L－テアニンとD－キシロースの加熱によって生成する揮発性成分

誌名	茶業技術研究 = Study of tea
ISSN	03666123
著者名	原,利男 久保田,悦郎 堀田,博
発行元	農林水産省茶業試験場
巻/号	62号
巻号補足	
掲載ページ	p. 55-56
発行年月	1982年7月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

L-テアニンと D-キシロースの加熱によって生成する揮発性成分

原　利男・久保田悦郎・堀田　博

Volatile Compounds Formed on Heating L-Theanine with D-Xylose

By Toshiro HARA Etsuro KUBOTA and Hiroshi HORITA

茶の加熱香気の生成機構を明らかにするため，さきに茶の主要アミノ化合物である L-テアニンと D-グルコースの焙焼によって生成する揮発性成分を検索し，主要生成物として 1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone を同定するとともに，5種のピロール類，3種のピラジン類，4種のフラン化合物が生成することを明らかにした。[1)]

今回は L-テアニンと D-キシロースの加熱で生成する香気成分を調べ，さきに報告したピロリドン[1)]のほか，1-ethylpyrrole-2-aldehyde が比較的多く生成することを認めたので，その結果と香気特性などについて報告する。

実験には，L-テアニン 0.02 モルと等モルの D-キシロースを 500 m*l* なす型フラスコにとり，これに水 5 m*l* を加えてよく混合し，さきに報告した方法[1)]で 120～130℃ および 150～160℃ に1時間加熱し，その間に生成する揮発性成分を寒剤トラップで捕集し，エーテルで抽出し，GC および GC-MS 法で分析した。

GC には日立 063 型ガスクロマトグラフ（検出器 FID）を使用し，カラムは PEG 20M 5% (担体 Chromosorb G, AW-DMCS, 80～100 メッシュ)，ガラス製 0.3×200 cm とし，カラム温度は 60℃ から 200℃ まで 2 ℃/min の速度で昇温し，キャリヤーガスは N_2, 40 m*l*/min とした。

GC-MS 分析には，日立 RMU-6MG を使用し，質量スペクトル測定条件はイオン化電圧 20 eV，全電子電流 80 μA イオン加速電圧 3.2 KV であった。

揮発性物質の ガスクロマトグラムのうち，160℃ 加熱で生成したものを Fig. 1 に示した。また Table 1 に 130℃ 加熱で生成した揮発性物質から同定された化合物，Table 2 に 160℃ 加熱で生成した揮発性物質から同定さ

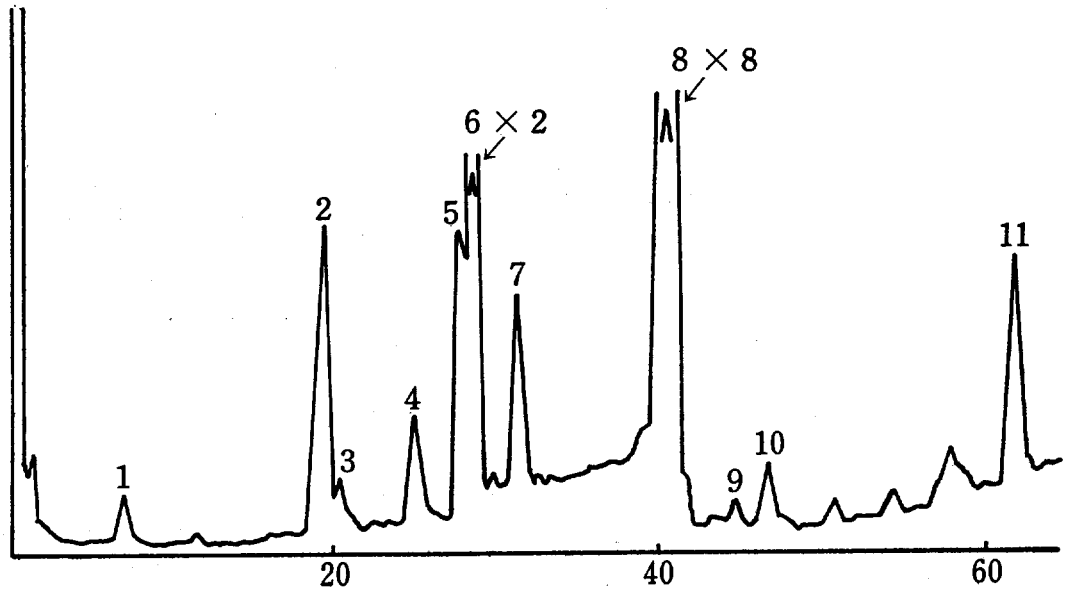


Fig 1. Gas chromatogram of the volatiles formed on heating of L-theanine with D-xylose (at 160℃).
Apparatus : Hitachi 063 gas chromatograph.
Column : 2 m×3 mm, PEG 20 M (5%) on chromosorb G (AW-DMCS).
Temperature programing : 60～200℃, 2℃/min.
Carrier : N_2 40 m*l*/min.

Table 1. The compounds identified from the volatiles formed on heating L-theanine with D-xylose (at 130℃)

Peak No.	Compound	Peak area (%)
2′	Acetic acid	3.7
3	Furfural	48.5
5	Pyrrolidone derivative (M^+ 111)	13.7
6	1-ethylpyrrole-2-aldehyde	
7	Furfurylalcohol	2.7
8	1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone	24.6
11	Unknown (M^+175)	1.0

Table 2. The compounds identified from the volatiles formed on heating L-theanine with D-xylose (at 160℃)

Peak No.	Compound	Peak area (%)
1	1-ethylpyrrole	0.3
2	Unknown (M^+123)	6.6
3	Furfural	0.8
4	Unknown (M^+150)	1.6
5	Pyrrolidone derivative (M^+111)	4.9
6	1-ethylpyrrole-2-aldehyde	11.4
7	Furfurylalcohol	2.2
8	1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone	48.5
9	Pyrrole derivative (M^+137)	0.4
10	〃 (M^+137)	0.7
11	Unknown (M^+175)	3.1

れた化合物を示した。

これによると，130℃ 加熱ではキシロースから生成したフルフラールが主要生成物であった。また，揮発性含窒素化合物としては，さきに同定した 1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone と，1-ethylpyrrole-2-aldehyde (M^+ 111 のピロリドン誘導体が分離できずにかなり混入する）が比較的多く生成した。

160℃ 加熱では，1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone が主要生成物で，1-ethylpyrrole-2-aldehyde も比較的多く生成した。

このほか，130℃ および 160℃ 加熱とも M^+175 の未知成分が共通して少量生成していたが，まだ同定するまでには至っていない。

以上の結果から，キシロースとテアニンの加熱反応で生成する揮発性含窒素化合物は，1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone が主要生成物であったが，次いで 1-ethylpyrrole-2-aldehyde が比較的多く生成しているのが特徴としてあげられた。

1-ethyl-3, 4-dehydropyrrolidone の生成経路として，L-テアニンがストレッカー分解し，環化，脱水して生成する経路を推定するとともに，官能検査による香気特性をさきに報告した。[1]

一方，1-ethylpyrrole-2-aldehyde は火入れした緑茶[2]およびかまいり茶†の揮発性含窒素化合物として最も多く含まれる化合物で，2.5-ジメチルピラジンとともに緑茶の加熱香気として重要な香気成分である。

この反応において 1-ethylpyrrole-2-aldehyde が生成する経路を推定すると，L-テアニンが加水分解してグルタミン酸とエチルアミンに分解し，エチルアミンと D-キシロースの加熱反応でこの化合物が生成するものと考えられる。このように N-置換ピロール-2-アルデヒドがアルドースとアミノ化合物の褐変反応で生成することと，その生成経路については Kato[3~5] の詳細な報告がある。

次に，1-ethylpyrrole-2-aldehyde のにおいを調べるため，加藤の方法[6]に準じて，D-キシロース 5 g を 10 ml の水に溶解し，酢酸 2.5 g を加えてよくかきまぜ，これに 2 g の 70% エチルアミン溶液を加え，沸騰湯浴中で 1 時間反応させて得られた反応物を酢酸エチルで 3 回抽出し，酢酸エチル層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し，無水硫酸ナトリウムで脱水し，濃縮したのち，濃縮物から分取ガスクロマトグラフィーによって，この化合物を分離した。

官能検査によって，調製した 1-ethylpyrrole-2-aldehyde の標品のにおいを調べたところ，くすりよう（漢方薬）のにおいを示した。

引 用 文 献

1) 原 利男：農化，**55**，1069 (1981).
2) 原 利男，久保田悦郎：食品工誌，**21**，495 (1974).
3) H. KATO：*Agr. Biol. Chem.*, **30**, 822 (1966).
4) H. KATO：*Agr. Biol. Chem.*, **31**, 1086 (1967).
5) H. KATO and M. FUJIMAKI：*J. Food Sci.*, **33**, 445 (1968).
6) H. KATO, H. SHIGEMATSU, T. KURATA and M. FUJIMAKI：*Agr. Biol. Chem.*, **36**, 1639, (1972).

Summary

The volatile compounds which were produced on heating of a mixture of L-theanine and D-xylose were analyzed by GC and GC-MS method.

As N-containing volatile compounds, 1-ethyle-3,4-dehydropyrrolidone was a major product and 1-ethylpyrrole-2-aldehyde was also produced.

A formation pathway of 1-ethylpyrrole-2-aldehyde in the heat reaction of L-theanine with D-xylose was proposed.

(Mar. 20, 1982)

† 田中伸三，岩浅 潔：日本食品工業学会第28回大会講演要旨，p. 46 (1981).