サザンカ、ツバキの化学成分に関する研究 (その 1)*

ペーパークロマトグラフィーによるポリフェノール

およびカフェインの検索について

農林省茶業試験場枕崎支場 坂 本 裕**

Studies on the Chemical Components in the Leaves

of *Camellia sasanqua* and *C. japonica* (Part 1)

Paper-chromatographic Detections of Polyphenols
and Caffeine

By Yutaka SAKAMOTO

1 緒 言

最近サザンカおよびツバキと茶との間の交雑種が育成され研究に供試されるようになったが、得られている交雑種はいずれも母樹に全く類似しているため、はたして人工交配の結果得られた真の交雑種であるか否かが疑問に思われる場合を生じている。著者はそれら交雑種の化学成分と父母樹のそれとを比較することによって交配の成否を明らかにするために、まず、父母樹として供試されたサザンカおよびツバキの化学成分、特に特殊成分であるポリフェノール、カフェイン、サポニンについて、ペーパークロマトグラフィーにより検索し比較した。

サザンカおよびツバキの化学成分については従来あまり研究は見当たらず、また茶樹に存在するカフェインの存在についても報告されていない。ここに今まで得られた結果の一部を要約して報告する。

サザンカおよびツバキのポリフェノールのうちタンニン類は、茶樹とはかなり異なった構成を示しており、茶に特有なカテキン類、殊にエステル型のは見当たらず、エーテルや酢酸エチルに可溶部分よりもブタノールにとけるものが多いように思われた。遊離のカテキンとしては *L*-エピカテキンの存在のみを確認したが、サザンカには没食子酸の存在もまた認められた。

フラボノイド色素はサザンカにおいて同定した結果によると、茶と共通なものみの数種が確認された。

カフェインの存在については、従来の報告によるとサザンカ、ツバキともに否定的であったが、著者はペーパークロマトグラフィーを用いて、その存在を確認するこ

とができた。その含有量は茶に比べてはるかに少ないが、サザンカはツバキよりも含有量が多いように思われた。

茶とサザンカおよびツバキとを比較する場合に重要なもう一つの成分はサポニンであろう。

サポニンについてはかなり詳しい研究がなされている¹⁾。しかし著者はサザンカから純粋にサザンカサポニンを無色針晶として分離し、融点、アセチル誘導体の調製、加水分解による構成糖の検出等を行なって、従来報告されているサザンカサポニンと比較したところ、かなりの相違点を見出すことができ、その成績の一部は既に報告したが、サポニンについては今後さらに詳細な研究が必要なので、ここでは詳しくふれず後報にゆずりたい。

さらにもう一つの重要な茶葉成分、テアニンの存在については、サザンカ、ツバキのアミノ酸のペーパークロマトグラフィーの結果からは、はっきりとその存否を確認できなかった。

2 実験の部

2.1 ツバキ

(1) ポリフェノール

図 1 に二次元ペーパークロマトグラムを示した。

これらポリフェノールのクロマトグラムは茶葉のそれとは著しく異なっていて、むしろサザンカのものに近い。その中から *L*-エピカテキンのみを検出することができたが、その他の茶葉カテキン類はほとんど存在しないようにみられた。

* 茶業技術研究 No. 26, 98~100 (1962) より転載

** 現在農林省茶業試験場勤務

図 1 ツバキのポリフェノール

- : 塩化鉄反応 紫～褐色
- ◐: 塩化鉄反応 黄～黄褐色
- : 紫外線下蛍光

フラボノイドは4コのスプレットを検出したが純品を用いての同定は行なわなかった。

(2) カ フェ イン

ツバキの若芽をメタノールで抽出、それから常法どおり、中性および塩基性酢酸鉛で沈殿する部分をのぞいた残液を脱鉛後濃縮してクロロホルムで数回振取する。クロロホルムを回収後器底に残る物質をメタノールにとかし試料とする。茶葉から分離した純カフェインを対照としてペーパークロマトグラフィーを行なうと、展開剤ブタノール・酢酸・水=4:1:2 vol %, 23 cm 展開, ドラゲンドルフ試薬で呈色せしめて、 R_f 0.79 および 0.42 に橙赤色のスプレットを検出した。このうち0.79のものはカフェインに一致する。したがってツバキにもごく少量であるがカフェインの存在が確認された。

2.2 サザンカ

(1) ポリフェノール

クロマトグラムを図2に示す。

サザンカのポリフェノールのうち、タンニン類は茶よ

図 2 サザンカのポリフェノール

- : 塩化鉄反応 紫～褐色
- ◐: 塩化鉄反応 黄～黄褐色, 緑黄色
- : 紫外線下蛍光

○s: サポニン ヨード褐色

ドラゲンドルフ試薬 青緑色

図 3 サザンカのフラボノイド

りもむしろ、ツバキの構成に似ている。純品をもちいての同定の結果、*l*-エピカテキンと没食子酸のみを検出し、ツバキと同様茶葉に存在する他のカテキン類の存在は認めなかった。

フラボノイドのクロマトグラムを特に図3に示した。サザンカのフラボノイドは、大部分が酢酸エチル可溶の

表 1

スポット番号	紫外線下蛍光	紫 外 線 下 アンモニアガス	塩化第二鉄	炭酸ソーダ	相当するフラボノール純品
F ₁	暗 色	橙 黄 色	緑 褐 色	橙 色	ミリセチン モノグルコシド
F ₂	"	黄 緑 色	汚 緑 色	黄 色	イソケルシトリン
F ₃	"	黄 色	褐 色	レモン黄色	アストラガリン
F ₄	"	黄 緑 色	汚 緑 色	黄 色	ルチン
F ₅	"	"	"	"	ケルセチン ラムノジグルコシド(推定)

ものおよびジグルコシドであって、純品を用いた同定の結果は表1のとおりであった。

(2) カフェイン

サザンカー心三葉の生鮮物 200g をメタノール熱抽出、メタノールを回収後、常法どおり中性および塩基性酢酸鉛沈殿物を除き、残液を脱鉛濃縮してクロロホルムで数回振取する。クロロホルムを回収後器底に残る物質をメタノールにとかし脱色する。メタノールを蒸発すれば無色の針状結晶を残す。約 5mg で生鮮物に対して約 0.02% である。クロマトグラフィーを用い、純カフェインと同時展開し、ドラゲンドルフ試薬で検出すると橙紅色のスポットを与え、これがカフェインに相当することを認めた。したがってサザンカにもカフェインが存在することを確認した。

3 考察および要約

サザンカおよびツバキのポリフェノールのクロマトグラムから考えて、茶葉のポリフェノールの特徴であるカテキン類のうち、共通に存在するのは *l*-エピカテキンおよび没食子酸のみであって、その他のカテキン類、特にエステル型の存在は認められない、さらにサザンカとツバキのポリフェノールの構成はきわめて似ているものの、茶葉のそれとはかなり異なっている。フラボノイドはサザンカについてのみ同定を行なったが、茶葉とほぼ似た構成をもっていることが判明した。またカフェインは従来は茶のみに存在していて、ツバキ、サザンカには存在しないように考えられていたが、今回の研究で両者ともにカフェインが存在することを確認した。

4 文 献

- 1) 青山：薬誌，50，378～379 (1930) 他。
- 2) 昭和35年度鹿児島県茶業試験場業務報告。

Summary

I have studied the chemical components, especially polyphenolic substances and caffeine in the leaves of *Camellia sasanqua* and *C. japonica* by paper-chromatographic method.

As the results of the study, it was found that paper-chromatogram of *C. sasanqua* was very resemble to that of *C. japonica* while it was remarkably different from that of *Thea*. Only *l*-epicatechin was a common substance among them. However, the same kinds of flavonoids contained in the tea leaves were detected in *C. sasanqua*.

It seemed to be the first time that the existence of caffeine in *C. sasanqua* and *C. japonica* was acknowledged by paper-chromatographic detection.

(Jan. 16, 1962)