綜

説

Theanine について

京都府農業試験場茶業研究所 酒 戸 彌 二 郎

Theanine, a New Amide in the Tea Leaf

By Yajiro SAKATO

1. 緒 言

茶は多量のNを含み、そのNは緑茶の品質を左右する重大な因子であり、多量に施されるNの量と関係あることは古くから知られていた。著者は茶樹栽培における施肥の改善、製茶品質の改善という見地から、緑茶のN問題を研究して諸種の物質を分離し、且つそれら物質の代謝関係を明らかにしつつあるのであるが、今回その一つである新 amide, theanine について記してみたい。

2. Theanineの分離¹⁾

茶葉を微湯で抽出し、鉛塩として除き得るものを全部除いた濾液から鉛を除き、中性とし、減圧濃縮した溶液から caffeine を除き、更に減圧濃縮して、粘質な溶液に塩基性炭酸銅を加えると、難溶性銅塩が沈殿してくる。これから銅を除き、減圧乾燥し、稀酒精から再結すれば、容易に theanine の結晶を得ることができる。玉露からは常に1%程度採ることができる。分子式 $C_7H_{14}O_3N_2$ であり、加水分解により L-glutamic acid と ethylamine

をほぼ定量的にあたえる。本物質は biuret 反応を呈しない故、多分その構造は L-glutamic acid γ -ethyl amide であると推定した。theanine は後述するように、玉露に多く存在し、煎茶には少く、川柳にはほとんど存在せず、高級緑茶の味の重大な要素である。従来茶のN物の研究を試みた人は相当数あるにもかかわらず、このように多量存在し、且つ分離の比較的容易な新物質が残されていた主な理由は、かなり分解し易いものであることによると思える。即ち茶葉抽出液を常圧で濃縮するか、又は減圧濃縮しても、中性に保たなければ加水分解してう。glutamine 程ではないがかなり不安定な物質である。

3. Theanineの合成

上述のように、Theanine は L-glutamic acid γ -ethyl ester であると推定されたので、下に記すような二つの方法でその合成が試みられ、合成された物質が、天然 theanine と同一物であることが確められ、その推定の正しいことが確定した。

L-glutamic acid

L-glutamic acid γ -ethyl esterN-carbobenzoxy-L-glutamic acid
 γ -ethyl esterN-carbobenzoxy-L-glutamic acid
 γ -ethyl amideL-glutamic acid γ -ethyl amide
(theanine)

(2)

茶葉成育各期における theanine 含量

	摘 採 月 日	乾 物 中		100 芽 中		
		全 N (%)	theanine (%)	重 量 (g)	全 N (mg)	theanine (mg)
煎 茶 1 番 茶	5 月 5 日	5.32	1.13	21	277	59
	10	5.02	0.46	32	324	30
	15	4.55	0.33	42	445	32
	20	4.01	0.16	55	529	21
	25	3.31	0.11	66	538	18
	30	3.23	0.03	59	567	5
2 番 茶	7 月 1 日	4.06	0.40	31	258	25
	8	3.76	0.20	55	311	17
	16	3.20	0.08	66	338	6
玉 露	5 月 5 日	5.19	1.02	22	221	43
	10	5.34	1.07	45	466	93
	15	5.53	1.32	46	534	129
	20	5.48	1.68	61	668	205
	25	5.15	1.06	68	707	146

茶樹古葉のNの変化

摘 採 月 日	玉 露	煎 茶
	%	%
5 月 5 日	3.02	3.04
10	3.08	3.03
15	3.09	2.90
20	3.18	2.86
25	3.29	2.72
30		2.42

4. 植物生理上の Theanine の意義

茶葉成育の各期における theanine の含量を調査したところ、次のようであつた。

即ち、theanine は5月始めには玉露にも煎茶にもほぼ同量存在しているが、玉露葉には漸次蓄積して最高1.68%となるが、煎茶では日と共に減少するのみである。又その%が減少するばかりでなく、絶対量も減少し、一旦生成した theanine が代謝されたと考えられる。又同期における古葉Nを調べたところ、下記のものであつた。

即ち玉露園の若葉は極めてNに富み、過剰Nは古葉の中に流入するものと思える。Nに富み、光線不足という条件でtheanineが蓄積

し、光線下ではそれが減少するという事実は、theanine は他の amide, asparagine, glutamine と同様の生理的意義をもつと考えて差支ない。ethylamine の生成とその行方については今後の研究にまたねばならないとしても。

5. Theanineの生成機構

植物における amide 生成の機構については、古くから多くの学者によつて論じられてきたが、近年の研究によつて、glutamic acid と aspartic acid の生成の経路は

* 著者は、茶葉には asparagine も glutamine も検出されないと報告したが、その後の研究によつて、両者共極めて僅であるが、その存在が認められた。

明らかとなつてきた。即ち glutamic acid は glutamic dehydrogenase の存在で、 α -ketoglutaric acid と NH_3 から生じ、aspartic acid は glutamic acid からアミノ転位によつて生じる。しかしながら、最後の amidation の機構は未だ充分に明らかでない。その生成には相当量の energy を必要とし、McRARY によれば、1 mol について 3460 cal と言われ、発芽種子における彼の実験において、energy の供給が asparagine 生成の制限因子となつてゐる。KREBS は、腎臓及び脳における glutamine 生成は、好気状態でのみ起り、呼吸を阻害すれば起らないことを認めている。又最近、SPECK 及び ELLIOT は、羊の脳、鳩の肝臓抽出物を glutamic acid, NH_3 , Mg^{++} 及び ATP の混合物に加えると、glutamine の生成することを

これら amide の加水分解にあずかる酵素 amidase は、藜類発芽種子にその存在が知られており、asparagine と glutamine を分解する酵素は別個のものと考えられている。何となれば、動物組織では glutaminase の作用しか

認められず、酵母では asparaginase の作用しか認められないからである。両者はいずれも pH 8 で最もよく作用する。同様に考えれば、茶葉には特殊な amidase, theaninase とも称すべきものの存在を想定しなければならない。

以上、従来知られた amide, asparagine と glutamine と同様に、theanine の生成と分解が起るものと考えてきたが、theanine の場合は、glutamic acid の γ -COOH に ethylamine が結合している故、これの生成、次いでその行方を考えなければ、その生理的意義は全く明らかになつたものとは言えない。従来植物界に見出された脂肪族 amine は、methyl, dimethyl, trimethyl, isobutyl, isoamylamine で、ethylamine の存在は知られていない。そしてこれらの amine は、KLEIN の研究によれば、 NH_3

と共に蛋白代謝の最終の産物として、特に花のような呼吸の旺盛な器官から放出されており、多くの植物の葉からも放出されている。しかしながら、theanine 分子中の ethylamine はそれと異なり、明らかに貯蔵物質とみなし得べきものであり、theanine は他の amide 同様、そのまゝ蛋白分子内に這入りこむ場合もあるであろうが、大部分は加水分解されて、ethylamine は再び使用されるものと思える。従つて、この際の ethylamine は KLEIN の場合と異なり、分解物であるよりは、むしろ合成物質であると考えられる。今茶葉における ethylamine の生成

* 最近 *Lupinus luteus* の発芽種子において、aspartic dehydrogenase の存在で、oxaloacetic acid と NH_3 とから直接 aspartic acid が生成すると言われている。(E. BALDWIN: *Dynamic Aspects of Biochemistry*, (Cambridge (1952))).

** 植物 ATP はなお認められていない。

を考へるのに、過剰NH₃と acetaldehyde* から次式に従つて合成されると思へる。

以上の反応は *in vitro* で容易に起り、このように想像しても不当でないであらう。

以上述べたところを要約し、茶葉中における theanine 生成の想像図を掲げば次のようである。

6. 結 語

著者は茶葉中に一新 amideを見出し、theanineと命名し、著者と橋爪の合成によつて、それがL-glutamyl-γ-ethylamideなることが決定された。続いて、茶葉中におけるその消長を測定して、その生理的意義は他の両amideと同様であることを論じた。又その生体内の合成分解について論じたが、それはあくまで便宜的な仮説にすぎず、茶葉中における acetaldehyde, ethylamine の存在、及び ATP による生合成、amidase によるその分解が証明されるまでは、生理的問題は解決されたと言ふことはできない。それでもなお、theanine の分解から生

じた ethylamine の行方に関する問題が残つてくるが、今日ではほとんど想像することはできない。

参 考 文 献

- 1) 酒戸隼二郎：農化，23，262 (1950)。
- 2) 酒戸隼二郎，橋爪斌：農化，23，269 (1950)。
- 3) 橋爪 斌：農化，24，25 (1951)。
- 4) McRARY, W.L.: *Arch. Biochem.*, 1, 197 (1942)。
- 5) KREBS, H.A.: *Z. physiol. Chem.*, 29, 195 (1935)。
- 6) SPECK, J.F.: *J. Biol. Chem.*, 168, 403 (1947)。
- 7) ELLOIT, W.H.: *Nature*, 161, 128 (1948)。
- 8) KLEIN, G. u. M. STEINER: *Jahrb. f. wiss. Bot.*, 68, 602 (1928)。

* 茶葉中に acetaldehyde の存在は未だ証明されていない。高等植物の組織が醗酵を起し得るのは、必ず嫌気の状態に限られ、酸素が存在すれば、この経路は止ると考へる学者もあるが、すでに好気状態の高等植物の花、葉、発芽種子に acetaldehyde の存在が証明された例もあり、(エンドウ、ソラマメ、ポプラ、南瓜、穀粒)、高等植物において、呼吸と同時に、僅ではあるが醗酵の経路が動いている場合があると考へる方が妥当でないであらうか。殊に高等植物における蓚酸は、下図のように行われる可能性が強いと言われ、従つて茶葉における蓚酸の存在は、acetaldehyde の存在を示唆するものと思へる。茶葉の有機酸代謝については更めて論じる考へである。