タラヨウの当年葉および古葉中のカフェ酸誘導体含量の 季節変動

翠川美穂*・亀山眞由美**・永田忠博*

(*聖徳大学大学院, **独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所)

Seasonal difference of caffeic acid derivative contents in current-year leaves and old leaves of *Ilex latifolia* Thunb.

Miho Midorikawa, Mayumi Ohnishi-Kameyama, Tadahiro Nagata

* *Seitoku University Graduate School*, 550, Iwase, Matsudo, Chiba, 271-8555

** *National Food Research Institute*, 2-1-12, Kannon-dai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8642

*〒271-8555 千葉県松戸市岩瀬 550

**〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

We have determined 6 caffeic acid derivatives in order to study the seasonal differences of *Ilex latifolia* Thunb. leaves which are used to make Ku-ding cha in China. The current-year leaves (new ones) and old ones are obtained from male or female plants in the spring or autumn. Freeze-dried samples were extracted with 80% methanol and analyzed by HPLC. The leaves contain have no caffeine, but have some caffeic acid and 6 derivatives, including chlorogenic acid. The current-year spring leaves have high amounts of caffeic acid derivatives that range from 147 ~ 235 mg/g (dry weight), but the current-year autumn ones, old spring ones and old autumn ones have low amounts of are 36 mg/g (dw), 24~44 mg/g (dw) and 31 mg/g (dw) respectively. 4-*O*-caffeoyl quinic acid in the current-year leaves increased 3 to 6 times from spring to autumn. No new leaves were collected from the female plant because they did not germinate. Therefore, the contents of the caffeic acid derivatives in the female plant were similar to those in the old leaves in the male plant. These results of the caffeic acid derivatives suggest that the new spring leaves of *Ilex latifolia* Thunb. are a good source for antioxidants.

緒 言

タラヨウ (*Ilex latifolia* Thunb.) は静岡県以西の本州、四国、九州および中国東部に分布するモチノキ科モチノキ属の常緑高木で¹⁾、原色樹木大圖鑑²⁾によれば、葉は茶の代用とすると記されている。中国では、タラヨウを含む10種類の植物から製造される苦味を持った健康茶を総称して苦丁茶と呼び飲用されている³⁾。この苦味は、タラヨウ中のクロロゲン酸 (5-*O*-カフェオイルキナ酸、以下5-CQA) を含むカフェ酸誘導体 (Fig. 1) やトリテルペノイドサポニンの存在^{4)~8)} によると考えられている。カフェ酸誘導体は消臭効果、抗変異原活性、血糖値改善効果を有すると報告されている^{4), 9)~11)} ことから、

タラヨウを茶として飲用することで、これらの機能の発現も期待できる。

モチノキ属の植物を茶として飲用する習慣は、タラヨウだけではない。わが国ではアオハダ (*Ilex macropoda*) の葉をコウボウ (弘法) 茶として飲用する地方がある¹⁾。パラグアイ、ブラジルなどで飲用されるマテ茶は、モチノキ属植物であるマテ (*Ilex paraguariensis*) の乾燥葉を浸出したもので、抗酸化性や抗発がん性があるカフェ酸誘導体やサポニンを多量に含むことが報告されている^{12)~14)}。なお、マテ茶にはカフェインが含まれるが¹⁵⁾、タラヨウは同じモチノキ属でもカフェインを含まないとされている¹⁶⁾。

タラヨウ中のカフェ酸誘導体に関する研究は少なく、

Fig. 1 Structures of the caffeic acid derivatives found in the *Ilex latifolia*

Table 1 Sampling for analysis of *Ilex latifolia*

name	sampling point	year	season	sex	leaf position
A	Botanical Gardens, Graduate School of Science, The University of Tokyo (Koishikawa Botanical Gardens)	2007	spring	male	current-year
		2007	spring	male	old
		2008	spring	male	current-year
		2008	spring	male	old
B	Shimizu Park	2007	spring	male	current-year
		2007	spring	male	old
C	Forestry and Forest Products Research Institute	2007	spring	male	current-year
		2007	spring	male	old
		2008	spring	male	current-year
		2008	spring	male	old
		2008	spring	female	old
		2008	spring	female	old
		2008	autumun	male	current-year
		2008	autumun	male	old
		2008	autumun	female	old

これまでカフェ酸誘導体含量の季節変動に関する報告の例はない。そこで、苦丁茶の品質の改善に寄与することを目的に、採取した場所、時期、葉位がそれぞれ異なると、カフェ酸誘導体がどのように変化するかを調査した。

また、タラヨウは雌雄異株の樹木であるため、雌雄の異なる樹木の葉についてもカフェ酸誘導体の変動を調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

試料のタラヨウは、東京都文京区の国立大学法人 東京大学大学院理学系研究科付属植物園（以下 A 園）、千葉県野田市の株式会社 千秋社 清水公園（以下 B 園）、茨城県つくば市の独立行政法人 森林総合研究所（以下 C 園）で採取した（Table 1）。採取回数は各園で異なるが、2007年および2008年春（5月下旬～6月上旬）と2008年秋（10月下旬）に採取した。春、秋ともに当年葉と古葉を採取し、春の当年葉（新葉）は先端から数えて第3葉または第4葉まで採取し、茎も含めて実験に供した。タラヨウは成長の遅い樹木であり²⁾、新葉が出るのは春だけで、茶樹（*Camellia sinensis* (L) O. Kuntze）のように夏から秋にかけて新たな新葉が出ることはほとんど

どないため、春に出た新葉が成長したものを秋の当年葉とし、実験には葉だけを使用した。また、古葉は採取した葉により葉齢が異なるが、当年葉以外の前年までの葉はすべて古葉として採取し、葉だけを用いた。雌株では2008年度の春には新葉が出なかったため古葉のみを採取した。なお、タラヨウの雌雄の判断は実をつけるものを雌株とし、それ以外は全て雄株とした。試料は純水で洗浄したのち凍結乾燥し、粉末にして実験に供した。

2. 試薬

5-CQA は MP Biomedicals 製、3,5-ジ-O-カフェオイルキナ酸（以下 3,5-CQA）は ALEXIS Biochemicals 製、カフェ酸はナカライテスク株式会社製を用いた。その他の試薬は和光純薬工業株式会社の特級または HPLC 用試薬を使用した。

3. 抽出

抽出は粉末試料 1 g に 80 % メタノール溶液 20 mL を加え 60 分間振盪抽出（MMS-3010, EYELA）し、不溶物を濾紙（No. 5 A, ADVANTEC）で除去した。濾液は減圧濃縮し、濾紙上の残渣には 20 mL の 80 % メタノール溶液を加え、30 分間振盪抽出し、濾紙で濾過し、濾液を先

Fig. 2 Separation of several caffeic acid derivatives in *Ilex latifolia* by HPLC
Each peak is 1; 3-CQA, 2; 5-CQA, 3; 4-CQA, 4; caffeic acid, 5; 3,4-CQA, 6; 3,5-CQA
and 7; 4,5-CQA.

の濾液濃縮液と合わせた。この抽出液を減圧下で濃縮しメタノールを除いた後、凍結乾燥し溶媒抽出試料とした。タラヨウ凍結乾燥試料は使用時に5%アセトニトリル溶液を加え定容し、メンブランフィルター (DISMIC-25CS, ADVANTEC) で濾過し分析に供した。

4. カフェ酸誘導体の HPLC 測定

カフェ酸誘導体含量は、前述の試料溶液を用いて HPLC で測定した。HPLC は株式会社島津製作所製の LC-2010C を使用し、ガードカラムは XBridge C18 Guard Cartridge (ϕ 4.6 $\times$ 20 mm, Waters), カラムは XBridge C18 Column (ϕ 4.6 $\times$ 250 mm, Waters) を使用した。移動相は 1% 酸 (A), アセトニトリル / 1% 酸 (B) を用い、A に対して B を 30 分間で 5% から 50% となる濃度勾配で、40℃を保持しながら流速 0.8 mL/min で溶出し、波長 326 nm で測定した。今回標品として入手できたカフェ酸、5-CQA、3,5-CQA 以外のカフェオイルキナ酸は、Negishi らの報告⁴⁾に基づき同定した。これらの定量については、5-CQA の検量線に基づいてモル吸光係数を用いて算出した。

実験結果

1. モル吸光係数

5-CQA および 3,5-CQA のメタノール溶液中でのモル吸光係数 (ϵ) は、それぞれ、18,400 ($\lambda_{\max}$ 328 nm), 34,600 ($\lambda_{\max}$ 329 nm) であった。Rubach¹⁷⁾ はカフェ酸誘導体 3-CQA、4-CQA、5-CQA、3,4-CQA、3,5-CQA および 4,5-CQA の ϵ をそれぞれ、18,400, 18,000, 19,500, 31,800, 31,600, 33,200 と報告している。また、Barnes ら¹⁸⁾ は 95% エタノール溶液中での 3-CQA と 5-CQA の ϵ をそれぞれ、18,900, 18,500 と報告している。発色団数が同じ場合モル吸光係数が同じであると仮定し

た場合、誤差は 10% 以内に留まると考えられることから、標品を入手できないモノカフェオイルキナ酸は 5-CQA 当量、ジカフェオイルキナ酸は 3,5-CQA 当量で算出した。

2. 葉中のカフェ酸誘導体含量の変化

カフェ酸誘導体の吸収極大波長 328 nm でタラヨウ抽出物を HPLC で分析した。標準溶液で作成した検量線は、カフェ酸 0.2 μ g/mL $\sim$ 20 μ g/mL、5-CQA 0.3 μ g/mL $\sim$ 30 μ g/mL の範囲で $r=0.998$ 以上の良好な直線性を示した。また、カフェ酸標準溶液 0.2, 2.0, 20 μ g/mL、5-CQA 標準溶液 0.3, 3.0, 30 μ g/mL につき 4 回の繰り返し測定を行ったところ、相対標準偏差はそれぞれ 2.7, 0.7, 0.4%, 3.3, 0.7, 0.2% で、低濃度でやや高かったものの満足すべき結果であった。さらに、 $S/N=3$ としたときの検出限界はカフェ酸 0.024 μ g/mL、5-CQA 0.034 μ g/mL であり、 $S/N=10$ としたときの定量限界はそれぞれ 0.078 μ g/mL, 0.11 μ g/mL であった。

A 園で 2007 年度に採取した春の新葉を用いて添加回収試験を実施した。カフェ酸を 9.6 μ g/g, 0.8 mg/g, 8 mg/g 添加した場合の回収率は、それぞれ 79, 63, 56% だった。相対標準偏差 ($n=3$) はそれぞれ 2.3, 10.0, 9.9% だった。5-CQA を 13.6 μ g/g, 1.2 mg/g, 12 mg/g 添加した場合の回収率は、それぞれ 100, 102, 86% で、相対標準偏差はそれぞれ 0.89, 6.6, 7.5% だった。カフェ酸は回収率が低かったが、5-CQA は回収率、相対標準偏差ともに良好な結果が得られた。

分析の結果、3-CQA ($t_R=8.6$ min), 5-CQA ($t_R=10.7$ min), 4-CQA ($t_R=11.0$ min), カフェ酸 ($t_R=12.2$ min), 3,4-CQA ($t_R=16.9$ min), 3,5-CQA ($t_R=17.3$ min), 4,5-CQA ($t_R=18.3$ min) の計 7 種類が検出された (Fig. 2)。カフェイン標品は 11.3 min に検出されたが、タラヨウ

Fig. 3 Changes of caffeic acid derivatives content of *Ilex latifolia* in park A

Each sample was determined 4 times. Leaves with different leaf age were gathered in the spring of 2007 and 2008. The total CQA matched seven caffeic acid derivatives.

Fig. 4 Changes of caffeic acid derivatives content of *Ilex latifolia* in park B

Each sample was determined 4 times. Leaves with different leaf age were gathered in the spring of 2007. The total CQA matched seven caffeic acid derivatives.

中には確認されなかった。

カフェ酸誘導体含量の測定結果は、A園をFig. 3、B園をFig. 4、C園をFig. 5に示した。

春に採取した葉を葉位別でみると、カフェ酸誘導体は当年葉に多量に含まれ、特に3-CQA、5-CQA、3,5-CQAが多く、これらに比べてカフェ酸、4-CQA、3,4-CQA、4,5-CQAは少なかった。最も多かった3,5-CQAでは、各採取地の当年葉で87~156 mg/g (dry weight) だった。ほとんどのカフェ酸誘導体は古葉で減少し、当年葉で最も多かった3,5-CQAは0.65~2.03 mg/g (dry weight) になった。カフェ酸誘導体総量でも、当年葉ではおよそ100 mg~300 mg (dry weight) だったが、古葉では20 mg~50 mg (dry weight) に減少した。しかし、4-CQAだけが当年葉から古葉への変化で増加していた。春に採取した葉では、葉位によるカフェ酸誘導体含量の差が顕著であり、その組成は採取年度が替わっても変化はないが、葉位が変わると、4-CQAは3~6倍増加し、他は大きく減少していた。

秋の当年葉のカフェ酸誘導体含量は、春の当年葉に比

べ少量であり古葉との差はなかった。葉の外見も、春の当年葉は薄い緑色で柔らかい葉だったが、秋の当年葉は古葉と同様の濃い緑色で、厚く光沢があり縁に鋸歯をもつ硬い葉に変化していた。採取場所や採取年度により含量に違いはあるものの、葉位ごとの含量や組成は同じ変動を示した。

3. 雌株の葉中カフェ酸誘導体含量の変化

雌株から採取した古葉中のカフェ酸誘導体含量の季節変動はFig. 6に示した。雌株の葉のカフェ酸誘導体総量は、春46 mg/g (dry weight)、秋35 mg/g (dry weight) で、春から秋になると減少していたが、組成には大きな変化はなかった。カフェ酸、ジカフェオイルキナ酸が少なく、モノカフェオイルキナ酸が多く、その中でも5-CQAが最も多かった。雌株の葉中カフェ酸誘導体含量は雄株の古葉と同等であり、組成も似ていた。

考 察

モチノキ属の苦丁茶の重要な成分は、カフェ酸誘導体

Fig. 5 Changes of caffeic acid derivatives content of *Ilex latifolia* in park C

Each sample was determined 4 times. Leaves with different leaf age were gathered in the spring of 2007 and 2008 and in autumn of 2008. The total CQA matched seven caffeic acid derivatives.

とサポニンであることが、これまでの研究から明らかにされている。カフェ酸誘導体についてはいくつかの報告^{4) 19) 20)}があるが、タラヨウ葉中のカフェ酸誘導体を定量した例は Negishi らの報告⁴⁾のみであり、季節変動や雌雄の差異についての報告は見あたらない。このような成分変動の解明は、苦丁茶の品質の改善に貢献すると思われる。この目的から本研究を行った結果、春から秋にかけて当年葉中のカフェ酸誘導体が著しく減少すること、雌雄では発芽に差があることがわかった。

春に採取したタラヨウの当年葉からは、カフェ酸および6種類のカフェ酸誘導体が検出された。3園とも3,5-CQAが最も多く、カフェ酸誘導体総量の平均値は184 mg/g (dry weight) で、春の当年葉には多量のカフェ酸誘導体が含まれていた。春の当年葉のカフェ酸誘導体の分析結果は、Negishi ら⁴⁾が苦丁茶原料のひとつとして定量したタラヨウの分析結果とほぼ一致していた。しかし、春から秋にかけて当年葉のカフェ酸誘導体は顕著に減少しており、また、前年までに展開した葉である古葉では、カフェ酸誘導体総量が春の当年葉の1/5以下に減少していた。6種類のカフェ酸誘導体の中で、4-CQAのみが秋の当年葉や古葉で春の当年葉より多かった。すなわち、葉の成長・老化とともに、4-CQA以外のカフェ酸誘導体が減少し、その総量も減ることがわかった。

各種の植物が、様々な抗酸化成分を持つことは広く知られている。ポリフェノールはその代表的な化合物群であり、クロロゲン酸などのカフェ酸誘導体は、シュンギク、ゴボウなどのキク科植物やサツマイモ、コーヒーに多く含まれる^{21) ~25)}。またカテキンは、茶の抗酸化成分

として知られている。茶樹はタラヨウと異なり、年に何度も新芽を出す樹木で、カテキン類は茶芽の小さい時期に多く、成長と共に減少するが、春に出芽した葉を摘み取る1番茶より、夏に出た葉を採取する2, 3番茶に多く、その後秋に向かって減少していくことが報告されている^{26) ~28)}。これらの主な変動要因は光量であり、茶に含まれるカテキン類は露光下で増加し、遮光下で低下することがわかっている。光によるカテキン生合成の調節は、フェニルアラニンアンモニアリアーゼ (PAL) の活性低下によるところが大きく、この酵素活性は茶樹を被覆すると急減する²⁹⁾。

Zucker³⁰⁾は、サツマイモ塊茎組織においてPAL活性は光により刺激を受け、クロロゲン酸合成の速度はPAL活性に比例すると報告しており、クロロゲン酸の増減もカテキンと同様に、PAL活性が紫外線量により変化するためと考察している。したがって、タラヨウのカフェ酸誘導体は、紫外線量の多い夏にはさらに増加すると考えられる。

前述のように、6種類のカフェ酸誘導体の中で4-CQAは、他の化合物と異なる変動であり、春は古葉の含量が当年葉より高く、秋の当年葉では春の当年葉の含量を上回っていた。Padma ら³¹⁾は、サツマイモ葉中のカフェ酸誘導体変動を調査し、クロロゲン酸、カフェ酸、ジカフェオイルキナ酸は葉の成長と共に減少することを報告しているが、4-CQAは未測定である。Tomas-Barberan ら^{32) 33)}は、レタスに傷をつけると傷害応答が起り、PALが誘導されポリフェノールが徐々に合成された後に酵素的褐変が起きると報告している。その際に合成されるポリフェノールは主にカフェオイルキナ酸で、代謝

Fig. 6 Changes of caffeic acid derivative contents in female plant leaves in *Ilex latifolia*. Each sample was determined 4 times. Leaves were gathered in the spring of 2008 and in autumn of 2008. The total CQA matched seven caffeic acid derivatives.

Fig. 7 Expected metabolic pathway of caffeic acid derivatives in *Ilex latifolia*

経路の中で 4-CQA から 3,4-CQA と 4,5-CQA が合成され、5-CQA から 3,5-CQA が合成されると示している。タラヨウについても、レタスと同じ代謝経路が存在し、3,4-CQA と 4,5-CQA の 2 つのジカフェオイルキナ酸は、4-CQA から合成されていると考えられる (Fig. 7)。春季より秋季に 4-CQA の濃度が高い点については、秋季になっても p-クマロイルキナ酸から 4-CQA への合成が衰えないにもかかわらず、4-CQA から、3,4-CQA および 4,5-CQA への代謝が不活発になったことが原因と推察される。

茶と苦丁茶は、ともに古くから健康維持機能があるとされている飲料であり、それぞれ抗酸化成分であるカテキンとカフェ酸誘導体を多量に含む。またカテキンもカフェ酸誘導体も苦味を呈する。茶の浸出液中に最も多い成分はカテキンであるが、苦丁茶の浸出液中の成分組成は、原料植物が 10 種もあることから不明な部分が多い。我々が行った中国市販苦丁茶中のミネラルおよび遊離アミノ酸含量の定量³⁴⁾では、ミネラル含量は茶と大きな差はなく、組成も同様の傾向であり、遊離アミノ酸は茶に比べて少量であることを確認している。苦丁茶中のサポ

ニンについては定量の報告はなく、カフェ酸誘導体についても浸出液中含量に関する報告はない。

茶は抗酸化成分以外にも、その品質に欠かせない成分がある。そのひとつがアミノ酸であり、含量は1番茶に最も多く、2番茶3番茶と減少していくことがわかっている²⁸⁾。しかし、苦丁茶のアミノ酸は前述の通り少量であり、アミノ酸による味への寄与はきわめて少ないと考察される。

カフェインも、茶の品質や効能に関わる成分である。カフェインは茶だけでなく、コーヒー、ココア、マテ茶など多くの嗜好飲料中に存在するが、本研究の中では、カフェインを検出した試料はなかった。マテ茶の原料であるマテはカフェインを含有するが、同属であるタラヨウはカフェインを含まないことになる。

タラヨウの春の当年葉は、抗酸化活性があるカフェ酸誘導体を多量に含む。植物中のポリフェノールは水抽出において、温度が高いほど抽出効率が良いとされているため^{35) 36)}、茶として飲用することは、抗酸化成分を効率良く摂取することになる。タラヨウは萌芽力の乏しい樹木であるため²⁾、雌株では果実への転流により新葉が出ない場合がある。したがって、より安定した苦丁茶の生産のためには、芽の休眠が起りにくい雄株の新葉が適している。しかし、カフェ酸誘導体は、未変化体のままでは吸収されにくく^{37) ~39)}、体内に吸収されると速やかにカフェ酸とキナ酸に分解され、血中ではフェルラ酸のようなカフェ酸代謝物として存在すると報告されている^{40) 41)}。今後は、タラヨウ製茶品を熱水抽出して飲用した後のカフェ酸誘導体の体内における動態についても研究を行い、飲料の効能をさらに検討する必要がある。

謝 辞

タラヨウについて御提供、御助言いただきました国立大学法人 東京大学大学院理学系研究科付属植物園、株式会社 千秋社 清水公園、独立行政法人 森林総合研究所 企画部 研究管理科 実験林室長 吉武孝博士、元実験林室金指達郎氏に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 岩槻邦男, 大場秀章, 清水建美, 堀田満, ギリアン・プランズ, ピーター・レーヴン: 週刊朝日百科 植物の世界, 種子植物・双子葉類4, 朝日新聞社, 東京, p72~79 (1997)
- 2) 林弥栄, 古里和夫, 中村恒雄: 原色樹木大図鑑, 北隆館, 東京, p454 (1987)
- 3) 横澤隆子, 野中源一郎: 苦丁茶を採る, FOOD Style 21, 7, 77-80 (2003)
- 4) Negishi, O., Negishi, Y., Yamaguchi, F. and Sugahara, T.: Deodorization with Ku-ding-cha containing a large amount of caffeoyl quinic acid derivatives. J. Agric. Food Chem., 52, 5513-5518 (2004)
- 5) Ouyang, M.A., Wang, H.Q., Liu, Y.Q., and Yang, C.R.: Triterpenoid saponins from the leaves of *Ilex latifolia*. Phytochemistry, 45, 1501-1505 (1997)
- 6) Ouyang, M.A., Liu, Y.Q., Wang, H.Q. and Yang, C.R.: Triterpenoid saponins from *Ilex latifolia*. Phytochemistry, 49, 2483-2486 (1998)
- 7) Huang, J., Wang, X., Ogihara, Y., Shimizu, N., Takeda, T. and Akiyama, T.: Latifolosides I and J, two new triterpenoid saponins from the bark of *Ilex latifolia*. CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN, 49, 239-241 (2001)
- 8) Huang, J., Wang, X., Ogihara, Y., Shimizu, N., Akiyama, T. and Takeda, T.: Latifolosides K and L, two new triterpenoid saponins from the bark of *Ilex latifolia*. CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN, 49, 765-767 (2001)
- 9) Yoshimoto, M., Yahara, S., Okuno, S., Islam, S. M., Ishiguro, K. and Yamakawa, O.: Antimutagenicity of mono-, di-, and tricaffeoylquinic acid derivatives isolated from Sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaf. Biosci. Biotech. Biochem., 66, 2336-2341 (2002)
- 10) Kurata, R., Adachi, M., Yamakawa, O. and Yoshimoto, M.: Growth suppression of human cancer cells by polyphenolics from sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaves. J. Agric. Food Chem., 55, 185-190 (2007)
- 11) 鏑田仁人, 高垣欣也, 吉本誠, 倉田理恵, 山川理: 甘藷若葉末の血糖改善効果, 食品と開発, 39, 57-58 (2007)
- 12) Bravo, L., Goya, L. and Lecumberri, E.: LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. Food Research International, 40, 393-405 (2007)
- 13) Heck, C.I. and De Mejia, E.G.: Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. J. Food Sci., 72, R138-151 (2007)
- 14) Lunceford, N., Gugliucci, A.: *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. Fitoterapia, 76, 419-427 (2005)
- 15) Chandra, S. and De Mejia, E.G.: Polyphenolic compounds, antioxidant capacity, and quinone reductase activity of an aqueous extract of *Ardisia compressa* in comparison to mate (*Ilex paraguariensis*) and green (*Camellia sinensis*) teas. J. Agric. Food Chem., 52, 3583-3589 (2004)
- 16) Liang, Y., Ma, W., Lu, J. and Wu, Y.: Comparison of chemical compositions of *Ilex latifolia* Thumb and *Camellia sinensis* L., Food Chemistry, 75, 339-343 (2001)
- 17) Rubach, K.: Dissertation, Technische Universität Berlin, German (1969)
- 18) Barnes, H.M., Feldman, J. R. and White, W. V.: Isochlorogenic acid. Isolation from coffee and structure studies. J. Am. Chem. Soc., 72, 4178-4182 (1950)
- 19) Wang, Z., Clifford, M. N. and Sharp P.: Analysis of chlorogenic acids in beverages prepared from Chinese health foods and investigation, in vitro, of effects on glucose absorption in cultured Caco-2 cells. Food Chemistry, 108, 369-373, (2008)
- 20) Liu, L., Sun, Y., Laura, T., Liang, X., Ye, H. and Zeng, X.: Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of kudingcha made from *Ilex kudingcha* C.J. Tseng. Food Chemistry, 112, 35-41 (2009)
- 21) Chuda, Y., Ono, H., Ohnishi Kameyama, M., Nagata, T., Tsushida, T.: Structural identification of two antioxidant quinic acid derivatives from garland (*Chrysanthemum coronarium*

- L.) . J. Agric. Food Chem., 44, 2037-2039 (1996)
- 22) 王蓉, 綾野秀志, 古本敏夫, 近藤昭, 福井宏至: ゴボウ中のクロロゲン酸関連成分含量の品種間差異, 食科工, 48, 857-862 (2001)
- 23) Maruta, Y., Kawabata, J. and Niki, R.: Antioxidative caffeoylquinic acid derivatives in the roots of burdock (*Arctium lappa* L.) . J. Agric. Food Chem., 43, 2592-2595 (1995)
- 24) Takenaka, M., Nanayama, K., Isobe, S. and Murata, M.: Changes in Caffeic Acid Derivatives in Sweet Potato (*Ipomoea batatas* L.) during Cooking and Processing. Biosci. Biotech. Biochem., 70, 172-17 (2006)
- 25) Faraha, A., Monteiro, M.C., Calado, V., Franca, A.S. and Trugo, L.C.: Correlation between cup quality and chemical attributes of Brazilian coffee. Food Chemistry, 98, 373-380 (2006)
- 26) 森田明雄, 小西茂毅, 中村順行, 清水絹恵, 横田博実: チャ品種の育成年度に応じた茶葉中の各種成分含量の変化, 育種学研究, 6, 1-9 (2004)
- 27) 田中伸三, 岩浅潔, 深津修一, 青野英也, 田中静夫, 佐波哲次: 茶葉の摘採時期と製茶品質との関係, 野菜・茶業試験場報告 B (金谷), 3, 55-64 (1989)
- 28) 近藤知義, 仲上和博, 和田義彦, 今村嘉博, 志和将一: カテキン類利用原料としての夏秋茶の摘採時期と位置, 滋賀県農業技術振興センター研究報告, 46, 36-44 (2007)
- 29) 村松敬一郎: 茶の科学, 朝倉書店, 東京, p38-42 (1991)
- 30) Zucker, M.: Induction of Phenylalanine Deaminase by Light and its Relation to Chlorogenic Acid Synthesis in Potato Tuber Tissue. Plant Physiol., 40, 779-784 (1965)
- 31) Padda, M. S. and Picha, D. H.: Antioxidant Activity and Phenolic Composition in 'Beauregard' Sweetpotato Are Affected by Root Size and Leaf Age. J. Am. Soc. Hort. Sci., 132, 447-451 (2007)
- 32) Lopez-Galvez, G., Saltveit, M. and Cantwell, M.: Wound-induced phenylalanine ammonia lyase activity: factors affecting its induction and correlation with the quality of minimally processed lettuces. Postharvest Biology and Technology, 9, 223-233 (1996)
- 33) Tomas-Barberan, F. A., Loaiza-Velarde, J., Bonfanti, A. and Saltveit, M.E.: Early Wound- and Ethylene-induced Changes in Phenylpropanoid Metabolism in Harvested Lettuce. J. Am. Soc. Hort. Sci., 122, 399-404 (1997)
- 34) 翠川美穂, 藤原しのぶ, 佐々木弘子: 苦丁茶の遊離アミノ酸組成, ミネラル含量, 総ポリフェノール含量と官能評価, 日本食生活学会誌, 20, 134-142 (2009)
- 35) 鶴永陽子, 松本敏一, 富川康之, 板村裕之: 採取時期および雌雄がヤマモモの当年葉におけるラジカル捕捉活性に及ぼす影響, 園芸学研究, 6, 151-156 (2007)
- 36) 柚木崎千鶴子, 小村美穂, 小坂妙子, 堂園眞澄: 乾燥温度及び抽出法の違いによるハーブ類の抗酸化活性, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告, 49, 69-75 (2004)
- 37) Azuma, K., Ippoushi, K., Nakayama, M., Ito, H., Higashio, H. and Terao, J.: Absorption of Chlorogenic Acid and Caffeic Acid in Rats after Oral Administration. J. Agric. Food Chem., 48, 5496-5500 (2000)
- 38) Takenaka, M., Nagata, T. and Yoshida, M.: Stability and Bioavailability of Antioxidants in Garland (*Chrysanthemum coronarium* L.). Biosci. Biotech. Biochem., 64, 2689-2691 (2000)
- 39) Olthof, R.M., Hollman, C. H. P. and Katan, B.M.: Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in humans. J. Nutr., 131, 66-71 (2001)
- 40) Gonthier, M.P., Verny, M.A., Besson, C., Rémésy, C. and Scalbert, A.: Chlorogenic acid bioavailability largely depends on its metabolism by the gut microflora in rats. J. Nutr., 133, 1853-1859 (2003)
- 41) Wittmer, S.M., Ploch, M., Windeck, T., Müller, S.C., Drewelow, B., Derendorf, H. and Veit, M.: Bioavailability and pharmacokinetics of caffeoylquinic acids and flavonoids after oral administration of Artichoke leaf extracts in humans. Phytomedicine, 12, 28-38 (2005)