紅茶香気の強化に関する研究

(その2) 紅茶の揮発性カルボニル化合物の定量

静岡大学農学部 中 林 敏 郎

Studies on the Enrichment of Black Tea Aroma (Part 2)

Estimation of Volatile Carbonyl Compounds in Black Tea

By Toshio NAKABAYASHI

1. ま え が き

先に著者は紅茶製造中の精油成分の変化を検討した際、カルボニル化合物が質的及び量的に著しい変化を示すとともに、得られた精油を NaHSO_3 で処理してカルボニル化合物を除く時は紅茶香気が消失し、これをアルカリで分解する時は香気が復活することを認めた。この事実はカルボニル化合物が紅茶香気と密接な関係を有することを推定せしめるものであつて、紅茶香気の強化を行うためにはまず紅茶の揮発性カルボニル化合物（以下VCCと略）の定量を行うことが必要と考えられたので、その定量法を研究するとともにあわせて紅茶の品質特にその香気とVCC含量との関係を検討することとした。

2. 定量条件の検討

従来VCCの定量法としては酸性亜硫酸ソーダ、ヒドロキシルアミン及びフェニルヒドラジンをを用いる諸法があるが、著者は種々の条件を考慮した結果、酸性亜硫酸ソ

ーダを用いる友田氏変法²⁾を採用することとした。

本法はVCCを NaHSO_3 溶液中に捕捉し(1)、過剰の NaHSO_3 をIで分解後(2)、重曹で中和(3)、更に過剰の重曹を加えてVCC- NaHSO_3 附加化合物を分解し(4)、遊離した SO_2 をIで滴定(5)するものであるが、(1)の反応は平衡反応であるのでまずこの反応を可及的且つ定量的に右に進行させるための条件を検討した。

標準として桂皮アルデヒド5mgを0.5N NaHSO_3 溶液に添加して50ccとしたものにつき、蒸留を行うことなく後述の測定法でN/100Iの消費量を測定（直接滴

第1表 反応温度の影響 (0.5N NaHSO_3 10cc, 30分反応)

温 度 (°C)	0	10	20	30	37
N/100 I 消費量 (cc)	6.05	5.95	5.80	5.45	5.25

第2表 反応時間の影響 (0.5N NaHSO_3 10cc, 5~8°C)

時 間 (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
N/100 I 消費量 (cc)	5.45	5.65	5.90	6.00	6.00	5.65	5.25	5.00

第3表 NaHSO_3 の濃度の影響 (60分, 5~8°C)

0.5N NaHSO_3 (cc)	5	10	15	20
N/100 I 消費量 (cc)	5.30	5.95	6.10	6.15

第4表 蒸留法の比較 (紅茶5g)

水蒸気蒸留法	経過時間 (min)	30	60	90	120	計
	留液 (cc)	60	85	100	80	325
	N/100 I 消費量 (cc)	2.60	0.95	0.45	0.30	4.30
直接蒸留法	経過時間 (min)	15	30	45	60	計
	留液 (cc)	16	15	15	15	61
	N/100 I 消費量 (cc)	3.75	0.60	0	0	4.35

定法) して、反応に及ばず NaHSO_3 の濃度、温度及び時間の影響を検討した。

その結果は第1~3表に示したように、0.75 N NaHSO_3 10 cc 以上を使用して 60~70 分間、 10° 以下に保てば定量的な値の得られることを知った。

3. 蒸留法の検討

この測定法では最後に N/100 I で滴定するのであるが、留出する VCC を捕捉した NaHSO_3 溶液が多量になると滴定が極めて困難となる。したがってなるべく少量の留液として完全に VCC を留出せしめることが必要であるが、通常揮発性物質の分離に用いられる水蒸気蒸留法を紅茶に適用する時は、第4表に示したように、VCC を完全に留出せしめるためには長時間を要し且つ留液が多量となる。しかしながら水蒸気蒸留で得られた留液を煮沸する時は、数分で香気が揮散することを認めたので、紅茶を水とともに第1図の装置を用い油浴中で煮沸して留出せしめる (直接蒸留法) 時は、第4表に示したように、初めの30分で VCC は完全に留出され且つ留液も少いことを知った。

第1図 紅茶精油の直接蒸留装置

そこで桂皮アルデハイド及び紅茶について直接蒸留法を行い、回収率及び紅茶量と N/100 I の消費量との関係をみたところ、紅茶 7.5 g 以下では第2図に示したように定量的な関係が得られた。又数種の VCC について直接滴定法と直接蒸留法とを比較したところ、第5表に示したように良好な結果が得られた。同様に茶葉及び紅茶精油について行つた結果を第6表に示す。

第5表 直接蒸留法によるカルボニル化合物の回収

カルボニル化合物	供試量	N/100 I 消費量	
		直接 滴定法	直接 蒸留法
シナミクアルデハイド	mg	cc	cc
	1.7	2.35	2.30
	5.0	6.10	6.20
ペリルアルデハイド	2.6	2.55	2.45
	5.3	4.70	4.85
チトラール	3	2.60	2.70
	6	5.00	4.85
	9	7.35	7.50
ベンズアルデハイド	4.8	5.80	5.65
	9.6	12.00	11.75
アセトン	2	6.10	6.15
	4	12.25	12.10

第6表 直接蒸留法による紅茶精油の回収

試料	N/100 I 消費量
1 茶葉 10g	1.80 ^{cc}
2 紅茶精油アルコール溶液 2 cc	5.65
3 1 + 2	7.60

なおエタノール、カテキン、カフェイン、グルコースの各 1 g ずつについて同様に直接蒸留法を行つて N/100 I の消費量をみたが、いずれも空白値 (0.15 cc) と等し

く、これらの物質は単独ではVCCを生じないことを確かめた。

4. 装置法及び実施法

直接蒸留法のための装置を第1図に示す。装置は使用前に水蒸気を通じてよく洗滌しておく。

試薬 0.75 N 及び 0.1 N NaHSO₃ 溶液

1 N 及び N/100 I 溶液

重曹及び1%澱粉溶液

まず 0.75 N NaHSO₃ を 20(cc 三角フラスコ A に 10 cc, 100 cc 三角フラスコ B に 5 cc 入れ、これをそれぞれ図のように気密に装置して水水中に浸す。次に紅茶粉末 5 g を内容約 500 cc の大型ゲルダール分解瓶 C に入れ、蒸留水 150 cc を加えて気密に装置して油浴中に浸し、毎分約 1 cc の留出速度になるように油浴を 150~160°C に加熱する。この時の分解瓶の液温は 101~102°C となる。留出開始より 60 分後に B をはずし、ガラス管の先端を少量の水で洗いこみ、ついで D のピンチコックを開けて香氣を検し（なお香氣が感ぜられたら更に 5 分間蒸留する）。香氣が感ぜられなければ 少量の水を注入して冷却管内部

を洗い、A を外して冷却管の先端を少量の水で洗いこみ、B の内溶液を少量の水で洗って A に加え、A を密

第2図 桂皮アルデハイド及び紅茶VCCの
検量曲線

第7表 紅茶の揮発性カルボニル化合物の含量

No.	紅茶	小売価格 (円/1/4 lb)	VCC 量 N/100 I cc /100g	審 査 成 績		タンニン	全 窒 素	註
				香 気	総 合			
市 販 品								
1	リ プ ト ン	550	67	48	165.5	15.60%	4.34%	花 香
2	A 社	300	77	45	176	13.44	4.27	
3	〃	250	92	45	170	12.75	4.59	
4	D 社	230	92	43	156	10.59	5.44	
5	B 社	200	96	43	155	8.63	4.24	
6	セ イ ロ ン	175	85	42	162	11.76	4.53	薬 臭
7	A 社	200	89	40	161	10.34	4.43	
8	ジ ャ ワ	150	100	35	140	7.84	5.14	
9	C 社	150	103	32	106	6.88	4.24	
10	A 社	160	88	30	131	8.40	4.06	
11	B 社	150	92	30	96	5.49	3.80	

試験場製

12	はつもみじ		98	38	147	8.23	5.05	青臭 中央茶風の薬臭
13	在来種第2篩下		79	35	139	15.15	4.69	
14	〃 第1篩下		84	35	145	15.38	4.90	
15	〃 第2篩上		93	35	139	11.95	4.43	
16	アッサムキャン		81	30	128	15.39	5.06	
17	祁門		83	30	132	7.73	4.49	焦香 焦香
18	在来種第2篩上		100	25	88	4.01	4.60	
19	〃 第2篩下		109	22	104	4.42	5.36	
20	〃 第1篩下		113	20	95	4.40	5.39	

栓して氷水中に浸す。

留出開始 70 分後に A をとり出し、直ちに 1% 澱粉液 1 cc を加え、1 N I で微紅色まで滴定し、0.1 N NaHSO_3 で色を消した後、N/100 I で微紫紅色まで注意して滴定する。ついで重曹粉末を少量ずつ加えて振盪し、過剰の重曹を沈澱せしめたまま室温に 10 分間放置すれば、液は無色となる。これに時々少量の重曹を添加振盪しつつ再び N/100 I で滴定し、微紫紅色が 30 秒持続する点を滴定の終点とすれば、この最後の N/100 I の消費量より、水のみに対して同様に操作した時の N/100 I の消費量（空白値）を除けば、これが VCC と結合した NaHSO_3 量を示すこととなる。

5. 紅茶の VCC 含量

上述の定量法に従って種々の品質の市販並びに試験場製の紅茶の VCC 含量を測定した結果を第 7 表に掲げる。なお VCC 含量は紅茶無水物 100 g あたりの N/100 I の消費量で表わした。又タンニンはレーベンタール法で、全窒素はケルダール法で定量し、審査は英国式によつた。

6. 考 察

この定量法においてカテキン等からは VCC の生じないことは確めたが、溶液が 101~102°C に保たれる間に既存の VCC が変化を受けること及び紅茶の成分相互の間で VCC が二次的に生成されることが考えられ、これらの点については今後更に検討する必要があるが、第 4、6 及び 7 表で示したように、VCC の留出が短時間で終了すること及び緑茶の N/100 I の消費がきわめて少いことから、一応紅茶について得られた N/100 I の消費量はその VCC の総量に比例するものと考えてよい。

第 7 表の結果より、紅茶の VCC 含量は $C_6 \sim C_7$ の物質として計算する時はほぼ 50~100 mg % となり、緑茶に

第 3 図 紅茶香気と VCC との関係

(○内数は第 7 表の No.)

比べて 3~5 倍となっており前報で述べたように紅茶製造中に新たに VCC が生成されることを示している。

この VCC が紅茶精油の常成分としてその香気の形成に与っていることは疑いないところであつて、このことは既報のように留液の NaHSO_3 処理の際にも確められることであるが、第 7 表の結果によれば、VCC の含量は紅茶香気の良否とは比例せず、むしろ第 3 図に示したように異臭を与える若干の例外を除けば、リプトンのごとき良香紅茶の VCC 量は著しく低く、これに対して焦香を与えるような粗悪な紅茶のそれは著しく大きい。この結果はきわめて興味ある現象であつて、これは一旦生成した VCC が非カルボニル性の良香物質に変化すると考えるよりも、紅茶の良香に關与する VCC は全 VCC の一部であつて、紅茶香気の本態と定量された VCC の大部分とはそれぞれ別の経路から生成されたと考えるのが妥当であろう。すなわち低品質の茶葉を用い、過度の醗酵と強度の加熱乾燥を行つて造つた粗悪な紅茶では、その製造中にある前駆物質から香気に關与しない VCC が生成されたものと考えられる。このことは紅茶の品質とほぼ比例しているタンニン含量と VCC 量との関係を示した第 4 図からも支持されるところで、タンニン含量が少いことは原料茶葉のタンニンが少く、醗酵及び乾燥が過度であることを示すものである。

第 4 図 タンニン含量と VCC との関係

(○内数は第 7 表の No.)

これらの結果は更に検討すべき幾多の問題を残しているが、それでもなお紅茶製造法の改善について興味ある示唆を含むものと考えられる。

この研究を行うにあつて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。

又研究の御援助をいただいた 東海近畿農試茶葉部の上野健二、桑原穆夫、島井秀一の諸氏に感謝する。なお本研究は別に農化誌に投稿中である。

7. 参考文献

- 1) 中林: 本誌第1報, 農化, 30, 451 (1956).
- 2) 友田: 工化, 33, 660 (1929).

Summary

In order to make clear the relationship between the quality of volatile carbonyl compounds (VCC) and black tea aroma, the estimation method of VCC of black tea was studied.

Five g. of black tea in 150 c.c. of water was warmed at 150~160°C. in an oil bath and

the distilled steam containing the essential oil was caught with the ice-cold 15 c. c. of 0.75 *N* NaHSO₃ solution. After the excessive NaHSO₃ was oxidized with 1 *N* I solution and carbonyl-NaHSO₃ compound was decomposed with NaHSO₃, the isolated NaHSO₃ was titrated with *N*/100 I solution, and so the quantity of titrated *N*/100 I was equivalent to the quantity of VCC in the black tea.

The quantity of VCC of several black tea was estimated by this method and it was found that the better the aroma of black tea, the less the quantity of VCC. (Sept. 1, 1956)

水耕法による茶樹の要素欠乏に関する研究 (第1報)*

水耕培養方法と窒素・磷酸・加里及び苦土の欠乏症状

農林省東海近畿農業試験場茶業部 向笠芳郎・河合惣吾

Studies on Nutrient Deficiencies in Tea Plant

by Water Culture (Part 1)

Water Culture Method and the Deficiency Symptoms of Nitrogen,
Phosphorus, Potassium and Magnesium

By Yoshirô MUKASA and Sôgo KAWAI

1. 緒言

水稻・麦・蜜柑・桃・蔬菜等の要素欠乏に関しては多くの報告があり、又その欠乏症状も水耕法等により明らかにされている。茶樹においても、近年しばしば茶葉の異常症状が認められ、報告されたものもあるが、それがはたして要素欠乏によるものか、又いかなる要素の欠乏によるかはまだ明らかにされていない状態である。

ある要素が欠乏するとき作物がどんな症状を呈するかを知ることは、肥培管理の上にきわめて大切である。欠乏症状を確認する方法として多くの場合水耕培養による方法が用いられる。茶樹の水耕培養はまだほとんど行われていないが、昨年広口試菜園を用いて酸素の供給、培養液の組成及び更新等茶樹の水耕培養に関する諸条件を検討し、一応茶樹の水耕法として適当と思われる条件を見出したので、この条件にもとずき、本年は比較的欠乏症状の現われやすいと考えられる窒素・磷酸・加里及び苦土について実験を行つた。現在までに各処理区間に一

応の外観の相違が認められたのでここに報告する。

本実験の遂行にあたり、種々協力を得た石垣技官に感謝の意を表する。

2. 実験方法

木箱に砂をつめ、これにウスブルンで消毒したやぶきた種子を播種した。水道水のみを供給して発芽生育させた。茶種子は遺伝的に不純なので、実生個体の形質はやや分離したが、なるべく整一な個体を選ぶこととし、高さ10cm、葉数数枚の幼苗を供試した。供試苗は昨年11月10日に苗床より抜き取り、水洗して、500L容の周囲を黒色エナメルで塗つた広口試菜園に移し、コルク栓にて固定し、完全・無窒素・無磷酸・無加里並びに無苦土の各培養液にて、8反覆して、温室内で培養した。冬の間0°C以下に室温が下らないように電熱器を使用し、培養液は1週間に一度更新し、通気、その他による酸素供給の手段を特別に講じなかつた。

根の活動が活発になると考えられた2月中旬に、培養

* 茶業技術研究 No. 15, 74~77 (1956) より転載