

# 茶葉抽出残渣等の効果的利活用法の開発

原 口 健 司\*<sup>1</sup>

上 野 義 栄\*<sup>2</sup>

## [要 旨]

ペットボトル飲料製造時に排出される抽出残渣を想定して試料を調製し、低コストかつ単純な工程でしかも緑茶の機能性、特に消臭や抗菌性が期待できる原料素材の検討を行った。緑茶をイメージする緑色の保持には、銅塩処理が効果的であった。銅塩処理とカテキン類との関係では、カテキン類標品のリン酸緩衝液溶液の紫外可視分光吸収スペクトル分析を行ったところ、銅塩添加前後の比較では、(-)-Epigallocatechin (EGC) 及び (-)-Epigallocatechin gallate (EGCG) のスペクトル変化が大きかった。また HPLC による銅塩添加直後からのカテキン類含有量の経時変化においても、EGC 及び EGCG が銅塩添加 20 分後にはもとの濃度の 20% にまで低下していた。これらの変化は、他の関連報告からもカテキン類と銅との錯体が形成されたためであり、茶葉の銅塩処理試料のカテキン類濃度の減少は、錯体形成による見かけ上の減少であると考えられた。デシケータ法によるホルムアルデヒド吸着能では、茶葉抽出残渣及び銅塩処理試料ともに吸着したホルムアルデヒドの再放出量を茶葉を混合しない対照区よりも低く抑えた。アンモニア消臭能については、茶葉抽出残渣及び銅塩処理区ともに、対照区に比べアンモニア濃度の低減効果は高かった。特に銅塩処理区は、吸着試験を開始してから 20 分後にはアンモニア濃度を 5 mg/L 以下にまで低減していた。抗菌効果は、JIS Z 2801 に準じて評価した。銅塩処理したものは大腸菌、黄色ぶどう球菌のいずれの試験菌に対しても抗菌効果が見られた。

## 1 目 的

緑茶は、京都府における重要な特産品の一つで、近年は緑茶に含まれるカテキン類を中心とした機能性成分が注目<sup>1)</sup>され、また、手軽なペットボトル飲料の生産が好調である。一方、茶園管理上行う整枝時に発生する刈り落とし茶葉や、ペットボトル飲料製造時に排出される大量の抽出残渣には、カテキン類等の機能性成分が多量に残存している。このような背景のもと、これら資源を未利用資源として位置づけ、新たな有効利活用法を見出すことにより、地域特産物を活用した地域産業の活性化が期待できる。

化が期待できる。

今回、ペットボトル飲料製造時に排出される抽出残渣を想定して試料を調製し、低コストかつ単純な工程でしかも緑茶の機能性、特に消臭や抗菌性が期待できる原料素材の検討を行った。緑茶をイメージする緑色の保持を目的として、各種金属塩処理と色調の関係を検討し、また緑色保持効果のある銅塩処理とカテキン類との関係を調査するとともに、素材としての機能性の評価を行った。

## 2 実験方法

### 試験 1 金属塩処理による茶葉緑色保持効果の確認

#### 2. 1 抽出残渣の調製

市販煎茶の質量の 50 倍量の蒸留水を加え、80℃

\* 1 応用技術室 主任研究員  
(現 京都府立茶業研究所)

\* 2 応用技術室 主任研究員

で3分間攪拌しながら抽出した。抽出残渣を集め、抽出残渣試料として用いた(茶葉抽出残渣の含水率:87%)。

## 2.2 抽出残渣の金属塩処理

塩化マグネシウム、塩化亜鉛(和光純薬工業(株)製特級)、塩化銅(II)(ナカライテスク(株)製特級)の各1%(w/v)溶液を、抽出残渣の湿潤質量の半量加え、よく混合し、1時間放置した。対照として金属塩処理のかわりに蒸留水で処理した区も設けた。処理溶液を軽く切り、茶葉試料を70℃の恒温乾燥機中で18時間乾燥した。試料表面に付着している未反応の処理液を除去するため、試料乾物相当質量の15倍量の蒸留水を加えて攪拌後、茶葉試料を集めた。この操作を再度行った後、70℃で12時間乾燥した。乾燥後、粉碎機(IKAジャパン(株)製A11分析ミル)で粉末化した。

## 2.3 色差計による測色

分光式色差計(日本電色工業(株)製SQ-2000)を用いて、粉末試料の表面色を測色した。

## 2.4 クロロフィルのフェオフィチン変化率の計算

金属塩処理後の粉末0.3gに80%アセトン溶液50mlを加え、ときおり攪拌しながら2時間色素を抽出した。抽出液10mlにシュウ酸飽和80%アセトン3mlを加えてフェオフィチン100%試料とした。クロロフィルのフェオフィチン変化率を推定するため、分光光度計(株)日立製作所製228型)で抽出液及びフェオフィチン100%試料溶液の534nm、556nmにおける吸光度A534、A556を測定し、その比(Rx, R100=A534/A556)を求めた。便宜上R0=0.95として、フェオフィチン変化率(%)=(Rx-R0)/(R100-R0)×100を算出した<sup>2)</sup>。

## 試験2 カテキン類と銅塩との相互作用の調査 2.5 紫外可視分光分析装置(UV-vis)による吸収スペクトルの測定

緑茶に含まれる代表的なカテキン類標品(EC;(-)-Epicatechin, ECG;(-)-Epicatechin gallate, EGC;(-)-Epigallocatechin, EGCG;(-)-Epigallocatechin gallate, 和光純薬工業(株)製 生化学用)の各0.2mM pH5.9リン酸緩衝溶液を調製し、塩化銅(II)(以下CuCl<sub>2</sub>と表記)を0.4mM濃度となるように添加した場合の吸収スペクトルの変化を紫外可視分光光度計(株)島津製作所製UV-1700)により測定した。

## 2.6 高速液体クロマトグラフ(HPLC)によるカテキン類の分析

カテキン類標品の混合液(各カテキン類0.2mM、計0.8mM)にCuCl<sub>2</sub>を1.6mM濃度となるように添加した溶液について、添加前後におけるカテキン類含有量の変化について、高速液体クロマトグラフで分析した。

(HPLC分析条件)

分析装置: (株)島津製作所製 高速液体クロマトグラフLC-10Aシステム

分離カラム: (株)野村化学製 Develosil ODS-UG (4.6×250mm)

カラム温度: 40℃

流速: 1.0 ml/min

検出器: 紫外可視光検出器 (231 nm)

注入量: 10 μl

移動相試薬:

A液: 水-アセトニトリル-85%リン酸  
(95.45:4.5:0.05v/v/v)

B液: 水-アセトニトリル-85%リン酸  
(49.95:50:0.05v/v/v)

0.01－5分；B液10%、5－20分；B液30%、20－30分；B液30－100%、30－35分；B液100%、35－40分；B液0%（再平衡化）

（試薬類は和光純薬工業(株)製 HPLC用、特級を使用）

## 2. 7 核磁気共鳴分光分析装置（NMR）による分光スペクトルの測定

2. 5で調製した各カテキン類標品溶液において、蒸留水のかわりに重水（和光純薬工業(株)製 NMR用）を用いてカテキン類標品を調製し、日本電子(株)製 核磁気共鳴装置JNM-ECX400Pシステムにより、銅塩添加前後におけるカテキン類の核磁気共鳴分光スペクトルの変化について調査した。

## 試験3 銅塩処理茶葉粉末の機能性評価

### 2. 8 茶葉抽出残渣の銅塩処理及び機能性評価試験片の調製

市販煎茶の質量の50倍量の蒸留水を加え、80℃で3分間攪拌しながら抽出した。抽出残渣を集め、抽出残渣試料として用いた（茶葉抽出残渣の含水率：87%）。この茶葉抽出残渣の湿潤量の半量の1%（w/v）CuCl<sub>2</sub>溶液を加え、よく混合した。室温で18時間放置し、茶葉試料を分離した。未反応の処理液を除去するため、試料乾物相当量の15倍量の蒸留水を加えて攪拌後、茶葉試料を集めた。この操作を再度行った後、70℃で12時間乾燥した。乾燥後、粉砕機で粉末化し、機能性評価試験片の調製に用いた。

### 2. 9 機能性評価試験片の調製

茶葉抽出残渣及びその銅塩処理粉末を市販の壁紙施工用でんぶん系接着剤（(株)アサヒペン製 品番760）に10%（w/w）混合した。混合物を130 g/m<sup>2</sup>の割合で直径15 cmのNo. 2ろ紙表面に塗布し、

室温で乾燥させ、これを機能性評価試験片とした。対照区として、接着剤のみを塗布したものを調製した。

### 2. 10 カテキン類含有量の分析

2. 8で調製した茶葉試料粉末を食品の機能性評価マニュアル集<sup>3)</sup>に従って50%（v/v）アセトニトリル水溶液でカテキン類を抽出し、2. 6によりHPLCで分析した。

### 2. 11 誘導結合高周波プラズマ分光分析（ICP-AES）による銅の分析

茶葉抽出残渣及び銅塩処理した試料を灰化し、1 M塩酸（和光純薬工業(株)製 特級）に溶解後一定容とし、ICP-AES（(株)日本ジャーレルアッシュ製 ICAP-55）で銅含有量を調査した。また、銅塩処理した試料のHPLCによるカテキン類分析において、未知のピーク成分を分取し、銅濃度を調査した。

### 2. 12 ホルムアルデヒド吸着能の評価

ホルムアルデヒドの吸着、再放出試験は、高垣ら<sup>4)</sup>の方法に準じて行なった。

#### ア) 吸着試験

JIS R 3503に規定する呼び径240 mmのガラス製デシケータの底部に蒸留水300 mlを結晶皿に入れて置き、中板上にホルムアルデヒド発生源として1%（v/v）ホルムアルデヒド水溶液を1 ml滴下した直径90 mmのろ紙（No. 2）を置いた。デシケータの中板上に試験片ろ紙を5枚吊り下げ、20℃で24時間放置した後、底部の蒸留水に移行したホルムアルデヒド濃度をHPLCで定量した。また、ブランクとしてろ紙を入れない場合についても同様に試験を行った。

## イ) 再放出試験

吸着試験終了後、ホルムアルデヒド発生源を取り除き、結晶皿の蒸留水を交換した後、20℃で24時間放置し、蒸留水に移行したホルムアルデヒド濃度をHPLCを用いて測定した。すなわち、試料溶液5mlにDNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine;和光純薬工業(株)製特級)溶液(30%過塩素酸1mlにDNPH2.4mgを含む)1ml、蒸留水4mlを加え、混合攪拌した後、0.45μmのフィルターでろ過し、HPLC分析に供した。ホルムアルデヒド量は、既知濃度のホルムアルデヒド標準液(和光純薬工業(株)製水質試験用)を用いて作成した検量線から求めた。

(HPLC分析条件)

分析装置: (株)島津製作所製 高速液体クロマ

トグラフLC-10Aシステム

分離カラム: (株)野村化学製 Develosil ODS-UG

(4.6×250mm)

カラム温度: 40℃

流速: 1.0 ml/min

検出器: 紫外可視光検出器 (355nm)

注入量: 10μl

移動相試薬: 50%アセトニトリル水溶液

## 2. 13 アンモニア消臭能の評価

試験片ろ紙1枚を2Lのテドラーバックに入れ、

脱気した後、一定量の窒素ガスを封入した。

ここに一定濃度のアンモニアガスを導入し、経時変化に伴うバック内のアンモニアガス濃度をガス検知管((株)ガステック社製 アンモニア検知管)を用いて測定した。

## 2. 14 抗菌効果

JIS Z2801(抗菌加工製品-抗菌性試験方法・抗菌効果)に準じて調製した試料片の抗菌効果について評価した(外部委託: (株)日本食品分析センター)。

使用菌: 大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC 3972)

黄色ぶどう球菌 (*Staphylococcus aureus* subsp. *aureus* NBRC 12732)

## 3 実験結果及び考察

## 試験1 金属塩処理による茶葉緑色保持効果の確認

## 3. 1 クロロフィルのフェオフィチン変化率及び測色値

表1に茶葉抽出残渣の金属塩処理によるクロロフィルのフェオフィチン変化率及び測色結果を示す。クロロフィルのフェオフィチン変化率は、銅塩処理区以外の処理区では、抽出前の原料茶葉よりも高い値であったが、銅塩処理区は原料茶葉よりも低い値であった。クロロフィル分子のマグネ

表1 金属塩処理によるクロロフィルのフェオフィチン変化率及び測色値

	フェオフィチン 変化率 (%)	L	a *	b *
原料茶葉	55 a*	41.3 a	-6.1 a	20.4 a
対照 (蒸留水)	73 b	36.4 b	-2.1 b	17.8 b
塩化マグネシウム	78 bc	34.6 b	-2.1 b	18.1 b
塩化亜鉛	91 c	31.3 c	-1.7 b	15.5 c
塩化銅 (II)	18 d	29.2 c	-4.0 c	11.1 d

\* 同一測定項目において、異なる符号間で有意差あり (p<0.05)

シウムが2原子の水素で置換されてフェオフィチンとなる。今回のように加熱乾燥処理を繰り返す場合には、よりフェオフィチンへと変化しやすいと考えられるが、銅塩処理の場合はすでにフェオフィチンに変化した分子も含めて、銅原子が分子中に取り込まれ、安定な銅クロロフィルとなるため、結果的にフェオフィチンへの変化率も低い値になったと考えられる。測色結果においても、金属塩処理区においては、銅塩処理区のa\*値(赤み)

が最も小さく(緑み方向)、外観上も、緑茶をイメージさせるのに十分な色調であった。これらのことから、茶葉抽出残渣の緑色保持には、銅塩による処理が効果的であることがわかった。

試験2 カテキン類と銅塩との相互作用の調査

3. 2 紫外可視分光分析装置(UV-vis)による吸収スペクトルの測定結果

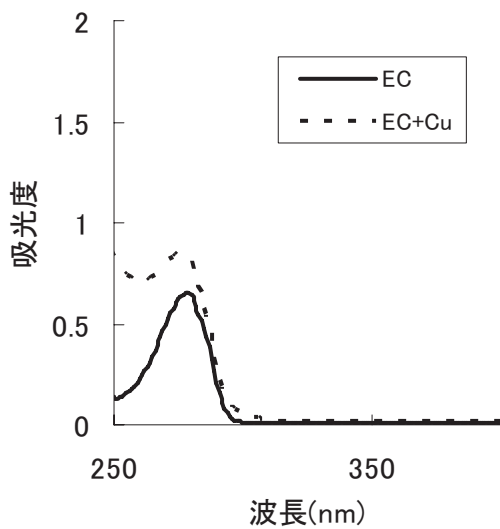


図 1-a ECの場合 (pH5.9)

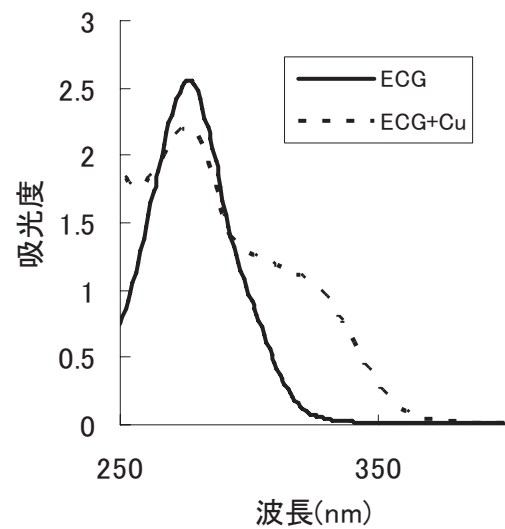


図 1-b ECGの場合 (pH5.9)

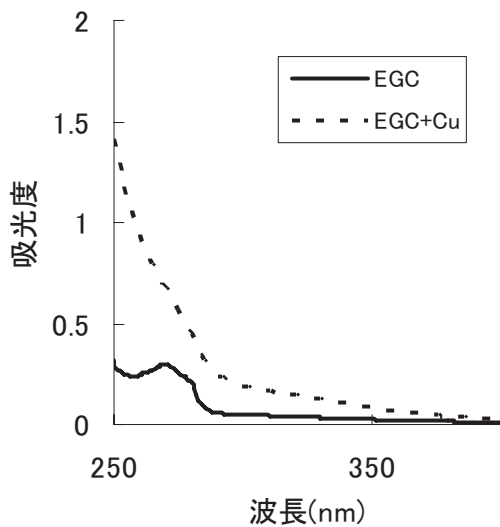


図 1-c EGCの場合 (pH5.9)

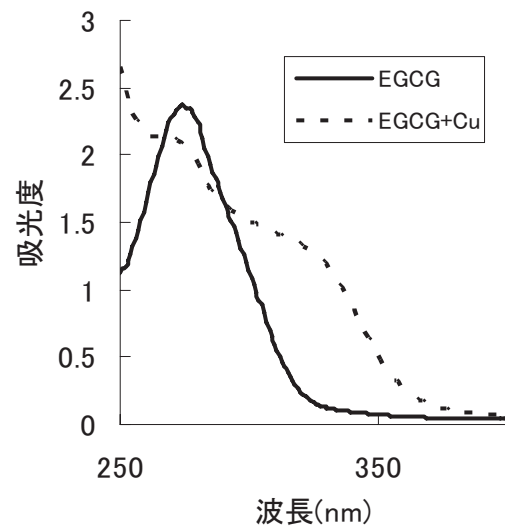


図 1-d EGCGの場合 (pH5.9)

図 1 各カテキン類標品にCuCl<sub>2</sub>を添加した場合の吸収スペクトルの変化 (CuCl<sub>2</sub>を添加してから20分後に測定)

図1-a~dは各カテキン類標品(EG, ECG, EGC, EGCG)溶液に、CuCl<sub>2</sub>を添加する前及び添加20分後の吸収スペクトルの変化を示す。今回、抽出残渣に付着している水分のpHは5.9であったため、このpHに設定した。いずれのカテキン類もCuCl<sub>2</sub>添加前には270~280nm付近に吸収ピークが見られた。しかし、CuCl<sub>2</sub>添加後の吸収スペクトルは、EGC(図1-c)及びEGCG(図1-d)において添加前と大きく異なっていた。

Hayakawaら<sup>5~6)</sup>は、銅イオン存在下におけるカテキン類の酸化活性について検討しており、今回観察されたCu<sup>2+</sup>添加によるスペクトルの変化は、報告されているEGC及びEGCGのCu<sup>2+</sup>存在下における吸収スペクトルの変化と同様の傾向であった。トリヒドロキシ基を分子内に有するEGC、EGCGはCu<sup>2+</sup>と安定な錯体を構成する<sup>5)</sup>ため、吸収スペクトルもこれに伴って変化したものと考えられる。

### 3.3 高速液体クロマトグラフ(HPLC)によるカテキン類の分析

図2は、各カテキン類標品の混合溶液にCuCl<sub>2</sub>を添加してからの各カテキン類濃度の経時変化を添加前の濃度に対する残存率で示したものである。EGCは添加直後からその濃度は大きく減少し、添加20分後以降は残存率は5%前後であった。

EGCGもEGCほど減少の程度は大きくないものの、添加20分後には添加前の20%にまで減少していた。

一方、ECについては、その濃度はCuCl<sub>2</sub>添加後、漸減するが添加100分経過後でもおおよそ70%が残存していた。ECGについてもECと同様の傾向にあったが、有意差は見られなかった。

Yoshioka<sup>7)</sup>らは、ESRによるカテキン類とCu<sup>2+</sup>錯体によるヒドロキシラジカルの生成について詳細

に検討しており、カテキン類の分子構造に関連したCu<sup>2+</sup>錯体の配位安定性に言及している。

EGC>EGCGの順にCu<sup>2+</sup>に対する錯体の安定性が高いことを報告している。今回の実験結果においても、カテキン類のうちEGC、EGCGはCu<sup>2+</sup>と安定な錯体を形成し、その結果EGC、EGCGの見かけ上の濃度が下がったものと考えられる。

### 3.4 核磁気共鳴分光分析装置(NMR)による分光スペクトルの測定

一般的に、NMRスペクトル分析においては、Cuが常磁性元素であるため、Cuを含む系ではNMRスペクトルがブロードニングし、構造解析に必要なカップリング情報が得られない。

一方、Hayashiらは、ガレート基を有する茶カテキン類(EGC, EGCG)がペクチンとの錯体を形成することを混合試料の<sup>1</sup>H-NMRの化学シフトの変位によって確認している<sup>8)</sup>。そこで、今回のカテキン類-Cu<sup>2+</sup>混合系試料における<sup>1</sup>H-NMR分析を行ってみたが、ブロードニングの影響が大き

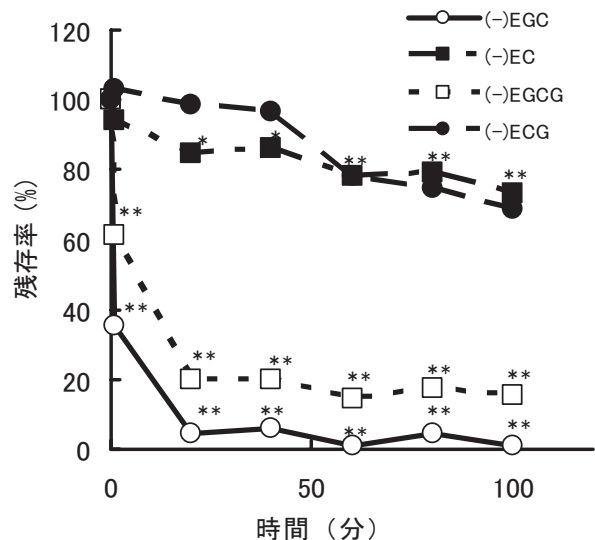


図2 各カテキン類標品の混合溶液にCuCl<sub>2</sub>を添加してからの各カテキン類濃度の経時変化(各カテキン類0.2 mM、CuCl<sub>2</sub> 1.6 mM)  
\*はp<0.05、\*\*はp<0.01で元の濃度に対して有意差があることを示す。

く、化学シフトの微妙な差異について有用な情報は得られなかった。

### 試験3 銅塩処理茶葉粉末の機能性評価

#### 3.5 銅塩処理茶葉粉末のカテキン類及び銅含有量

試験1の結果から、茶葉抽出残渣の緑色保持には、2.2による銅塩処理が効果的であったが、本技術を実用化するには、できる限り簡易でしかも低コストな処理が望ましい。そこで、予備試験として、2.2の乾燥工程を1工程省略し、抽出残渣と銅塩溶液を混合したまま、一夜放置し、その後洗浄乾燥する処理を行ったところ、緑色の保持効果も高かった（フェオフィチン変化率16%）

ので、素材としての機能性評価は2.8の処理によって得られた粉末で行った。試料の銅含有量は、銅塩処理試料で乾物あたり0.8% (w/w)であった。銅塩処理溶液の量・濃度から換算すると、茶葉には元の溶液に含まれる銅イオンの半量近くが利用されたことになる。試料のHPLCによるカテキン類含有量分析結果を表2に示す。抽出残渣には原料茶葉の約70%のカテキン類が残存していた。銅塩処理を行

うと、抽出残渣の約半量にまで減少した。

しかし、この減少は3.2、3.3で述べたように、カテキン類の特にEGC及びEGCGとCu<sup>2+</sup>との安定な錯体形成による見かけ上の減少であると考えられる。

図3は、銅塩処理した試料のHPLCクロマトグラムであるが、抽出残渣試料には見られなかった未知ピーク（保持時間約4分）が観察された。未知ピーク溶出液を分取し、ICP-AES測定したところ、銅が含まれていることが判明した。測定した銅濃度量から抽出試料当たり換算したところ、銅塩処理試料に含まれる銅濃度と同程度の濃度であった。未知ピークの同定は行っていないが、カテキン類と銅との錯体ではないかと推測される。

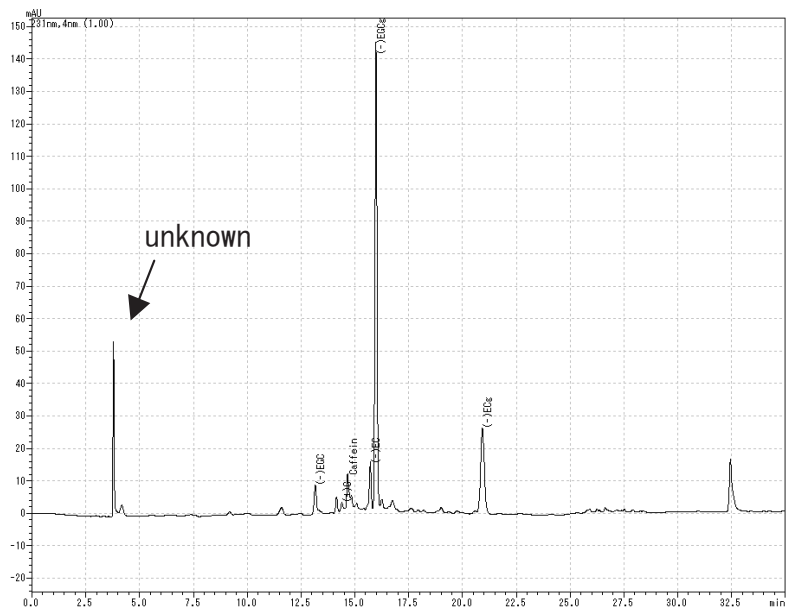


図3 銅塩処理した茶葉抽出残渣のHPLCクロマトグラム

表2 試料茶葉のカテキン類含有量

試料	カテキン類含有量					単位	計
	(-)EGC	(+)C	(-)EC	(-)EGCG	(-)EGC	% (w/w)	
原料茶葉	4.2 a*	0.2 a	1.3 a	6.5 a	1.7 a		13.9 a
抽出残渣	2.5 b	0.1 b	0.8 b	5.0 b	1.3 b		9.7 b
銅塩処理	0.3 c	0.1 b	0.4 c	3.0 c	1.2 b		5.0 c

\*同一測定項目において、異なる符号間で有意差あり (p<0.05)

### 3. 6 ホルムアルデヒド吸着能試験の結果

図4は、ホルムアルデヒド吸着試験の結果を示したものである。試験片を入れないブランクに比べ、ろ紙試験片を入れた場合には、いずれの試験区においても初期濃度の半分程度吸収していた。ろ紙試験片の中では、ろ紙のみに比べると接着剤や茶葉粉末混合品を塗布した試験区の方がより多くのホルムアルデヒドを吸着していたが、ろ紙のみでも吸着することを確認した。

一方、再放出試験結果(図5)では、ろ紙のみもしくは、ろ紙+接着剤の試験区に比較して抽出残渣混合品は再放出量は低かった。茶葉試料間では、銅塩処理試料よりも抽出残渣混合試料の方が、再放出量は少なかった。カテキン類と銅との錯体形成が、ホルムアルデヒドの吸着能に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

これまでにも、緑茶カテキン類は優れたホルムアルデヒド吸着能を有していることが報告されている<sup>4, 9~10)</sup>。今回の試験結果では、先の報告例ほど著しい低減効果が見られなかったが、これは茶葉抽出残渣を接着剤に混合する場合、カテキン類

そのものを接着剤に混合する場合に比べて、カテキン類濃度が低くなるためと考えられる。

### 3. 7 アンモニア消臭能の試験結果

図6は、試験片による一定濃度アンモニアガスの吸着程度を経時的に調査した結果である。茶葉抽出残渣及び銅塩処理区ともに、茶葉を含まない試験片よりもアンモニア濃度の低減効果は高かった。特に銅塩処理区では、吸着試験を開始してから20分後にはアンモニア濃度は5 mg/L以下にまで低減していた。アンモニアは、厚生労働省が指針を策定した室内汚染物質には含まれていないが、悪臭防止法に挙げられており、その規制基準範囲は1~5 mg/Lである。今回の試験では銅塩処理区が20分で基準範囲内に入った。アンモニアはペットの排泄物やトイレ臭に多く含まれているためこれらの臭いを低減する効果が期待される。

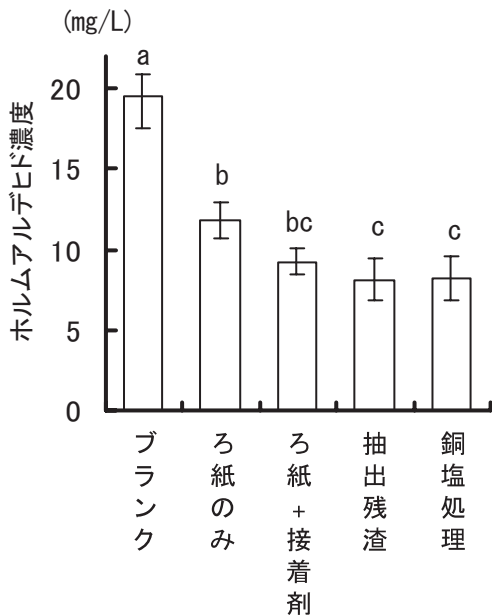


図4 ホルムアルデヒド吸着試験結果  
a,b,c:異なる符号間で有意差あり(p<0.05)

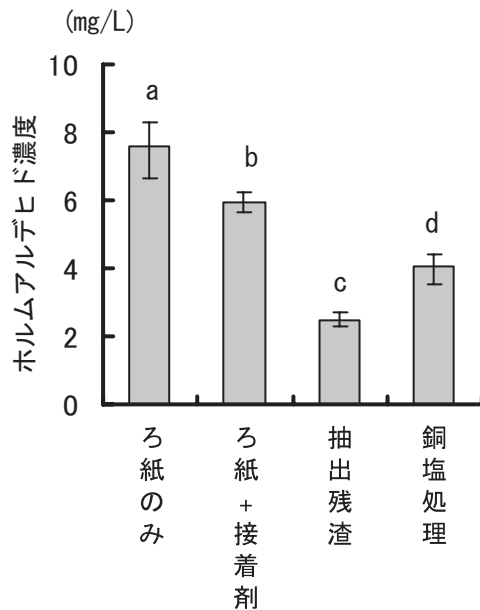


図5 ホルムアルデヒド再放出試験結果  
a,b,c,d:異なる符号間で有意差あり(p<0.05)



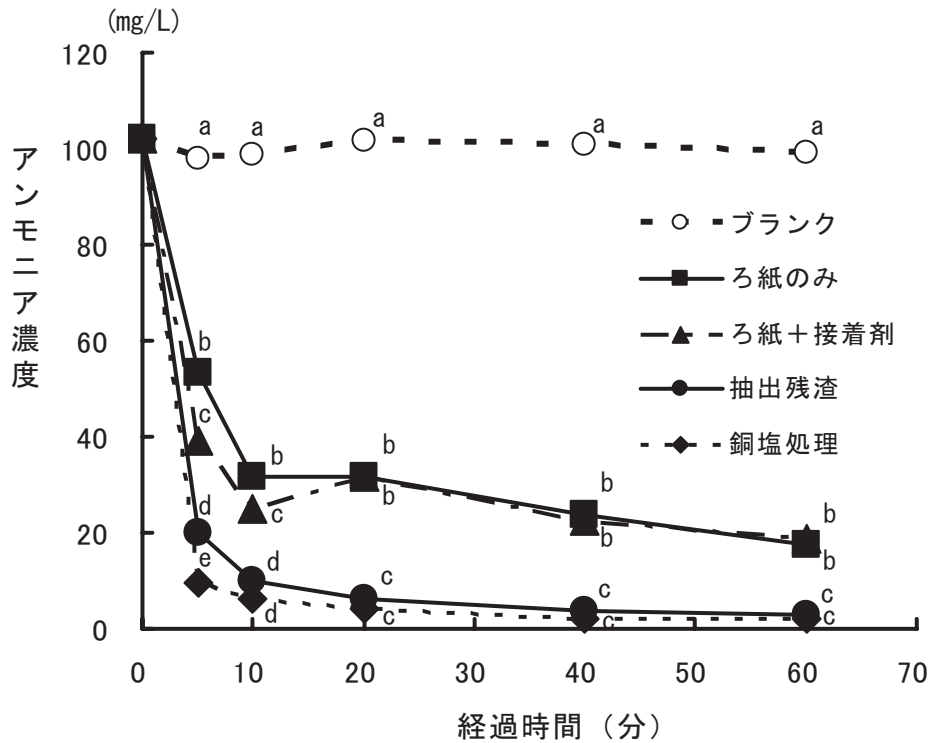


図6 アンモニア消臭能試験結果  
\*同一経過時間において、異なる符号間で有意差あり (p<0.05)

### 3. 8 抗菌効果試験結果

今回、作成した試験片は、茶葉抽出残渣及びその銅塩処理粉末を市販のでんぷん系接着剤に混合したものをろ紙に塗布したものであるが、抗菌性の評価はプラスチック製品などの抗菌性を評価する試験方法 (JIS Z 2801) に準じて行った。本試験方法では、抗菌加工製品の抗菌効果を示す指標として抗菌活性値が規定されている。これは、無加工品の24時間培養後菌数を抗菌加工品の24時間培養後菌数で除した数の対数値で、抗菌活性値が2.0以上で抗菌効果があると定義されている。今回の試験片の抗菌活性値を算出した結果を表3に示す。

ろ紙+接着剤の試験区で抗菌活性が見られたのは、今回使用した市販の接着剤には、あらかじめ抗カビ剤が含まれたものを使用したためと考えられる。しかし、茶葉抽出残渣を混合しただけでは、むしろ抗菌活性値は低下し、黄色ぶどう球菌に対しては抗菌効果は認められなかった。東口ら<sup>11)</sup>は、刈り落とし茶葉粉末を活用した健康壁紙の開発研究において、抗菌性を評価しており、茶葉粉末のみを塗工剤に混合した場合には、やや抗菌効果が低く、これに抽出カテキン類を添加すると抗菌性が高まることを報告している。このことから、今回の茶葉抽出残渣の抗菌効果の結果は、試験片のカテキン類濃度が低かったためではないかと推

表3 抗菌効果試験結果 (抗菌活性値)

	ろ紙+接着剤	抽出残渣	銅塩処理
大腸菌	6.5	3.1	6.5
黄色ぶどう球菌	3.3	0.8	5.0

測される。一方、銅塩処理したものはどちらの試験菌に対しても抗菌効果が見られ、銅による抗菌の相乗効果によるものと思われる。

緑茶カテキン類は優れたホルムアルデヒド吸着能を有していることがこれまでも報告されているが、これは緑茶から抽出したカテキン類による報告例が大半である。今回の試験では、茶葉抽出残渣を接着剤に混合しているため、緑茶抽出物そのものを接着剤に混合する場合に比べて、カテキン類濃度が相対的に低くなる。このことから、ホルムアルデヒド低減効果を主にした壁紙等の製品開発を展開するのであれば、接着剤への配合量をさらに増加することが望ましいが、これには接着剤本来の機能（接着力等）との関連性を検討する必要がある。また、アンモニアに対する消臭効果や抗菌効果は今回の試験で評価した試験片程度の配合量で十分に効果を発揮できることが期待できる。

残る検討課題として、銅塩処理の実用的な実施法を検討する必要がある。簡単な方法で設備費もかけずに実施する場合、例えば銅塩溶液を茶葉抽出残渣に噴霧し、攪拌混合して乾燥（コストをかけないなら天日乾燥など）・粉末化する方法が考えられる。今後、手法の現実的な検討を要する。

本技術を活用した具体的な製品イメージとして、天然資材を活用した介護現場等における消臭・抗菌シートへの展開が考えられる。

#### 4 まとめ

ペットボトル飲料製造時に排出される抽出残渣を想定して試料を調製し、低コストかつ単純な工程でしかも緑茶の機能性、特に消臭や抗菌性が期待できる原料素材の検討を行った。緑茶をイメージする緑色の保持を目的として、各種金属塩処理と色調の関係を検討した。また、緑色保持効果の

見られた銅塩処理とカテキン類との関係を調査するとともに、素材としての機能性（消臭・抗菌）の評価を行った。

##### (1) 金属塩処理による茶葉緑色保持効果の確認

茶葉抽出残渣を塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化銅(Ⅱ)の溶液で処理したところ、クロロフィルのフェオフィチン変化率は銅塩処理によるものが最も低く、また、測色結果においても、銅塩処理区のa\*値(赤み)が最も小さく(緑み方向)、外観上も、緑茶をイメージさせるのに十分な色調であった。これらのことから、茶葉抽出残渣の緑色保持には、銅塩による処理が効果的であることがわかった。

##### (2) 銅塩処理によるカテキン類との相互作用

カテキン類標品のリン酸緩衝液溶液の紫外可視分光吸収スペクトル分析を行ったところ、銅塩添加前後の比較では、EGC及びEGCGのスペクトル変化が大きく、またHPLCによる銅塩添加直後からのカテキン類含有量の経時変化においても、EGC及びEGCGが銅塩添加20分後にはもとの濃度の20%にまで低下していた。これらの変化は、他の関連報告からもカテキン類と銅との錯体が形成されたためであり、また、HPLCクロマトグラム上に出現した新しいピークに銅が含まれていることなどからも、茶葉の銅塩処理試料のカテキン類濃度の減少は、錯体形成による見かけ上の減少であると考えられた。

##### (3) 機能性（消臭・抗菌）評価

ホルムアルデヒド吸着能では、茶葉抽出残渣及び銅塩処理試料ともに吸着したホルムアルデヒドの再放出量を茶葉を混合しない対照区よりも低く抑えた。茶葉試料間では、銅塩処理試料よりも抽

出残渣混合試料の方が、再放出量は少なく、カテキン類と銅との錯体形成が、ホルムアルデヒドの吸着能に影響を及ぼしている可能性が考えられた。

アンモニア消臭能については、茶葉抽出残渣及び銅塩処理区ともに、対照区に比べアンモニア濃度の低減効果は高かった。特に銅塩処理区は、吸着試験を開始してから20分後にはアンモニア濃度を5 mg/L以下にまで低減していた。

抗菌効果は、JIS Z 2801に準じて評価したところ、銅塩処理したものは大腸菌、黄色ぶどう球菌のいずれの試験菌に対しても抗菌効果が見られた。

本研究は、(独)科学技術振興機構 JSTイノベーションプラザ京都版「平成19年度可能性試験(実用化検討)研究」の助成を受けて実施したものである。

## (謝 辞)

本試験を行うにあたり、ご指導・ご助言をいただいた京都学園大学 教授 谷吉樹博士、京都府中小企業特別技術指導員の早川潔博士に深く感謝いたします。

## (参考文献)

- 1) 伊奈和夫、坂田完三、富田 勲、伊勢村護 共編、茶の化学成分と機能、弘学出版 (2002)
- 2) 永田雅靖：新食品分析法 (日本食品科学工学会編)、650、光琳 (1996)
- 3) 後藤哲久、食品の機能性評価マニュアル集、農林水産省農林水産技術会議事務局及び食品総合研究所、p5 (1999)
- 4) 高垣晶子、深井克彦、南条文雄、原 征彦、渡邊雅之、櫻川智史、ホルムアルデヒドキャッチャー剤としての茶カテキン類の応用、木材学会誌、46、3、231-237 (2000)
- 5) F.Hayakawa, T.Kimura, N.Hoshino, and T. Ando, "DNA Cleavage Activities of (-)-Epigallocatechin, (+)-Catechin, and (-)-Epigallocatechin Gallate with Various Kind of Metal Ions, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 63, 1654-1656 (1999)
- 6) F.Hayakawa, Y.Ishizu, N.Hoshino, A.Yamaji, T.Ando and T.Kimura, "Prooxidative Activities of Tea Catechins in the Presence of  $Cu^{2+}$ ", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 68, 1825-1830 (2004)
- 7) H.Yoshioka, Y.Senba, K.Saito, T.Kimura and F.Hayakawa, "Spin-trapping study on the hydroxyl radical formed from a tea catechin-Cu (II) system.", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 65, 1697-1706 (2001)
- 8) N.Hayashi, T.Ujihara, and K.Kohata, "Reduction of Catechin Astringency by the Complexation of Gallate-Type Catechins with Pectin", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 69, 1306-1310 (2005)
- 9) 渡邊雅之、櫻川智史、高垣晶子、深井克彦、南条文雄、原 征彦、茶カテキン類のホルムアルデヒド吸着能 (Ⅲ) -製品への応用-、静岡県静岡工業技術センター研究報告、44、116 (1999)
- 10) 深谷謙一、櫻川智史、池上元一、深井克彦、南条文雄、原 征彦、ホルムアルデヒド吸着シートの開発、静岡県静岡工業技術センター研究報告、45、103-107 (2000)
- 11) 東口伸二、谷口良三、齋藤優子、坂岡宏司、早川 潔、刈り落とし茶葉を用いた健康壁紙の開発、文部科学省「地域研究開発促進拠点支援事業」けいはんな発RSP 可能性試験成果報告集、株式会社けいはんな、35-39 (2002)