紅茶香気の強化に関する研究

(その1) 紅茶製造中の精油成分の変化

静岡大学農学部 中 林 敏 郎

Studies on the Enrichment of Black Tea Aroma (Part 1)

Chemical Change of Essential Oil on the Black Tea Manufacture

By Toshio NAKABAYASHI

1. ま え が き

紅茶の香気は緑茶と異なり、その製造過程に茶生葉成分から複雑な変化を経て新たに生成せられると考¹⁾えられているが、その香気の本態は武居²⁾及び山本等の詳細な研究にもかかわらず未だ明らかでなく、更にその生成機構に至つては全く推定の域を出ない。

特にわが国で作られる紅茶の大部分は、品種及び気候風土が不適當で且つ原料茶葉が粗悪なために、その香気がきわめて弱く、紅茶香気の改良強化は強く望まれているところで、そのためにはまず香気の本態及びその生成機構を明らかにし、それに基いてわが国の茶葉に適した香気強化の紅茶製造法が考慮されるべきであろう。

以上の見地に基いて、著者はまず紅茶製造中における精油成分の変化を化学的に検討することとした。

2. 紅茶の製造

昭和30年7月上旬、在来種二番茶の欽摘み生葉4貫目を用い、15~20°で20時間自然萎凋(重量減35%)したものを常法通り1時間半揉捻し、28~30°で2時間醗酵せしめた後、抽斗式乾燥機を用い100°Cで30分乾燥(重量減72%)して造つた。かくして得られた紅茶は水色は良好であつたが、やや醗酵過度で味及び香気は弱かつた。

3. 精油の分離

上記の各段階において生葉1貫目あたりの茶葉をとり、これを第1図の装置を用い1分間30 ccの速度で、蒸留残渣にほとんど香気が感ぜられなくなるまで水蒸気蒸留を行い、生葉より5 L、萎凋葉より3 L、以後の茶葉より2 Lずつの留液を得た。

この留液に食塩を飽和せしめてエーテルで3回抽出、抽出液を脱水後、注意してエーテルを完全に留去してそれぞれの精油を得た。

第1図 茶葉精油蒸留装置

4. 香気の変化

水蒸気蒸留中第1図のaより漏出する香気の変化は次の通りで、得られた精油の香気も同じであつた。

- i. 生葉：緑茶様の生葉臭がきわめて強く、僅かに甘い香りを伴う。
- ii. 萎凋葉：生葉臭が引き続き強いが、これにアルデハイド様の甘い香りを若干伴う。
- iii. 揉捻葉：生葉臭は弱くなり、アルデハイド様の甘い刺戟臭が著しく強くなる。
- iv. 醗酵葉：生葉臭はほとんど消え、アルデハイド様の甘い刺戟臭がきわめて強く、やや重い感じを伴う。
- v. 乾燥葉：アルデハイド様の刺戟臭は弱くなり、紅茶特有の甘く重い香りが強くなる。

5. 精油成分の化学的諸性質

得られた各精油についてその収量を秤量して求めた後、それぞれにエタノールを加えて10 cc となし、その1 cc ずつについて酸量をフェノールフタレンを指示薬とした場合の $N/20$ NaOH の消費量を10倍して表わし、エステル量は $N/20$ KOH 5 cc とともに30 分間静かに煮沸後、フェノールフタレンを指示薬として $N/20$ HCl で

滴定し、鹼化に要した $N/20$ KOH 量に相当する $N/20$ NaOH 量の10倍より酸量を除いて表わした。

又カルボニル量は友田³⁾の報告に従い、5% NaHSO_3 10cc を加えて30分氷冷後 $N/100$ I で滴定して、カルボニル化合物と結合した NaHSO_3 に相当する $N/100$ I 量を10倍して表わした。以上の方法で分析した結果を第1表に示す。

第1表 紅茶精油の化学的諸性質 (生葉1貫目当たり)

過	程	収 (mg)	量 ($N/20$ NaOH cc)	エス テ ル 量 ($N/20$ NaOH cc)	カル ボ ニ ル 量 ($N/100$ I cc)
生	葉	134	0.50	3.64	10.0
萎	凋	520	0.75	5.88	10.6
揉	捻	312	2.75	10.55	111.9
酵	酵	326	2.20	13.33	124.4
乾	燥	316	1.60	7.13	120.0

第2表 紅茶精油の定性反応

過	程	硝酸銀還元反応	ベンチジン反応	フロログルシン反	β -ナフトール反	2,4-ジニトロフェニルヒドラジン反応
生	葉	+	±	+	淡紅色+	±
萎	凋	+	±	+	微褐色+	±
揉	捻	+++	黄褐色++	橙赤色++	// +	橙赤色++
酵	酵	+++	// ++	// ++	紅褐色+	// ++
乾	燥	++	黄色+	// ++	褐色+	// ++
ベンズアルデハイド		+	橙赤色	紫紅色	微黄色	橙赤色
ペリルアルデハイド		+	黄色	褐色	黄褐色	濃橙色
シナミックアルデハイド		+	黄褐色	橙赤色	微褐色	橙赤色
チトラー		+	黄色	黄褐色	赤褐色	濃橙色

6. 定性反応及びペーパークロマトグラフ

斑点法により精油のアルコール溶液を濾紙に滴下後、種々の呈色試薬を噴霧して反応を検討した結果を第2表に示す。

又精油のアルコール溶液に塩酸2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを加えて1夜放置し、生ずる赤褐色のヒドラゾンの沈澱を遠心分離して集め、KIRCHNER 等の報告に従つて、東洋濾紙 No. 50 を用い5% エーテルを含む石油エーテルで展開して、第2図のごときクロマトグラムを得た。

7. 考 察

第1表に示したように、茶葉の精油成分は紅茶製造中に著しい変化を受ける。今精油の収量をみると、茶生葉の精油は他の段階の茶葉に比べてその蒸留が困難で、残渣にほとんど香気が残らなくなるまでに5 L の留液を生じたが、それでもその精油の収量はきわめて少い、これ

第2図 紅茶精油の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンのペーパークロマトグラム

に対して萎凋以後の茶葉では蒸留が容易で、しかもその収量は著しく大きい、その原因は明らかでないが、少くともその一部は茶葉の軟化及び破壊による溜出の易化に基くと考えられるとともに、その収量は茶葉の精油含量に平行するとみてよい。したがって萎凋による精油収量の増大は、萎凋中に精油が新たに生成されることを示しており、この増大した精油が紅茶香気の前駆物質であるとするれば、従来いわれているように、紅茶の香気はその萎凋条件のいかに大きく影響されることとなる。

その後揉捻によつて精油量が減少するのは揮発性の部分が失われたためと考えられる。これに対して加熱乾燥の際、相当量の精油が揮発減少したと考えられるにもかかわらず、乾燥葉の精油量が醗酵葉のそれとほとんど変わらないことはきわめて注目すべき現象である。これに関連して著者は紅茶のアスコルビン酸研究のために、少量の茶葉を乳鉢を用いる搗碎法でつくつた際、醗酵葉では紅茶香気はきわめて弱いが、加熱乾燥で紅茶特有の香気が急激に生成される事実を認めた。これらの事実から乾燥の際醗酵葉の精油中相当量の揮発部分が失われると同時に、加熱によつて新たに紅茶特有の香気が多量に生成されることが予想され、したがって乾燥葉の精油量が大きいと推定される。

酸量が揉捻で増加するのは組織の破壊によつて揮発性酸が新たに生成されるため、その後徐々に減少するのは加熱による揮散及び一部エステル化されるためと考えられ、これに対しエステル量が揉捻及び醗酵で増加するのは、エステラーゼの作用によるエステル生成が進行するためであり、乾燥でその一部は揮散することが認められる。

第1表において最も顕著な変化を示しているのはカルボニル化合物であつて、その変化は前述の紅茶製造中の香気の変化とよく平行している。すなわち揉捻によつてアルデハイド様の刺戟臭が強くなるとカルボニル量は急激に増大し、醗酵でも更に同様な増加を続ける。加熱乾燥ではカルボニル量はほとんど変化しないが、その香気は刺戟臭を失つて紅茶特有の香気となつていることから、カルボニル化合物の内容が変化しているものと推定される。このことは第2表及び第2図の結果からも支持され、カルボニル反応は揉捻以後に顕著となり、特にその2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの沈澱の生成は、生葉及び萎凋葉ではきわめて僅かであつたが、揉捻以後の精油では多量に得られ、そのヒドラゾンのクロマトグラムは生葉より醗酵葉まではほぼ同様なスポットが増大しているにすぎないが、加熱乾燥でそれまでのスポットの大部分が消失して原点に多量のヒドラゾンが残留し、明らかに構成カルボニル化合物が変化していることを示している。

かかる現象はこれらカルボニル化合物の生成、変化の機構が明らかでないにしても、さきに精油収量の場合に

も述べたように、紅茶特有の香気がむしろ加熱乾燥の際に生成されるのではないかということを暗示するとともに、カルボニル量の定量の際 NaHSO_3 の添加によつて、紅茶香気は消失して緑茶様の臭いが残り、重曹で分解すれば再び香気は現われることから、カルボニル化合物が紅茶香気の本態と密接な関係を有し、その生成に大きな役割を演じていることが推定される。

この研究を行うにあたり御懇篤な御指導並びに御鞭撻をいただいた東京農大山本亮教授並びに九大農学部大島康義教授に深く感謝する。

なお本研究結果は既に農化誌に発表したものである。

8. 参考文献

- 1) 武居, 酒戸, 大竹: 理研彙報, **12**, 13 (1933); **13**, 116, 1561 (1934); **14**, 303, 507, 1262 (1935); **15**, 626 (1936); **16**, 7, 773 (1937); **17**, 216, 871 (1938).
- 2) 山本, 加藤, 伊東, 陳: 農化, **10**, 661 (1934); **11**, 639 (1935); **13**, 736 (1937); **16**, 781, 791, 800 (1940).
- 3) 友田: 工化, **33**, 660 (1929).
- 4) RICE, R. G., G. J. KILLER, and J. G. KIRCHNER: *Anal. Chem.*, **23**, 194 (1951).
- 5) 中林: 茶研報, No. 7, 47 (1956).
- 6) 中林: 農化, **30**, 451 (1956).

Summary

For the purpose of improving the black tea aroma, the chemical change of the essential oil of tea leaf in the black tea manufacture has been studied.

The quantity of essential oil considerably increased in the withering and did not much decrease in the fermentation and the drying.

The quantity of acid and ester increased in the rolling but decreased in the drying.

The quantity of volatile carbonyl compounds markedly increased and did not much decrease in the drying, and when the essential oil was treated with NaHSO_3 , the black tea aroma was lost.

It was, therefore, supposed that the volatile carbonyl compounds were closely related to the black tea aroma.

(Sept. 1, 1956)