

## 緑茶の香気に関する研究

河端 信・大槻 耕三

Studies on Aroma of Green Tea

MAKOTO KAWABATA and KOZO OHTSUKI

The head space vapors of four kinds of green tea (Sen-cha, Gyokuro, Ten-cha and Mat-cha) were analyzed by gas chromatography. The chromatographic pattern of Sen-cha was different from those of the others, although the separation of the volatile compounds of the vapor was not enough. Organoleptic detection of tea aroma was performed under the gas chromatographic conditions and then four kinds of odor were recognized.

The denaturation of tea aroma was also studied. It was observed that the bad effect on the tea was multiplied by the conditions of high moisture and high temperature.

### 緒 言

緑茶の品質については古くから経験的に改良が積みかさねられてきて近年になっても品種改良，栽培法，つみとり法，加工法，保存法について多くの研究がある。

緑茶の品質保存は日常生活上の要求や製造加工販売者の必要上からもいろいろ工夫されてきた。本研究では緑茶の簡易な品質検査管理法の一つとしてガスクロマトグラフィーによる茶の Head space vapor の分析を試みてみた。まず茶の各種試料間でのガスクロマトパターンの差を見ること。またガスクロマトグラムに現われるピークの官能試験および各種標準化合物との異同，FPD 検出器による分析を行った。つぎに茶の変質とガスクロマトパターンの変化および官能審査との比較などを行ったのでここに報告する。

### 実 験 方 法

#### (1) 試 料

京都府茶業研究所製やぶきた種の煎茶と玉露および碾茶を使用した。いずれも昭和48年6月入手したもので最も新しいものである。抹茶は上記碾茶を実験直前に加工したものである。試料は褐色ビンに入れ密封して6°Cに保存し，使用する時は室温にもどしてから開封した。

#### (2) 香気成分の分析方法

緑茶の各試料5gを50mlの三角フラスコに採取

する。三角フラスコの口をパラフィルム3枚で覆い輪ゴムで気密にする。沸とう水中に6分間つけて加熱する。加熱後パラフィルムに注射針を突きさし三角フラスコ中の Head space vapor 5ml をぬきとり直ちにガスクロマトグラフ装置の試料注入口に全量を入れる。(3) 分析に使用した機器

ガスクロマトグラフ装置は島津製作所製 GC-4BPF型で，分離カラムには PEG-6000 (20%シマライト) を充填した 4m/mφ×2m ステンレスカラムを使用した。本報告では主に FID 検出器で分析したが，イオウ系化合物を検索する時には 139型 日立分光光度計のフォトマルチプライヤー部と 394nm の光学フィルターとから炎光光度検出器 (FPD)<sup>3)</sup> を組立てた。

#### (4) 茶を変質させるための装置

緑茶を変質させるための装置としては温度についてはふ卵器を使用し，光については9月の晴れた日の11時から3時までの太陽光を利用し，また湿度については底部に36.5%硫酸を入れたデシケータ中に各試料を入れ，40°Cに保つと相対湿度65%，6°Cに保つと相対湿度62%がそれぞれ得られるのでこの二種類に限って実験を行った。

### 結果および考察

緑茶の各種試料をカラム温度 70°C キャリヤー窒素ガス流速 40 ml/min (5 kg N<sub>2</sub> ガス圧) の条件で FID を検出器として分析を行うと図1に示したようなパターンが得られた。煎茶と玉露ではピーク1~ピーク9

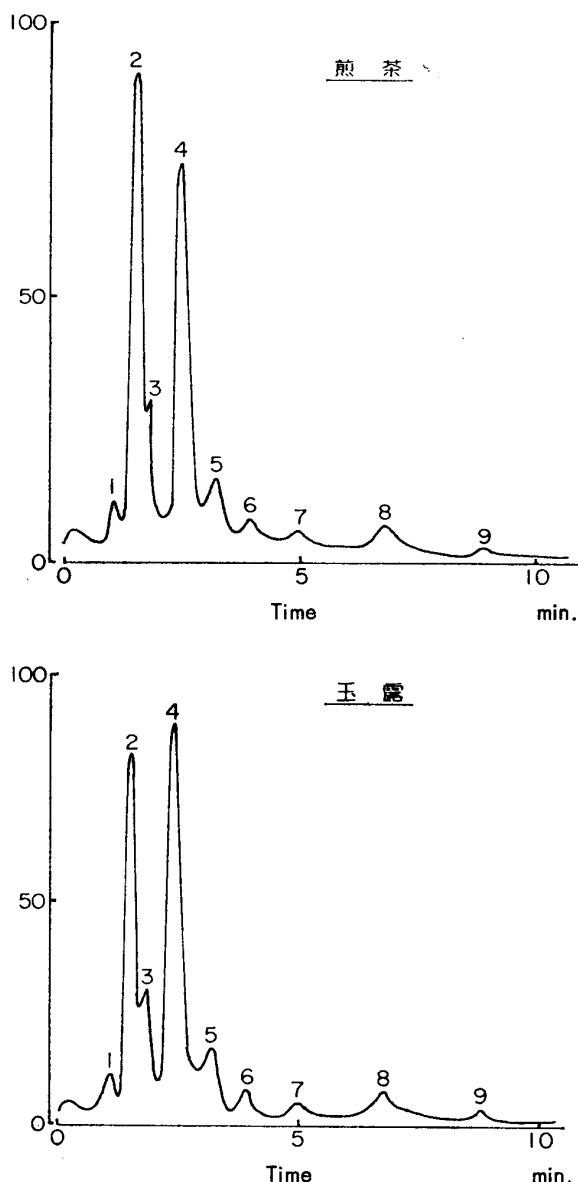


図1 各種緑茶の Head space vapor のガスクロマトグラム

まで認められたが、碾茶と抹茶ではピーク 9 は認められなかった。これらピークの保持時間は煎茶、玉露、碾茶、抹茶においてそれぞれ一致しているが、パターンは各試料で異っていた。ピーク 1 はいずれの場合も空気によるもので、これ以外のピークは茶の揮発性物質によるピークである。

煎茶ではピーク 2 が最も多く次にピーク 4 が続くが、玉露や碾茶や抹茶ではピーク 4 が最大で次にピーク 2 であった。碾茶や抹茶は玉露と全く同じではないが、似た傾向のパターンを示した。製品の加工工程または栽培法の差があるていどガスクロのパターンに影響を与えているとも考えられる。特に茶の焙焼によってパターンが著しく異なりピークも数多くなることが報告されている<sup>1),2)</sup>。

これらのピークの保持時間と茶の香り成分と報告されている多くの標準物質の保持時間と比べると、図1のピーク 2 近くに出る標準物質は n-吉草酸、フェノール、サリチル酸メチル、アセトフェノン、n-ヘキサン、ピーク 3 近くのものにはカプロン酸、ジメチルサルファイド、イソブチルアルデヒド、イソ吉草酸、ピーク 3 と 4 の中間の位置にイソ酪酸、メタノール、ピーク 4 の近くにはアセトン、エタノール、イソ吉草アルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアルコール、リナロール、ピーク 7 近くにはプロピオン酸、ピーク 7 に 1 分間ほど遅れて β-フェネチルアルコールのピークが現われた。この結果から図1の各ピークの保持時間とこれらの標準物質の保持時間が全く一致したものは少なく、図1の緑茶の揮発成分の各ピークはこれら標準物質の他にも数多くの化合物が混在して形成されているものと考えられる。

FID 検出器はたいいていの有機化合物を感度よく検出するのでガスクロの検出器としてすぐれたものではあるが反面図1のように 1 ピークに数種類の化合物が混在している場合その内のある化合物を定量することができない。すなわち検出が選択的でない。ここで検出に選択性のある FPD を試みた。検出部の水素炎に 394 nm の光学フィルターを用いてイオウ系化合物の検索を行った。まずイオウ系化合物の標準として硫化水素、ジメチルサルファイド、二酸化イオウをガスクロにかけてみた。分離カラムは同じものを使いキャリアガス流速 20 ml/min (3 kgN<sub>2</sub> ガス圧) カラム温度 40°C の条件で行った。図2にその結果を示す。ジメチルサルファイドは緑茶の新しい時に特によく感じられる青のり様香り物質と以前から報告されているも

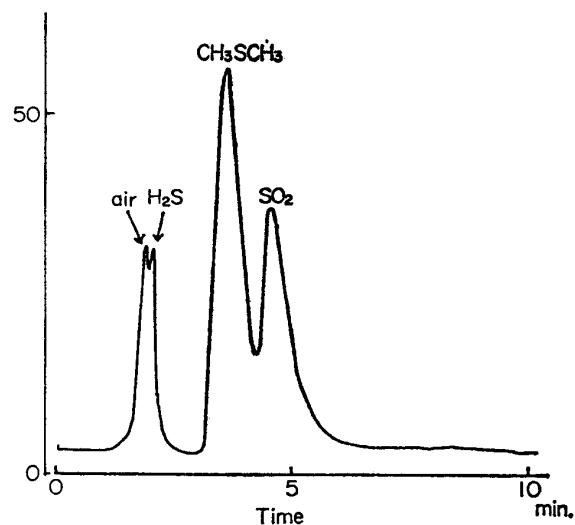


図2 イオウ化合物の FPD 検出器によるガスクロマトグラム

のである。図2と同条件で緑茶の各種試料の Head space vapor をガスクロにかけてみたところフォトマルチプライヤーの感度をできるだけ上げて何回も試みたが空気ピーク以外のピークは認められなかった。また試料の採取法を緑茶に熱湯を注ぎこの Head space vapor を注射器で吸い取る方法に変えて見たが、やはり空気以外のピークは認められなかった。本実験では試料をわずか気体 5 ml しか採取していないので試料量の不足が考えられる。また FPD 専用ガスクロマトグラフ装置ではジメチルサルファイドの検出量が 5~10 ng であるのに対し本報告に使用した装置では 500 ng が限界であったことも緑茶のジメチルサルファイドを検出できなかった原因の1つであろう。

つぎに緑茶の香気を 4 m/mφ×2 m のカラムで大きく群別することを試みた。カラム温度 40°C キャリヤーガス流速 20 ml/min (3 kgN<sub>2</sub> ガス圧) の条件で FID で検出される香気成分の各ピーク間隔をできるだけ広げた。図3においてピーク⑤は試料室注入時のガス圧変動によるものでピーク①は空気によるものである。ピーク②から⑧は緑茶(碾茶)の揮発成分によるものである。ピーク⑤には肩があることからさらに数成分が含まれていると思われる。各ピークの香気の種類を知るために FID 検出部をはずしテフロン管をつけて直接鼻で嗅ぐ官能試験を行った。この時には各ピークをチャート上に記録させることができないので図3と同条件下でガスクロを行い図3の各ピークの保持時間から位置を知り官能試験を行った。各ピークの香の種類は表1に示す。ピーク②は青のり様の匂いであるが頂点からすこし遅れた位置で感ぜられたことからピーク②はジメチルサルファイド以外の揮発性化合物が含まれる。これらのピークの匂いを再合成しても、もとの緑茶の匂いを再現しがたいことからカラムの充

表1 クロマトグラムのピークと匂い

ピーク番号	(匂いの種類)
2	青のり様の匂い
3	} 弱い焙焼臭
4	
5	匂いは感じられるが表現困難
6	弱いキャラメル様の匂い
7	感じられない
8	感じられない

填剤に強く吸着されてしまった香気成分があるものと思われる。

緑茶の変質にはその原因として湿度、温度、日光などが考えられているが、これらの原因を各種試料に加えてその時の変化をガスクロによって分析してみた。まず湿度65%温度 40°C の条件に曝らした各種試料をガスクロにかけると全体のパターンは大きく変化しないが、各ピークとも放置日数に比例して減少する傾向がある。また試料の全体の香気も弱っている。種類別にみれば煎茶においては上記条件下で12日間放置したものは図1のピーク2およびピーク4については30%近く減少し、特にピーク8は減少がはなはだしい。玉露においても同傾向を示した。しかし碾茶においては、ピーク2, 4の減少は認められなかったが、ピーク5, 6, 7, 8は著しく減少していた。碾茶のピーク2, 4が大きな減少を示さなかった原因の1つとして、碾茶は加工工程中に煎茶や玉露のような揉捻という操作がないため、茶の内組織が保たれ、湿度や温度を加えても他の緑茶ほど揮発成分を失うことが少ないのであろう。

抹茶の変質の激しいことは日常経験されるところである。抹茶を湿度65%温度 40°C 13日間放置すると図4(A)に示すようにピーク全部が減少し、特にピーク2, 4, 8が煎茶玉露の場合よりも激しく減っている。この試料の外観はもとのものに比べるとうぐいす色にまで変色しており一部塊状となっていて、こげ臭としめり気臭が強く感じられた。しかしながら湿度62%温度 6°C に21日間放置された抹茶の外観はもとのものに比べやや緑色が強くなり、しめり気臭が感じられた。このものをガスクロマトにかけてみると図4(B)に示すようにピーク5, 8が対照のものより減少している程度でパターンには大きな変化が見られなかった。抹茶を温度 40°C に13日間放置したものは外観がやや黄色に変色して弱いこげ臭が感じられ、これをガスクロにかけてみるとピーク2, 4, 8においてそれぞれ約10%, 30%, 50%の減少が認められたが、図4(A)

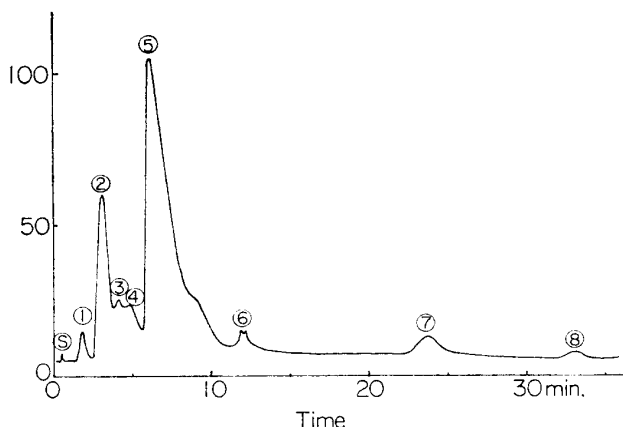


図3 碾茶の Head space vapor のガスクロマトグラム

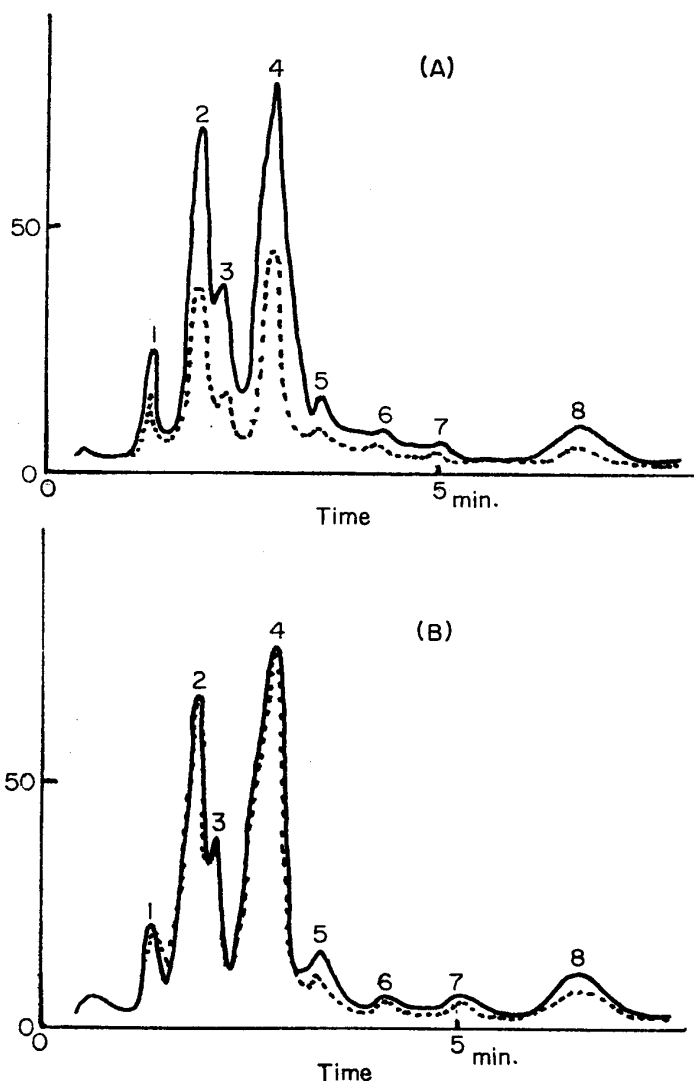


図4 各種変質抹茶の Head space vapor のガスクロマトグラム  
 実線は対照で点線は変質抹茶によるもの。  
 (A)湿度65%温度 40°C に13日間放置した  
 もの。  
 (B)湿度62%温度 6°C に21日間放置した  
 もの。  
 クロマトグラフ条件は図1と同じ。

ほどの激しい減少ではなかった。この抹茶の変質実験の結果から、高温または多湿だけの原因よりもこれらが同時に存在する条件は相乗的に緑茶の香気に悪影響を及ぼすことがわかった。これら変質した茶をガスクロにかけ各ピークの匂いを鼻で官能試験したが、こげ臭やしめり気臭に類する匂いを検出することができなかった。これら変質臭を検出するためには試料を濃縮し分離カラムの種類を選択することが必要である。

変質の最も激しく現われる抹茶を用いて日光の緑茶に及ぼす影響を調べた。試料はハイレックス-50のガラス(300 nm以上の光を透過させる。)製の三角フラスコに入れたものを太陽光に曝す。3~4時間太陽光

表2 各種抹茶の官能審査成績

審査項目	外 観	色	内質(香味)
各種抹茶			
対 照	良 好 10 点	10 点	10 点
湿度 65% 温度 40°C 3 日間	赤黒く悪い 3 点	赤 み 3 点	香氣ひきたたず 変質味 4 点
太陽光線 照射 4 時間	やや青黒い 7 点	やや赤み 8 点	新鮮さはあるが ひなた臭強い 1 点

注) 泡立ちは良好で3種類の間に差がない。

線を照射した抹茶は緑色がうすれ白くなってしまい、いわゆる日なた臭が強く感じられた。このものをガスクロマトにかけたが、クロマトパターンは対照のものと大差はなかった。ただしピーク4, 5, 7が数%程度増加することが認められた。

これら変質させた抹茶の官能審査が茶業専門家によって行われているので表2にその成績を示す。抹茶1g熱湯100mlを用い、外観、色、泡立ち、内質(香味)について採点され対照を10点とした減点法により表現されている。この成績によると湿度温度が加えられた抹茶については放置時間がわずか3日であっても色、外観、内質とも減点が多い。また太陽光線を短時間うけた抹茶は外観、色の減点は少ないが誰もが日なた臭を感じずる程度に変質されたものは専門家の減点は大きく製品として価値のないことがわかる。この日なた臭をガスクロのピークとして明確に捕えるところまで今回は至らなかったが、試料の Head space vapor の濃縮やカラムの種類の検討などにより、この変質臭をピークとして記録し数値化して製品の品質検査管理に役立てることが期待できる。

要 約

緑茶の煎茶、玉露、碾茶、抹茶の香气分析のために、Head space vapor 5 ml をガスクロマトにかけたところ煎茶と他種の茶の間にピークの大小による差を認めしたが、基本的には同じ傾向のパターンを示した。ガスクロマトによって分離された各ピークの鼻による官能試験では4種類確認できたが、茶の全体の香气をこれら4種だけで構成されているとは言い難い。またイオウ系香气成分の分析を簡易 FPD で行ったが感度の問題と試料が少ないことから検出できなかった。緑茶の変質とガスクロマトパターンの変化を検討したところ、高温多湿の条件下では高温だけまたは多湿だけの条件

下よりも激しく茶を変質させることがわかった。

この研究を進めるにあたって多大の仕事を分担されました中川貴二氏、および緑茶の各種試料を提供されました京都府茶業研究所の故倉宏至氏に深謝致します。また抹茶の製造にお骨折り戴きました福寿園の若原義道氏に感謝致します。

(1974年7月29日受理)

#### 文 献

- 1) 農林省静岡茶業研究所報告, 昭和44年, p 14, 5  
茶の香気成分に関する研究.
- 2) T. Yamanishi, S. Shimojo, M. Ukita, *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2147 (1973).
- 3) S. S. Brody and J. E. Chaney, *J. Gas Chromatogr.* **4**, 42 (1966).