紅茶タンニン中の窒素の存在

静岡大学農学部 中 林 敏 郎

Nitrogen in Black Tea Tannin

By Toshio NAKABAYASHI

1. ま え が き

近年食品の褐変現象が問題となっており、この褐変機構は主にカルボニル化合物とアミノ酸との間に起るいわゆるアミノ-カルボニル反応によつて、メラノイド色素が形成されるためといわれている。通常の食品の場合には、主に還元糖のカルボニル基がこの反応に関与するのであるが、ポリフェノール類の最初の酸化生成物であるキノン類も広義の活性カルボニル化合物と考えられるので、このキノンとアミノ酸との間にもアミノ-カルボニル反応が起つて、メラノイド色素を形成することは当然予想されるところである。

例えば MASON¹⁾ はポリフェノールオキシダーゼの存在の下で、*o*-ジフェノールと蛋白質との間に次の反応が進行すると報じている。

1. catechol + O → *o*-quinone + H₂O
2. *o*-quinone + amine → aminohydroquinone
3. aminohydroquinone + *o*-quinone →
aminoquinone + catechol

又 HACKMAN²⁾ 等はカテコールは酸化酵素や酸化剤の存在の下で、アミンやアミノ酸と反応して

を生成することを報じ、著者も林檎果肉の褐変現象の研究において、ポリフェノールオキシダーゼはアミン類を酸化しないが、これに少量のカテコールを添加すると、酸素の吸収が始つて反応液は赤色～紫色に変化することを認め、これは *o*-キノンとアミンとが結合したためであろうと推定した。

したがつて、従来経験的に蛋白態窒素の多い茶葉からは良質の紅茶が得られないといわれている原因の一部は、紅茶製造中に酸化酵素によつて生成されたキノン型タンニンと、アミノ酸や蛋白質との間のアミノ-カルボニル反応によつて、暗褐色のメラノイド色素が生成されるためであり、先に大島及び著者が分別した紅茶タンニンの3成分のうち、水色及び味を損う酸化重合タンニンがこのメラノイド色素に相当すると推定される。

この問題は紅茶の品質に大きな影響をもつと考えられるので、著者は紅茶タンニンの各部分について更に分別精製して分析を行い、その中の窒素の存在を検討することによつてこの問題を明らかにすることとした。

2. 紅茶タンニンの分別精製

昭和30年鹿児島県枕崎紅茶試験地で作つた紅茶粉末を用い、先に行つた分別法⁴⁾を改良して、紅茶タンニンを分別し、FRIEDLICH⁵⁾の改良法によるケルダール法で窒素を定量しつつ、タンニンの各部分の窒素含量が一定又は無視し得る程度になるまで、第1表のように精製を行つた。

第1表においてCは未酸化のカテキン類に、Oはタンニン酸化物に、P₁、P₂は酸化重合物に相当するが、C及びOはその窒素含量がいずれも微量であるので、メラノイド色素には該当しない。そこでP₁及びP₂について検討を行うこととした。

3. P₁ の 分 析

P₁は黒褐色の粉末で窒素1.02%、灰分0.03%を含み、水にほとんど不溶、アルコール及びアルカリに溶けて暗褐色を呈する。P₁を5%塩酸で5時間加水分解して分解生成物をペーパークロマトグラフ法でしらべると、第1

第1図 P₁加水分解物のペーパークロマトグラム (FeCl₃呈色)

第1表 紅茶タンニンの分別

図のように 塩化第二鉄で暗青色に呈色する3個のスポットが検出されるが、他にニンヒドリン、ドラゲンドルフ及びベンゼチデン試薬で呈色するスポットは認められないから、 P_1 の窒素は蛋白質、アミノ酸やカフェインに由来したものでないことが判る。特にニンヒドリンで反応しないことから、 P_2 の窒素は第2級以上の形態でタンニンに結合していると考えられ、したがって P_1 はアミノキノンの酸化重合物であらうと推定される。

4. P_2 の 分 析

P_2 は褐色の軽い粉末で窒素8.33%、灰分3.6%を含み、

熱水にやや可溶、アルコールに不溶、アルカリに溶けて暗褐色を呈す。5% 塩酸による分解物のペーパークロマトグラムは、第2図のように塩化第二鉄、ニンヒドリン及びベンゼチデン試薬でそれぞれ数個のスポットが検出され、ヘルトラン氏法で測定すればグルコースとして17.7%の還元性物質が定量される。この結果より、 P_2 は蛋白質約50%、ヘミセルローズ等の炭水化物約20%、タンニン約20%よりなることが推定され、蛋白質の一部にタンニンがアミノキノ型に固く結合し、これにヘミセルローズとタンニンとの結合物が混在していると考えられる。

第2図 P₂ 分解物のペーパークロマトグラム F₁~₃: FeCl₃ 陽性スポットN₁~₆: ニンヒドリン陽性スポットB₁~₄: ベンザデニン陽性スポット

5. む す び

以上の実験結果から、紅茶タンニン中の酸化重合物はアミノキノンの酸化重合物と、蛋白-タンニン結合物とよりなるメラノイド系の色素と考えられ、これは紅茶製造中にキノン型のカテキン類が遊離のアミノ酸や蛋白質と結合し、これが酸化重合して生成される。

したがって蛋白態窒素の多い茶葉を用いて紅茶をつくる時は、かかるメラノイド色素の形成が進行して暗褐色を増し、不溶性タンニンを増加する等、紅茶品質の低下をもたらすようになると推定される。

6. 参 考 文 献

- 1) MASON, H. S.: *Nature*, 175, 771 (1955).
- 2) HACKMAN, R. H. and A. R. TODD: *Biochem. J.*, 55, 631 (1953).
- 3) 中林敏郎: 農化, 28, 212 (1954).
- 4) 大島康義, 中林敏郎, 石橋幸枝: 農化, 28, 269, 614 (1954).
- 5) FRIEDRICH, A.: *Ztschr. Physiol. Chem.*, 216, 68 (1933).

Summary

The purified two tannin fractions, which were formed by the oxidation and polymerization of catechins, were isolated from black tea. One fraction contained 1.02% of nitrogen and the other 8.33%.

It is, therefore, supposed that the oxidized quinone-type tannin made a melanoidin pigment as the result of the combination with amino acid and protein and spoiled the quality of black tea.

(Feb. 21, 1956)