさげる効果があると言われている<sup>12)</sup>。ヤマトトウキ葉茶からGABAを摂取できると考える。

表 15 茶加工工程 遊離アミノ酸含有量

単位: mg/100 g (n=3)

	アスパラギン酸 Asp	グルタミン酸 Glu	γ-アミノブチリン酸 γ-ABA	ヒドロキシプロリン HyPro	アスパラギン Asn	セリン Ser
① 収穫後保管	129.4	22.1	4	4.4	59.3	91.6
② 刻み	148.4	85.1	16.2	8.1	134.8	216.9
③ 刻み後保管	226.6	243.4	17.3	8.3	184.5	229.5
④ 消毒	155.3	272.6	8.1	5.9	92.8	134.3
⑤ 消毒後洗浄	175.4	376.3	11.5	7.3	127.5	176.6
⑥ 乾燥葉	46.9	58.2	6.6	4.1	112	105.4
⑦ 焙煎葉	18.3	12.2	0	2.2	20.8	18.6

	グリシン Gly	グルタミン Gln	チロシン Tyr	スレオニン Thr	アラニン Ala	アルギニン Arg
① 収穫後保管	11.7	461.2	13.9	41.6	114.8	13.3
② 刻み	11	884.2	21.6	93	182.2	17.9
③ 刻み後保管	8.6	1169.8	24.8	103.7	152.9	18.7
④ 消毒	5.7	598.8	21.1	54.6	129.2	8.8
⑤ 消毒後洗浄	6.7	780.1	24.9	71.1	185.1	12.4
⑥ 乾燥葉	12.2	459.9	20.8	66.6	349.5	14.2
⑦ 焙煎葉	6.1	6.4	11.7	0	60.7	3.9

	γ-アミノ酪酸 GABA	プロリン Pro	ヒスタノールアミン EtOHNH <sub>2</sub>	γ-アミノ酪酸 γ-ABA	チロシン Tyr	バリン Val
① 収穫後保管	470.1	50.2	46.9	0	33	57
② 刻み	574.8	135.5	32.5	4.8	85.8	158
③ 刻み後保管	263.7	153.2	29.3	5.5	96	173.7
④ 消毒	123.3	77.6	12.6	4.3	61.2	97.2
⑤ 消毒後洗浄	151.1	133.8	11.7	4.9	78.3	133.1
⑥ 乾燥葉	392.8	146.8	17.5	5.1	77.6	133.6
⑦ 焙煎葉	57.8	27.6	3.3	0	10.5	16.2

	メチオニン Met	リジン Lys	イソロイシン Ile	ロイシン Leu	フェニルアラニン Phe	トリプトファン Trp
① 収穫後保管	14.8	30.4	35.6	44.2	49.2	24.4
② 刻み	23.3	56.4	96.2	83.6	111	66.6
③ 刻み後保管	29.1	57.8	104.8	89.1	99.2	83.9
④ 消毒	14.8	37.6	58.8	45.1	52.9	49.2
⑤ 消毒後洗浄	20.1	49.4	79.5	65.8	74.2	64.8
⑥ 乾燥葉	19.9	43.7	84.5	83.9	82.7	61.1
⑦ 焙煎葉	6.4	8.8	10.1	6.9	8.6	9.5

3.7 味覚

味覚センサー測定結果を図 10, 11 に示す。

今回、ヤマトトウキ葉の加工工程による味の差を評価した。酸味、苦味雑味、渋味刺激、旨味、塩味は「先味」として口に入ったときに感じる味わいで、旨味コク、渋味、苦味は「後味」として飲み込んだ後にも続く味わいとなる<sup>13)</sup>。

図 10 は収穫後 10℃ 24h 保管後の葉を対照として、工程ごとの差のグラフとした。1 メモリ差があると、人が味の差をはっきりと感ずることができる差となる<sup>13)</sup>。

報告<sup>14)</sup>より、ヤマトトウキ葉は、生育が進む夏に向かい塩味、酸味が強くなることが判明している。その点に注目すると刻み→保管→消毒→消毒後洗浄を経るごとに塩味が急激に減少している。また酸味は、消毒することで減少するが、熱を加える焙煎後では酸味を強く感じる結果となった。加工工程を経ることによりヤマトトウキ葉の特徴的な塩味が和らぐことが判明した。(図 10)

浸出液で比較すると(図 11)、乾燥葉茶は苦味雑味が強いが、酸味、塩味が大きく減少し、先味の渋味刺激も和らいだ。焙煎葉茶は塩味、渋み刺激が和らぎ、原料葉の味覚に近い結果となった。熱工程を経ることで、生葉の持つ酸味、塩味がやわらぎ、加工後も葉の持つ旨味を維持し、摂りやすい茶葉になっていることが判明した。

表 16 乾燥葉、焙煎葉浸出液 遊離アミノ酸含有量

単位: mg/100 g (n=3)

	アスパラギン酸 Asp	グルタミン酸 Glu	γ-アミノ酪酸 γ-ABA	ヒドロキシプロリン HyPro	アスパラギン Asn	セリン Ser	グリシン Gly	グルタミン Gln
乾燥茶	1g 葉茶	0.6	0.6	0.1	0.1	0.9	0.8	0.1
	1g 粉末	0.9	0.9	0.1	0.1	1.6	1.5	0.2
	3g 葉茶	0.6	0.6	0.1	0.03	1.2	1.0	0.1
	3g 粉末	0.7	0.7	0.1	0.04	1.4	1.3	0.1
	6g 葉茶	0.5	0.5	0.1	0.03	1.2	1.0	0.1
	6g 粉末	0.6	0.6	0.1	0.03	1.3	1.2	0.1
焙煎茶	1g 葉茶	0.4	0.2	0.0	0.04	0.3	0.3	0.1
	1g 粉末	0.4	0.3	0.0	0.04	0.5	0.4	0.1
	3g 葉茶	0.3	0.2	0.0	0.02	0.3	0.3	0.1
	3g 粉末	0.3	0.2	0.0	0.02	0.4	0.3	0.1
	6g 葉茶	0.3	0.2	0.0	0.01	0.3	0.3	0.1
	6g 粉末	0.3	0.1	0.0	0.01	0.3	0.2	0.1

	チロシン Tyr	スレオニン Thr	アラニン Ala	アルギニン Arg	γ-アミノ酪酸 GABA	プロリン Pro	ヒスタノールアミン EtOHNH <sub>2</sub>	γ-アミノ酪酸 γ-ABA
乾燥茶	1g 葉茶	0.3	0.6	3.0	0.1	3.3	1.0	0.0
	1g 粉末	0.3	0.9	4.0	0.3	4.8	1.6	0.2
	3g 葉茶	0.2	0.7	3.3	0.3	3.6	1.1	0.1
	3g 粉末	0.2	0.8	3.6	0.3	4.2	1.4	0.2
	6g 葉茶	0.2	0.7	3.2	0.3	3.9	1.2	0.1
	6g 粉末	0.2	0.7	3.3	0.3	4.0	1.3	0.2
焙煎茶	1g 葉茶	0.2	0.2	0.8	0.1	0.9	0.4	0.1
	1g 粉末	0.2	0.2	1.0	0.1	1.1	0.4	0.1
	3g 葉茶	0.1	0.2	0.9	0.1	0.9	0.3	0.04
	3g 粉末	0.1	0.2	0.9	0.1	0.9	0.3	0.04
	6g 葉茶	0.1	0.1	0.8	0.0	0.0	0.3	0.03
	6g 粉末	0.1	0.1	0.7	0.1	0.0	0.3	0.03

	チロシン Tyr	バリン Val	メチオニン Met	リジン Lys	イソロイシン Ile	ロイシン Leu	フェニルアラニン Phe	トリプトファン Trp
乾燥茶	1g 葉茶	0.6	1.0	0.2	0.6	0.7	0.7	0.7
	1g 粉末	0.9	1.5	0.3	0.9	0.9	1.0	1.0
	3g 葉茶	0.7	1.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.8
	3g 粉末	0.7	1.3	0.2	0.8	0.8	0.8	0.8
	6g 葉茶	0.6	1.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7
	6g 粉末	0.7	1.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7
焙煎茶	1g 葉茶	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
	1g 粉末	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
	3g 葉茶	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1
	3g 粉末	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1
	6g 葉茶	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
	6g 粉末	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0

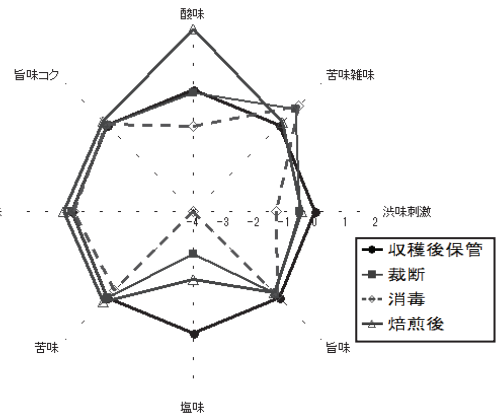


図 10 茶加工工程の味覚

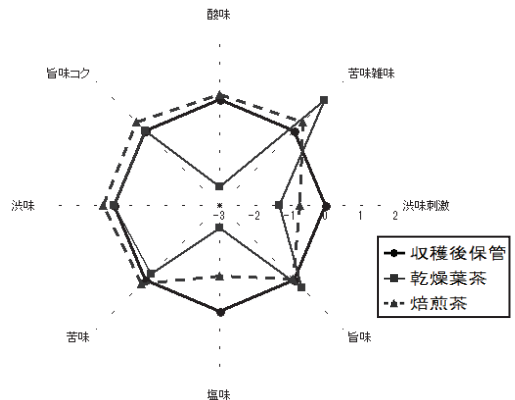


図 11 乾燥葉茶、焙煎葉茶の味覚

### 3.8 香気成分

ヤマトウキ葉茶加工工程毎のクロマトグラムを図12に示す。

各検体に共通なピーク部分を注視すると収穫後、葉に①β-Myrcene, ②D-Limoneneの柑橘香と,③α-Pinene(松精油), ④(+)-4-Carene(テレピン油), ⑤Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)- (クミンやタイムなどの精油)が含まれている。

ヤマトウキ葉の特徴である④(+)-4-Carene(テレピン油), ⑥γ-Terpinene, ⑩Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- (Terpinolene)は,加工工程を通して共通に高いピーク強度を示した。

刻み後保管に①β-Myrcene, ③α-Pineneの強度が高くなり,刻むことにより柑橘香や針葉樹香が強くなることが示された。

更に,次亜塩素酸で消毒,水洗浄することにより全体の香気成分の強度が1/10に減少した。その後乾燥,焙煎でピーク強度は①β-Myrcene, ②D-Limoneneの柑橘香と③α-Pinene(松精油), ⑤Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)- (クミンやタイムなどの精油)が収穫後や刻み後よりもやや強度が強くなり,熱加工を行うことでヤマトウキ葉の香気成分の特徴を維持した茶葉になっていることが示された。

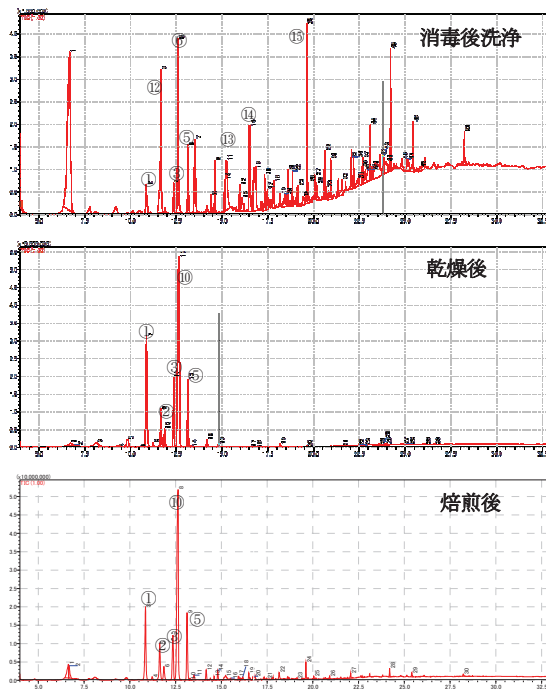


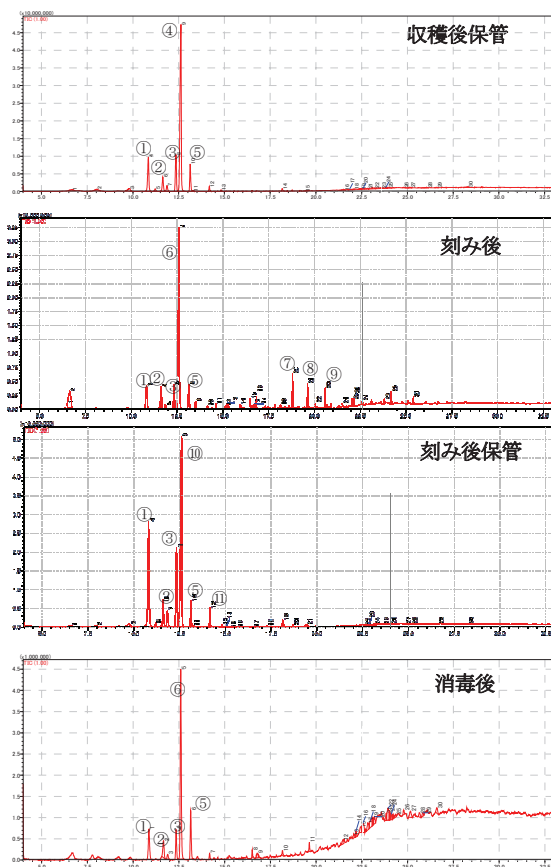
図12 茶加工工程香気成分

- ① β-Myrcene
- ② D-Limonene
- ③ α-Pinene
- ④ (+)-4-Carene
- ⑤ Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-
- ⑥ γ-Terpinene
- ⑦ Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-
- ⑧ Oxime-, methoxy-phenyl-
- ⑨ Cyclononasiloxane, octadecamethyl-
- ⑩ Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)- (Terpinolene)
- ⑪ 6-Butyl-1,4-cycloheptadiene
- ⑫ Cyclopentasiloxane, decamethyl-
- ⑬ Nonanal
- ⑭ 1-Hexanol, 2-ethyl-
- ⑮ Oxime-, methoxy-phenyl-

### 4. 結言

本研究での主な結果は次のとおりである。

- 1) ヤマトウキ葉茶の加工工程で,葉に含有するカロテノイド(ルテイン, β-カロテン)やビタミンE(α-トコフェロール)は,工程による含有量の大きな変化はなかったが,脂溶性ビタミンのため浸出液からの摂取は難しいことが示された。またケルセチンが葉及び加工茶葉に含有されることが判明した。
- 2) 葉に含まれるフタライド類の含有量は,お茶の加工工程を経るごとに徐々に減少した。





- 乾燥葉の浸出液は、乾燥葉の0.5%、焙煎葉の浸出液は焙煎葉の0.3%の含有量で、浸出液からフタライド類の摂取ができることが判明した。
- 3) 葉に含まれるフロクマリン類は、刻むと含有量が微増し、冷蔵保管で増加が抑えられることが示された。また、加熱工程で減少し、今回の茶加工条件では急激なフロクマリン類の増加は確認されなかった。
  - 4) 加工工程での遊離アミノ酸の含有量の変動は、葉を刻むと含有量は増加傾向を示した。加工工程を経て、乾燥茶葉では、GABA、グルタミン、アラニン、プロリン、バリン、アスパラギン、セリン等を含有し原料葉より増加する成分が複数見られた。ただし、焙煎茶葉は、原料葉と比較すると、全てのアミノ酸が半量以下に減少した。浸出液では乾燥葉に含まれる遊離アミノ酸含有量の1%以下になるが、GABA等を摂取することができる。
  - 5) 味覚は工程を経ることに、ヤマトトウキ葉の特徴的な塩味が和らぐことが示された。浸出液では、乾燥茶葉は、酸味、塩味が大きく減少し、先味の渋味刺激が和らぎ、葉の持つ旨味を維持し、摂取しやすい茶葉になることが判明した。
  - 6) 香気成分は、刻みで柑橘香や針葉樹香が強くなることが示された。また消毒、水洗浄することにより全体の香気成分の強度が1/10に減少し、熱加工によりヤマトトウキ葉の香気成分の特徴を維持した茶葉になることが示された。
  - 5) 姉帯正樹，柴田敏郎，佐藤正幸，当帰の調整法と化学的品質評価（第9報）ホッカイトウキ生根の40°C乾燥による成分量の増加，医薬品医療機器レギュラトリーサイエンス，41，736-741，（2010）
  - 6) 北野文理，永澤健，大和当帰茶のフタライド類及びフロクマリン類の含有量，Trace Nutrients Research，34，43-46，2017
  - 7) 北野文理，永澤健，大和当帰茶の継続的な飲用による若年女性の冷え性改善作用，Trace Nutrients Research，33，1-8，2016
  - 8) 大野一仁，明賀久弥，市川亮一，柑橘の精油，農水産物・加工食品中の健康機能性成分類の分析マニュアル集，178-184，四国地域イノベーション創出協議会，2010
  - 9) 小泉次郎，細川雅史，食品中のカロテノイド，農業及び園芸，92（10），875-880，2017
  - 10) 香川明夫監修，八訂食品成分表2021，女子栄養大学出版部，2021
  - 11) 小堀真珠子，ポリフェノール含有野菜の高機能化とその応用戦略 - ケルセチン高含有タマネギの健康機能 - ，オレオサイエンス，17（10），475-481，2017
  - 12) 佐々木泰弘，河野元信，ギャバ（GABA）の効能と有効摂取量に関する文献的考察，美味技術研究会誌，No.15，32-37，2010
  - 13) インテリジェントセンサーテクノロジー（株）TS-5000Z，<https://www.insent.co.jp/>
  - 14) 立本行江，首藤明子，大橋正孝，ヤマトトウキ葉の生育に伴う含有成分の変動，奈良県産業振興総合センター研究報告，No.49，62-67，2023

## 謝辞

本研究にあたり、検体を提供いただいた関係各位に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 福田浩三，村田和也，松田秀秋，谿忠人，大和当帰の栽培生産の歴史と現状，薬史学雑誌，44，10-17，2009
- 2) 厚生労働省 医薬食品局長通知(2012)，医薬品の範囲に関するの一部改正について，平成24年1月23日，薬食初0123第3号
- 3) Chan SS，Cheng TY，Lin G，Relaxation effects of ligustilide and senkyunolide A, two main constituents of Ligusticum chuanxiong in rat isolated aorta. J Ethnopharmacol, 111 (3), 677-680, 2007
- 4) H. Yorozu, H. Sato, Y. Komoto, The Effect of Crude Drug Extracts Bathing (III) -The effect of phthalides from Cnidii rhizome, The Journal of The Japanese Society of Balneology, Climatology and Physical Medicine, 57(2), 123-128, 1994