

緑茶浸出液中の茶葉サポニンと水溶性ペクチンの分析

島 田 和 子

(山口県立大学生生活科学部)

原稿受付平成 15 年 5 月 14 日；原稿受理平成 15 年 10 月 20 日

Determination of Tea-Leaf Saponins and Water-Soluble Pectin in a Green Tea Infusion

Kazuko SHIMADA

Faculty of Human Life Science, Yamaguchi Prefectural University, Yamaguchi 753-8502

The tea-leaf saponins and water-soluble pectin in a green tea infusion were determined. A solid-phase extraction column (Sep-Pak C18 cartridge) was used for separating the infusion into three components. Two milliliters of infusion were injected into the column and eluted with 8 ml of distilled water to recover the fraction containing water-soluble pectin. In the next step, the fraction containing catechins was eluted from the column with 15 ml of 20% methyl alcohol in distilled water, and then the fraction containing tea-leaf saponins was eluted with 5 ml of 80% methyl alcohol in distilled water. The tea-leaf saponins and water-soluble pectin in the individual fractions were respectively determined by the phenol-sulfuric acid and carbazole-sulfuric acid methods. In the various green tea infusions, the tea-leaf saponin concentration of Gyokuro was much higher than those of Matcha, Sencha, Hojicha and Bancha. The water-soluble pectin content in the infusions of Gyokuro and Matcha was much more than those of Sencha, Hojicha and Bancha.

(Received May 14, 2003; Accepted in revised form October 20, 2003)

Keywords: green tea 緑茶, tea-leaf saponin 茶葉サポニン, water-soluble pectin 水溶性ペクチン, analytical method 分析方法, matcha 抹茶.

1. 緒 言

緑茶浸出液にはカテキン類、カフェイン、茶葉サポニン、水溶性ペクチンなどの機能性成分が含まれ、特にカテキン類は抗酸化作用、抗ガン作用、血中コレステロール低下作用、抗菌作用などの生理機能¹⁾が知られている。他の緑茶成分の中では、カフェインの覚醒作用及び利尿作用²⁾、ペクチンの水溶性食物繊維成分としての血中コレステロール低下作用³⁾が明らかにされている。近年、茶葉サポニン混合物（以後、茶葉サポニンとする）の抗菌作用⁴⁾、抗炎症作用⁴⁾、血圧低下作用⁵⁾、好中球活性化作用⁶⁾、抗アレルギー効果⁷⁾が報告された。また、茶葉サポニンは抹茶の泡立ち性の向上⁸⁾に関連しており、嗜好面での寄与も大きい成分である。緑茶浸出液中のカテキン類とカフェインは液体クロマトグラフィー法により容易に定量できるため、緑茶浸出液（飲料）中のそれらの含量については多くの報告^{9)~12)}がある。一方、茶葉サポニンはその

簡便な定量法が確立されていないため、緑茶飲料中の茶葉サポニン含量については報告がない。また、水溶性ペクチン含量についての報告¹³⁾も少ない。抹茶の泡立ち性には茶葉サポニンと水溶性ペクチンが大きく寄与するという報告がある¹⁴⁾。そこで本研究では、抹茶を含めた各種緑茶浸出液中の茶葉サポニンと水溶性ペクチン含量の測定を試みた。測定法は、固相抽出カラムを用いて緑茶浸出液成分を分画した後、分別した画分を用いて茶葉サポニンと水溶性ペクチンを各々定量する方法である。

2. 実験方法

(1) 標準試薬、試料および茶葉サポニンの調製

(-) - エピカテキン (EC), (-) - エピガロカテキン (EGC), (-) - エピカテキンガレート (ECG), (-) - エピガロカテキンガレート (EGCG) はフナコシ株式会社の研究用試薬を、D- α -ガラクトuron酸はナカライ

Table 1. Green tea samples and infusion conditions

Green tea	Price (yen/100 g)	Infusing condition			
		Amount of tea leaves (g)	Volume of hot water (ml)	Temp. of hot water (°C)	Infusing time (s)
Matcha (A)	2,500 * ¹	0.65	50	85	10 * ²
Matcha (B)	1,800 * ¹	0.65	50	85	10 * ²
Gyokuro (A)	4,000	10	60	60	120
Gyokuro (B)	2,000	10	60	60	120
Sencha (A)	1,000	3	100	80	100
Sencha (B)	300	2.3	100	100	30
Bancha	150	2.3	100	100	30
Hojicha	280	2.3	100	100	30

*¹ Price of Tencha, *² Stirring time (min).

テスク株式会社の特級試葉を使用した。緑茶試料である玉露、煎茶、番茶、ほうじ茶は山口市内の小売店で購入した。抹茶は京都府宇治市の(株)山政小山園から購入した碾茶を石臼にて碾いて調製した。茶葉サポニンの抽出および精製は、緑茶(碾茶)茶葉を用いて堤坂らの方法⁴⁾で行った。

(2) 緑茶浸出液の調製法

緑茶試料8種の浸出条件をTable 1に示した。ここでは、通常飲用する場合を想定し、抹茶以外の各緑茶の浸出条件は茶のいれかた研究会が報告した方法¹⁵⁾を採用した。各緑茶の浸出液は浸出時間経過後、直ちに茶葉を含む浸出液を水中で冷却して室温に戻し、濾紙にて濾過して調製した。

(3) 緑茶浸出液の固相抽出カラムによる分画(確定した分画法)

緑茶浸出液2mlをメタノール5mlと蒸留水5mlで前処理した固相抽出カラム(Sep-Pak Plus C18カートリッジ: Waters)に注入し、さらに蒸留水8mlを流して蒸留水画分(水溶性ペクチン画分)を回収した。次いで20%メタノール水溶液15mlをカラムに流して20%メタノール水溶液画分(カテキン類画分)を回収した後、80%メタノール水溶液5mlをカラムに通して80%メタノール水溶液画分(茶葉サポニン画分)を回収した。

(4) 茶葉サポニンの定量法

固相抽出カラムにて分画した緑茶浸出液の80%メタノール水溶液画分(茶葉サポニン画分)をエバポレーターにて濃縮乾固後、残渣を蒸留水4mlに溶解した。調製した試料液中の茶葉サポニンを以下に示すフェノール硫酸法¹⁶⁾にて定量した。試料液1mlに5%フェノール水溶液1ml、濃硫酸5mlを加え、80℃で30分間

処理した後、室温に戻した反応液の吸光度(490nm)を測定した。検量線作成用の標準物質として茶葉サポニン水溶液(0~200μg/ml)を用いた。

(5) 水溶性ペクチンの定量法

固相抽出カラムにて分画した蒸留水画分(水溶性ペクチン画分)を蒸留水で10mlに定容した。試料液中の水溶性ペクチンをカルバゾール硫酸法¹⁷⁾にて定量した。すなわち試料液0.8mlに4Mスルホン酸0.1mlと1Mほう酸0.1mlを加えて混合後、濃硫酸5mlを加えて沸騰水中で6分30秒間放置した。室温に戻した反応液に0.2%カルバゾール/エタノール液を0.2ml加えて攪拌し、再び沸騰水中で10分間放置した。室温で30分間放冷した後、525nmの吸光度を測定した。検量線作成用の標準物質としてD-α-ガラクトロン酸水溶液(0~100μg/ml)を用いた。

(6) カテキン類の液体クロマトグラフ(HPLC)分析

20%メタノール水溶液画分(カテキン類画分)と80%メタノール水溶液画分(茶葉サポニン画分)を各々エバポレーターにて濃縮乾固後、残渣を蒸留水2mlに溶解して試料液とした。試料液1mlにアセトニトリル1mlを加えた混合液をメンブランフィルター(0.45μm)に通し、その内の5μlをHPLCに注入した。カテキン類の検出のためのHPLC分析条件は前報¹⁸⁾に従った。

3. 実験結果および考察

(1) 緑茶浸出液中の茶葉サポニン含量測定のための予備的検討

緑茶あるいは生茶葉から茶葉サポニンを抽出し、その収量から求められた茶葉サポニンには、緑茶(乾燥

緑茶浸出液中の茶葉サポニンと水溶性ペクチンの分析

茶葉)には0.1%¹⁹⁾、生茶葉には0.07% (乾燥茶葉当たりは0.3%)⁴⁾含まれると報告されている。これらの報告は、茶葉サポニンの性質や構造決定の目的で行われており、大量の茶葉を用いて有機溶媒による抽出、脂溶性成分の除去、析出、液/液分配、濃縮、乾燥などの操作を経て茶葉サポニンが抽出されている。従って、上記の収量から求めた茶葉サポニン量は、抽出操作による損失を考慮すると、その含量よりも少なく見積もられている可能性がある。一方、緑茶浸出液すなわち緑茶飲料中の茶葉サポニン含量については報告がない。茶葉サポニンの生理機能^{4)~7)}および抹茶泡立ち性への寄与⁸⁾を考えると、緑茶飲料中の茶葉サポニン含量を簡易に測定できる方法の確立は重要である。

茶サポニンの簡易定量法として、茶種子サポニン混合物を測定した向井らの報告²⁰⁾がある。すなわち、茶種子の80%メタノール抽出液1 mlを固相抽出カラム (Sep-Pak C18 カートリッジ)に通し、次いで抽出液中の夾雑物 (カテキン類、カフェイン他)の除去のために、10 mlの蒸留水を流した後、カラムに保持された茶葉サポニンを80%メタノール水溶液5 mlで溶出させる。フェノール硫酸法すなわち茶葉サポニンの糖部分を発色させる方法にて溶出液中の茶葉サポニンを定量する。この方法にて緑茶浸出液の茶葉サポニンの定量を試みたところ、カテキン類およびカフェインが蒸留水での溶出処理後も固相抽出カラムに保持され、次の80%メタノール水溶液溶出画分 (茶葉サポニン画分)に溶出されることが認められた。このことはここには示していないがHPLCにて確認した。そこで茶葉サポニン画分に溶出されたカテキン類およびカフェインがフェノール硫酸法にて発色するかどうかについて標準物質を用いて検討したところ、カフェイン (0.14 mg/ml)は発色しなかったが、カテキン類で最も多く緑茶に存在するEGCG水溶液 (0.20 mg/ml)の吸光度は0.119となった。緑茶の種類、浸出条件により異なるが、緑茶浸出液にはカテキン類が1 mg/ml前後は含まれているので、茶葉サポニン画分にカテキン類が存在すると大きな定量誤差となる。向井らの報告²⁰⁾では、用いた試料は80%メタノール水溶液であるために、試料液添加および蒸留水溶出操作によりカテキン類はカラムから溶出され、フェノール硫酸法による茶葉サポニンの定量には問題はなかった。そこで向井らの種子サポニン簡易定量法を緑茶浸出液にも適用できるように改良することを試みた。

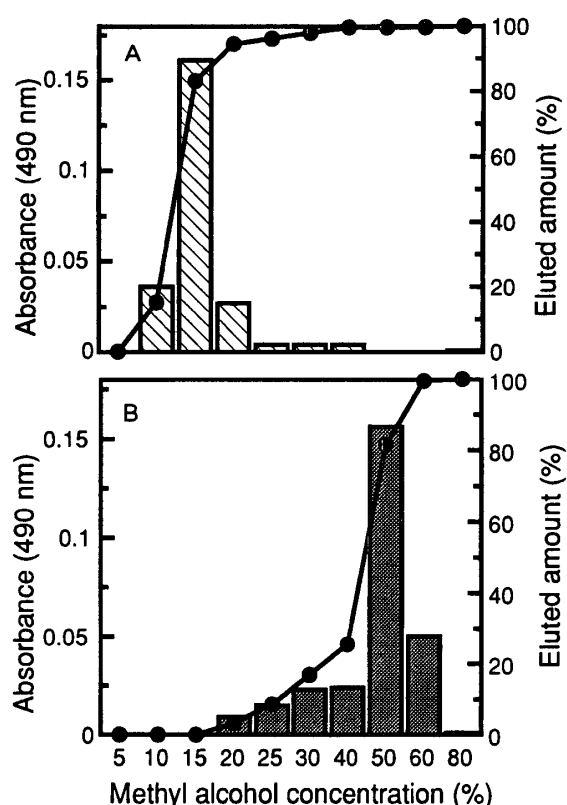
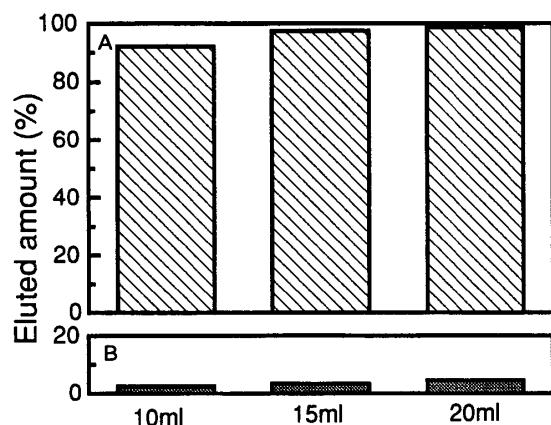


Fig. 1. Amounts of EGCG and tea-leaf saponins eluted by various concentrations of methyl alcohol in distilled water

A: EGCG, B: tea-leaf saponins, absorbance, eluted amount.

(2) 固相抽出カラムにおけるEGCGおよび茶葉サポニンのメタノール濃度による溶出性

まず初めにEGCGおよび茶葉サポニンの固相抽出カラムにおけるメタノール濃度による溶出性について検討した。EGCG水溶液 (0.4 mg/ml) または茶葉サポニン水溶液 (0.1 mg/ml)の2 mlを固相抽出カラムに注入、次いで蒸留水8 mlを流した後、5%から80%までの各メタノール水溶液15 mlを段階的に流した。各溶出液をエバポレーターにて濃縮乾固後、蒸留水2 mlに溶解した試料液1 mlをフェノール硫酸法にて発色させた。カラムに保持されたEGCGは10%メタノール水溶液から20%メタノール水溶液までの溶出で約95%が溶出された (Fig. 1)。一方、茶葉サポニンは15%メタノール水溶液までは溶出されず、20%メタノール水溶液でわずかに (添加量の3%以下) 溶出し、次いで25%から80%メタノール水溶液溶出までで全量が溶出された。これらの結果から20%メタノール水溶液でEGCGを溶出し、次いで80%メタノール水溶液で茶葉サポニンを溶出することにより両成分は分画



Volume of 20% methyl alcohol in distilled water

Fig. 2. Amounts of EGCG and tea-leaf saponins eluted by 20% methyl alcohol in various volumes of distilled water

A: EGCG, B: tea-leaf saponins.

できる可能性が認められた。

次に、カラムに試料液 2 ml 次いで 8 ml の蒸留水を通した後、20%メタノール水溶液のみで EGCG を溶出させる液量について検討した (Fig. 2)。20%メタノール水溶液を 10 ml 用いると、EGCG の回収率は 92%であったが、15 ml または 20 ml 流すと EGCG は 98%以上が溶出回収された。一方、茶葉サポニンは 20%メタノール水溶液を 10 ml 流すと 2.5%、15 ml では 3.3%、20 ml では 4.5%が溶出された (Fig. 2)。カラムに保持された EGCG の除去と茶葉サポニンの保持から考えると、20%メタノール水溶液を 15 ml 使用するのが最も望ましいと判断される。

(3) 固相抽出カラムにおける EGC, ECG および EC の溶出性

緑茶の主要カテキン類は EGCG, EGC, ECG および EC の 4 種であり、緑茶の種類等により多少異なるが、EGCG が最も多く全体の 50~60%を占め、次いで EGC, ECG, EC の順で多く含まれる²¹⁾。そこで先に検討した EGCG 以外のカテキン類である EGC, ECG および EC の 20%メタノール水溶液 15 ml での溶出状況について、先と同様の方法で検討した。EGC と EC では EGCG (Fig. 2) と同様に 20%メタノール水溶液 15 ml ではほぼ全量が溶出されたが、ECG は約 30%が溶出されなかった (Fig. 3)。ここには示していないが、カラムに保持された ECG は茶葉サポニン溶出のための 80%メタノール水溶液 5 ml で溶出された。しかし、EGCG や EGC と比較して ECG は元々茶葉に含まれる量が少なく²²⁾、浸出液中の濃度も低

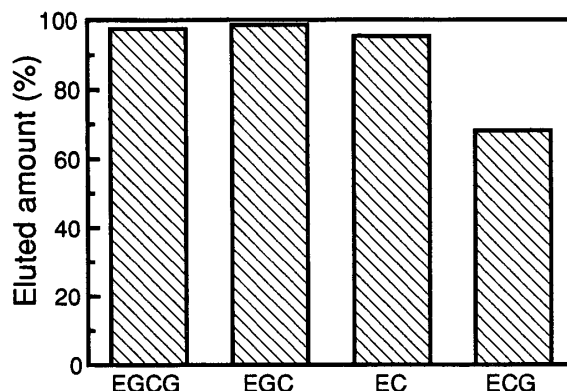


Fig. 3. Amounts of EGCG, EGC, EC and ECG eluted by 15 ml of 20% methyl alcohol in distilled water

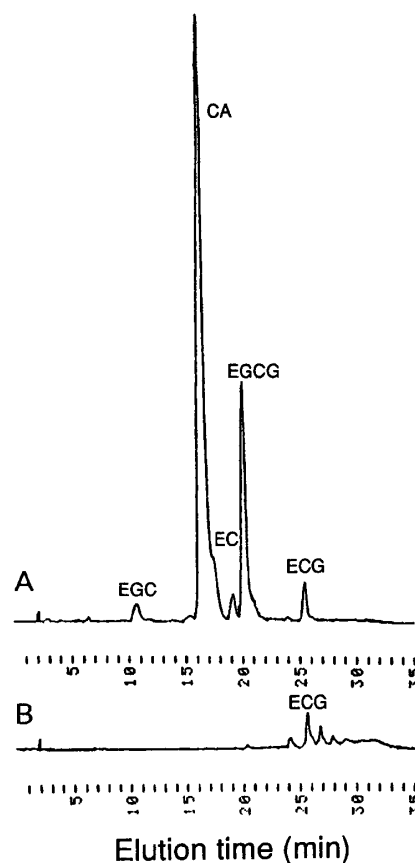


Fig. 4. HPLC chromatograms of catechins in a green tea (matcha) infusion

A: fraction eluted with 20% methyl alcohol in distilled water (catechin fraction), B: fraction eluted with 80% methyl alcohol in distilled water (tea-leaf saponin fraction).

い²¹⁾ ことから、また発色強度も茶葉サポニンに比べて約 1/6 と低かったことから、ECG が茶葉サポニン画分に混入しても茶葉サポニンの定量に及ぼす影響は小

緑茶浸出液中の茶葉サポニンと水溶性ペクチンの分析

Table 2. Contents of tea-leaf saponins and water-soluble pectin in the green tea infusions

Green tea	Tea-leaf saponins		Water-soluble pectin	
	mg/100 ml	(g/100 g)	mg/100 ml	(g/100 g)
Matcha (A)	27.0±0.4	(2.08±0.03)	25.4±0.8	(1.96±0.06)
Matcha (B)	22.9±0.4	(1.76±0.03)	34.8±1.5	(2.68±0.11)
Gyokuro (A)	58.4±6.3	(0.35±0.03)	29.2±0.9	(0.18±0.01)
Gyokuro (B)	86.2±2.1	(0.52±0.01)	43.3±1.0	(0.26±0.01)
Sencha (A)	31.9±2.0	(1.07±0.07)	7.6±1.0	(0.26±0.03)
Sencha (B)	21.2±1.6	(0.92±0.07)	8.6±0.2	(0.37±0.01)
Bancha	5.9±0.1	(0.25±0.01)	3.4±0.2	(0.15±0)
Hojicha	15.8±0.3	(0.69±0.02)	5.4±0.3	(0.24±0.02)

Each value is the mean±standard deviation of triplicate determinations. The values in parentheses are the contents of tea-leaf saponins or water-soluble pectin infused from tea leaves (g/100 g of tea leaves).

さいものと考えられる。

(4) 緑茶（抹茶）浸出液のカテキン類画分と茶葉サポニン画分の HPLC 分析

これまでの標準物質で検討した分画条件（実験方法参照）で抹茶浸出液の分画を試みた。抹茶浸出液の 20%メタノール水溶液画分（カテキン類画分）と 80%メタノール水溶液画分（茶葉サポニン画分）を回収し、両画分を HPLC にて分析した。その結果、カテキン類画分には EGCG, EGC, ECG および EC の各カテキンとカフェインが存在していたが、茶葉サポニン画分には ECG 以外のカテキン類は認められなかった（Fig. 4）。以上により、カテキン類のメタノール濃度による溶出挙動が HPLC 法により確認できた。従って、固相抽出カラムによる緑茶浸出液中の茶葉サポニンの分離定量が可能であると考えられる。

(5) 緑茶浸出液中の茶葉サポニンおよび水溶性ペクチン含量

確定した方法に従って、各種緑茶浸出液中の茶葉サポニン含量を測定した。また、固相抽出カラムに保持されない蒸留水溶出画分（水溶性ペクチン画分）中の水溶性ペクチンをカルバゾール硫酸法にて定量した。その結果、茶葉サポニンは玉露浸出液に多く含まれ、次いで煎茶および抹茶、ほうじ茶の浸出液であり、番茶浸出液が最も少なかった（Table 2）。水溶性ペクチンは玉露と抹茶すなわち覆下茶の浸出液に多く含まれることが認められた。今回の浸出液の調製は通常飲用する場合を想定して、各々 Table 1 の浸出条件で行ったが、茶葉サポニンと水溶性ペクチン含量は当然のことなが

ら浸出条件（茶葉に対する湯量など）により変動する。

以上の結果、固相抽出カラムを用いてカテキン類と茶葉サポニンを分画することにより、緑茶浸出液中の茶葉サポニンを簡易に定量できることが認められた。しかし、わずかであっても ECG の一部が茶葉サポニン画分に混入するため、この点の改良が今後必要であると考えられる。茶葉には少なくとも 4 種類の茶葉サポニンが存在することが知られており²³⁾²⁴⁾、最近、その一つの構造が決定された²⁵⁾。今後、その他の茶葉サポニンの構造が決定され、さらに HPLC 等による個別の茶葉サポニン定量法が開発されることが望まれる。

4. 要 約

緑茶浸出液に含まれる茶葉サポニンの簡易定量法について検討した。

(1) 緑茶浸出液中の茶葉サポニンをフェノール硫酸法にて測定すると、共存するカテキン類も発色し、大きな測定誤差が生じる。そこで、緑茶浸出液の茶葉サポニンとカテキン類を固相抽出カラムで分離して、茶葉サポニンを測定する方法を検討した。標準物質の EGCG を保持させた固相抽出カラムに 20%メタノール水溶液 15 ml を通すと約 95%の EGCG が溶出された。一方、カラムに保持された茶葉サポニンは 20%メタノール水溶液 15 ml を用いても 3%以下しか溶出されず、80%メタノール水溶液 5 ml で完全に溶出された。

(2) 緑茶の主要カテキン類の中で、EGCG, EGC および EC は 20%メタノール水溶液 15 ml で 95%以上が溶出されたが、ECG は約 30%が溶出されなかつ

た。しかし、ECG は EGCG, EGC に比べて緑茶に含まれる量が少ないことから、また、発色強度も茶葉サポニンの約 1/6 と低いことから、茶葉サポニン画分に ECG が混入しても大きな測定誤差にはならないと考えられる。

(3) 以上の検討結果から、緑茶浸出液の固相抽出カラムによる分画は次のとおりとした。緑茶浸出液 2 ml を固相抽出カラムに注入し、さらに蒸留水 8 ml を流して水溶性ペクチン画分(水溶性ペクチン定量試料)を回収した。次いで 20% メタノール水溶液 15 ml をカラムに通してカテキン類を除去した後、80% メタノール水溶液 5 ml を通して茶葉サポニン画分(茶葉サポニン定量試料)を回収した。

(4) 回収した画分を用いて、各種緑茶浸出液中の茶葉サポニンをフェノール硫酸法で、水溶性ペクチンをカルバゾール硫酸法で定量した。その結果、通常の飲用条件では、茶葉サポニンは玉露に多く、次いで煎茶および抹茶、ほうじ茶、番茶の順で多く含まれていた。水溶性ペクチンは玉露と抹茶すなわち覆下茶に多く含まれることが認められた。

本研究を行うにあたり、実験にご協力いただいた竹下 円さんと久富好美さんに感謝します。なお、本研究は、平成 9 年度～11 年度文部省科学研究費補助金基盤研究 (C) (2) 研究課題番号 09680031 によって行われたものである。

引用文献

- 1) 原 征彦, 中村好志, 富田 勲, 小國伊太郎, 村松敬一郎, 大森正司, 並木和子:『茶の科学』(村松敬一郎編), 朝倉書店, 東京, 124-183 (1991)
- 2) 村松敬一郎:『茶の科学』(村松敬一郎編), 朝倉書店, 東京, 183-188 (1991)
- 3) 辻 啓介:『食物繊維』(印南 敏, 桐山修八編), 第一出版, 東京, 132 (1995)
- 4) 堤坂(三種)裕子, 植村照美, 鈴木裕子, 杉浦友美, 吉田益美, 山口和政, 久木浩平:茶葉サポニンの抗菌作用及び抗炎症作用, 薬学雑誌, **116**, 238-243 (1996)
- 5) 堤坂(三種)裕子, 杉浦友美, 三輪洋司, 山口和政, 久木浩平:高血圧自然発症ラットの血圧に対する茶葉サポニンの作用, 薬学雑誌, **116**, 388-395 (1996)
- 6) 植村照美, 堤坂(三種)裕子, 奥 直人, 岡田昌二:サポニンによる好中球の活性化, 薬学雑誌, **115**, 528-536 (1995)
- 7) Akagi, M., Fukuishi, N., Kan, T., Sagesaka, Y. M., and Akagi, R.: Anti-Allergic Effect of Tea-Leaf Saponin (TLF) from Tea Leaves (*Camellia sinensis* var. *sinensis*), *Biol. Pharm. Bull.*, **20** (5), 565-567 (1997)
- 8) 寺田雅子, 田中佐和子, 山下久美子:抹茶の低分子性起泡成分の定性, 武庫川女子大学紀要, **31**, 17-20 (1983)
- 9) 寺田志保子, 前田有美恵, 増井俊夫, 鈴木裕介, 伊奈和夫:各種茶(緑茶, 半発酵茶, 紅茶)浸出液およびティードリンクス中のカフェイン, カテキン組成, 日食工誌, **34**, 20-27 (1987)
- 10) 末松伸一, 久延義弘, 西郷英昭, 松田良子, 原 京子, 小松美博:茶類飲料缶詰の成分変化に及ぼす pH の影響, 日食工誌, **39**, 178-182 (1992)
- 11) 渡部伸夫, 寺田久屋, 一色賢司:茶類飲料におけるカテキン類およびメチルキサンチン類の加工・貯蔵による変動, 日食工誌, **39**, 907-912 (1992)
- 12) 末松伸一, 久延義弘, 西郷英昭, 松田良子, 原 京子, 小松美博:緑茶飲料缶詰の嗜好性に及ぼす飲用温度と成分の影響, 日食工誌, **41**, 272-276 (1994)
- 13) 前田昭子, 日比喜子, 早川史子:抹茶の起泡性に及ぼす NaCl, CaCl₂, MgCl₂, 脂質の影響, 家政誌, **49**, 633-636 (1998)
- 14) 寺田雅子:抹茶の泡立ち, 界面, **25**, 570-577 (1987)
- 15) 茶のいれかた研究会:茶のいれかたの検討, 茶業研究報告, **40**, 58-66 (1973)
- 16) Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., and Smith, F.: Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Anal. Chem.*, **28**, 350-356 (1956)
- 17) Galambos, J. T.: The Reaction of Carbazole with Carbohydrates. 1. Effect of Borate and Sulfamate on the Carbazole Color of Sugars, *Anal. Biochem.*, **19**, 119-132 (1967)
- 18) 島田和子, 高橋美恵, 土師彩子, 上野原昌子, 松田範子, 野村朱美, 澤野悦雄, 佐伯和正:煎茶製造工程における茶葉の成分変化とその成分浸出性, 日食科工誌, **43**, 695-702 (1996)
- 19) 町田佐一:緑茶の化学的研究(第2報), 緑茶のSaponinについて(1), 農化, **14**, 301-308 (1938)
- 20) 向井俊博, 堀江秀樹, 後藤哲久:茶種子サポニンの簡易定量法, 茶業研究報告, **75**, 29-31 (1992)
- 21) 中川致之:『茶の科学』(村松敬一郎編), 朝倉書店, 東京, 107 (1991)
- 22) 池ヶ谷賢次郎:茶の製造と栄養成分, 食の科学, **117**, 29 (1987)
- 23) 橋爪昭人:茶葉サポニンの研究(第2報)茶葉サポニンを構成するサポゲニンと有機酸について, 農化, **43**, 750-757 (1969)
- 24) 橋爪昭人:茶葉サポニンを構成するサポゲニンと糖類について, 農化, **47**, 237-240 (1973)
- 25) Sagesaka, Y. M., Uemura, T., Watanabe, N., Sakata, K., and Uzawa, J.: A New Glucuronide Saponin from Tea Leaves (*Camellia sinensis* var. *sinensis*), *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58**, 2036-2040 (1994)