資 料

製茶化学に関するソ連の文献 (3, 4)

茶葉の成長に際して、およびその工場加工の時に起るタンニン物質の個々のフラクションの変化

エム・アー・ボクチャーバ

ソ同盟科学アカデミー、パッハ記念生化学研究所、モスコウ

Changes of Different Fractions of Tanning Substances
in the Tea-Leaf during Growth and Processing

By M. A. BOKUCHAVA

Biochimia, 11, No. 3, 263~271 (1946)

この研究は、茶のタンニン物質が種々のフラクションより成つていることを示した以前の¹⁾研究の発展継続である。純粋なプレパラートの分離およびそれらの物理的・化学的特性の研究という方法で明らかにされたのは、それらのフラクションのおのおのが特異な性質をもつているということであつた。そこで同時に示されたことは、タンニンの若干のフラクションが、製茶品質の味にとつて大きな意義をもつているということであつた。で、今度のこの研究の課題は次のようなことを示そうとするにある。すなわち、茶葉の形成および成長に際して、タンニン物質の各フラクションの運命はいかなるものであるか。あるいはその工場加工の時にはどうであるかということである。この際にわれわれは、製茶の味・色・香りといった最も重要な特性が形成される茶の製造における、タンニン物質の個々のフラクションの変化を擷もうと努力したのである。

1. 実験の部

茶葉の形成および成長に際してのタンニン物質の各フラクションの変化

この研究でわれわれが利用したのは、タンニン物質特にタンニンのポリフェノールカテキンのフラクションを分割測定するためのアー・クルサーノフ³⁾の方法であつた。タンニン物質の結合した、すなわち水によつて抽出

されない形態のものの測定は、エム・ボクチャーバとヴェー・ボボフ⁴⁾の方法によつて行われた。茶葉の成長と並んでおこるタンニン物質の個々のフラクションの変化の解明はアー・クルサーノフとエヌ・クリューコバ⁵⁾によつて行われた。上述の研究は、モスクワ市の環境において温室生育の材料で行われたものである。亜熱帯地域の条件における茶樹の正常な生育時期におけるタンニン物質の個々のフラクションの変化に関する資料は、現在に至るまで存在していない。この今のわれわれの研究は、1945年のシーズンにグルジアの茶研究所で正常な製造素材で行われたものである。実験研究に参加したのはペトロザヴォードスキー国立大学の学生アー・ボルコバとゼー・スイチェバであつた。

実験のために栽培地から採集されたのは、普通、茶の製造に向けられている二、三枚の葉と芯のつたいわゆる若芽と言われるものであつた。

茶葉の形成と成長の際におけるタンニン物質の構成についての明白化を求めて、芯からはじめて第三葉に至るまでの若芽の個々の部分におけるタンニン物質の個々のフラクションの測定が行われた。得られた結果は第1表に示した。

この表を調べてまず第一に注意を引くことは、芯と茎の中のタンニン系物質が基本的にはポリフェノールとカテキンの形をしていて、それらの含有量が芯において

第 1 表 若芽の各部分におけるタンニン物質の個々のフラクションの含有量 (乾物量 %)

材料の名称	可溶性タンニン物質				結合タンニン物質			
	全 量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率	全 量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率
芯	21.91	16.66	5.25	3.17	1.1	0.30	0.8	0.37
第一葉	25.10	13.31	11.79	1.12	1.55	0.45	1.1	0.41
第二葉	21.30	12.48	8.82	1.41	1.90	0.60	1.3	0.46
第三葉	19.89	12.09	7.71	1.54	2.25	0.75	1.5	0.50
若芽の茎	15.18	13.70	1.48	9.25	—	—	—	—

は、可溶性タンニン物質は全含有量の 70%、茎においては 96% に達しているということである。この事実は、ポリフェノールとカテキンが生理学的にタンニン物質よりアクチブな形態をなし、その植物の軸的な組織に従って容易に移動しているということである。

葉を比較してみてもわかることであるが、可溶性タンニン物質のあらゆる形態の含有量は、第一葉から第三葉に向つて減少し、同時に結合形態のタンニン物質の含有量

はその反対の様相を示している。茶葉の形成と成長の際のタンニン物質のおおのの形態の変化は、若葉・成長葉・古葉のタンニン物質の構成を比較してみれば、より明らかにわかることである。実験のためには、同じ木からまだその成長を完結していない若葉、40日～45日を経た成長葉、古葉でなお生きて活動しているものを採取した。第2表には、これらの研究の結果が示されている。

第 2 表 茶葉のタンニン物質の構成の生育時期による変化 (乾物量 %)

材料の名称	可溶性タンニン物質				結合タンニン物質			
	全 量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率	全 量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率
柔い若葉	23.40	16.10	7.30	2.20	1.80	0.50	0.80	0.62
成長葉	12.56	4.88	7.68	0.63	4.15	0.95	3.20	0.29
古葉	9.14	3.14	6.00	0.52	5.70	1.20	4.50	0.26

この表からわかるように、葉の成長とともにタンニン物質のポリフェノール-カテキンのフラクションが減少し、それとともに真正タンニンの相対含有量が増大している。このことは、ポリフェノール-カテキンがタンニンへ変化していることを物語っている。これと同じような結論に達しているのはエヌ・クリューコバ⁶⁾である。彼女は infiltration の方法による直接実験によつて、ポリフェノールとカテキンがタンニンに変化する可能性を明示した。しかしながら、これらの変化の性格に関しては、また部分的に言えは、このポリフェノールオキシダーゼのこの際における関与はいかなるものであり、ポリフェノール-カテキンそのものの形成の性格はいかなるものであるかといつたようなことについては、われわれはまだほとんど知らないのである。だから、その同じ実験材料の中において、タンニン物質と同時にポリフェノールオキシダーゼの活性の測定が行われたのである。この際にわれわれが利用したのは茶葉のために特に考案された SREERANGACHAR⁷⁾ の方法であつた (研究のこの部分に参

画したのは女子学生ヴェー・クロチーヒナであつた)。実験の証明するところによれば、茶葉の成長と老化の程度につれて、ポリフェノールオキシダーゼの活性が減少していた。この減少はポリフェノールとカテキンの減少と平行していた (第1図)。この事実は次のような考えを起させる可能性をもつ。すなわち、茶樹の中におけるポリフェノールとカテキンの形成にはポリフェノールオキシダーゼの関与があると。

ポリフェノールオキシダーゼの作用の結果、植物の中にタンニンに似た物質⁸⁾の形成される可能性については、シサキャンとルービンもそれを指摘している。茶の成長葉および古葉の中におけるポリフェノールオキシダーゼの低い活性によつて説明されるのは、明らかにそれらの弱い発酵性である。この弱い発酵性は工場において普通観察されているところである。茶葉の中におけるタンニン物質の変化に関するすべての結果は、クルサーノフ⁹⁾の記述によく整理されている。彼の説明によれば、タンニン物質の Complex は生きた細胞の中で、より単純化

合物から、より複雑な化合物へと絶えまない進化をうけている。しかしここで注意しなければならないのは、芯がそうであるように、軟らかい新しい組織の中にポリフェノールやカテキンの結合形態の存在することがいやでも次のような考えをおこさせるといことである。すなわち、タンニン物質の結合形態が植物の中に形成されるのは、組織の永い連続進化の結果によるのみならず、タンニン物質のより一層単純な形態が形成される瞬間に、これらのタンニン物質と同細胞内の他の物質（蛋白、プロトペクチン等）と結合するという方法にもよるのだということである。

第1図 ポリフェノールオキシダーゼ(I)とポリフェノール(II)の消長；成長葉の乾燥物質に対する%で示されている。

第3表 工場加工に際しての茶葉のタンニン物質の個々のフラクションの消長（乾物量%）

材料の名称	可溶性タンニン物質				結合タンニン物質			
	全量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率	全量	ポリフェノールおよびカテキン	タンニン	ポリフェノールカテキン/タンニンの比率
新鮮葉	19.75	17.10	2.65	0.64	1.90	0.70	1.2	0.58
萎凋葉	14.84	6.91	7.93	0.87	1.90	0.50	1.4	0.36
揉捻葉	10.43	4.19	6.24	0.67	4.25	0.65	3.6	0.18
発酵5時間	8.73	2.27	5.96	0.46	5.11	0.61	4.5	0.13
荒茶(乾燥90°Cにおいて)	8.10	2.30	5.80	0.39	6.25	0.75	5.5	0.13

茶葉の加工に際してのタンニン物質の個々のフラクションの変化

茶葉の加工に際してのタンニン物質の多数の研究は、以前の研究者達によつて概略的に解明されたところの、タンニン物質の全含有量だけにほとんど限られているようである。

茶葉の工場加工に際してのタンニン物質の個々のフラクションの変化や、この結合の差異に関しての研究、それから、製品にとつてのこれらの変化の意義に関する研究などは、文献の中では最近までほとんど存在していなかった。茶葉の加工に際してのタンニン物質の各フラクション¹⁰⁾の変化について測定している唯一の研究は、実験室の実験結果である。今のこのわれわれの研究は、アナセウリ茶工場の条件における正常な製造用試料で行われたものである。技術加工的な実験は普通の製造の様式を守つて行われた。実験のためには、紅茶の製造に用いられる新鮮な葉を用いた。分析のためには新鮮な葉と、その加工のあらゆる段階における平均的なサンプルを取りあげた。第3表にはそれらの実験の一つの結果が示されている。

この表からわかるように、茶葉の加工に際してはタンニン物質の含有量や質的な構成が大きく変化を起している。タンニン物質の可溶性のものの全量は少し低くなり、結合形のは増大している。

タンニン物質の可溶性のものの構成における各フラクションを調べると次のようなことを認めなければならない。すなわち、紅茶の製造過程においては、ポリフェノールとカテキンの甚だしい減少と真正タンニンの著しい増加が起つているといことである。このような事情はアー・クルサーノフの研究においてもみられるところである。彼の研究においては、茶葉の発酵に際してのタンニンの増加は最初の原料と比較して40%に至つている。

ポリフェノール-カテキンおよびタンニンの純粋なプレパレート¹⁰⁾の味の特質を研究してわかることは、ポリフェノール-カテキンが苦い味をもち、タンニンが渋い味をも

つているということである。このことと関連して、茶葉の加工に際して苦味が消え、渋味が形成されるという茶の技術で周知の事実が、容易に説明し得るものになる。この事情はわれわれの以前の研究ともよく一致する。われわれの以前の研究では、製茶の味にとつての真正タンニンの重要な意義だけが直接の実験で明らかにされたのであつた。

茶の浸液と芳香の形成におけるポリフェノール・カテキンとタンニンの役割と意義

多数の研究者の意見によれば、可溶性の茶タンニンは茶の浸液の形成にとつての出発物であり、茶の芳香の形成にとつてもまたそうである。すなわち、オパリン¹¹⁾はその研究において、浸液の色と濃度は酸化したタンニンに依存していることを示した。クルサーノフ¹²⁾は茶の品質にとつてのタンニンの重要性に注目し、茶の味・色、そしておそらく芳香もタンニンに依存しているものだと考えた。SHAW¹³⁾は、インド茶のタンニンを研究して茶の芳香が依存しているのは、茶タンニンの aliphatic な部分のみであるという結論に達している。MANN¹⁴⁾の考えによれば、茶の芳香は茶の浸液と同様に、酵素酸化の結果のタンニンから生起しているとみなしている。DEUSS¹⁵⁾によれば、茶の芳香の形成が起るのは、茶タンニンのグルコシド結合の酵素的分割の方式によつてい。しかしながら、この問題に関するどれほどかでも信用し得るような直接実験的証明は文献の中ではわれわれは発見しないのである。

上述のことと関連して、茶タンニン物質の分析の領域における最新の研究結果の基底の上に、なお、製茶の浸液や芳香の形成における茶タンニン物質の個々のフラクションの意義と役割を、より深く研究することは全く面白いものである。この目的のためにグルジャの各種の茶葉¹⁶⁾から抽出されたのは、ボクチャーバとベリノービッチの研究で述べられた方法による、真正タンニンとポリフェノール・カテキンの純粋プレパラートであつた。これらのプレパラートの少量が発酵している茶に加えられた。実験は萎凋葉についても行われ、最初の揉捻の最初の部分（緑の類別の小さな部分）の材料についても行われた。実験のやり方は次のようなものであつた。すなわち、萎凋葉は陶器の臼で5分間攪られた。その後、このまだ緑色の材料あるいは最初の揉捻の最初の部分の茶はよく混ぜられ、三つの別々の量に分けられた。それらは量をはかつてペトリ皿に移された。コントロールをなすこの試料の一つに少量の水が加えられ、その他のものには実験されるプレパラートの0.1%水溶液が前者と同様な量だけ加えられた。この後、全部の茶皿は茶工場の発酵部門へ移された。発酵は23~25℃の温度で関係湿度96~98%で3時間~5時間続けられた。発酵した材料は90℃で乾燥された。

発酵を観察してわかつたところによれば、ポリフェノール・カテキンの添加は赤銅色を呈して葉の着色度を著しく強める。ポリフェノール・カテキンよりも少ないが、真正タンニンを添加しても、やはりコントロールの試料よりも葉の呈色は増加する。この増加は茶葉の褐色が強くなることにおいても表現された。この観察はできた荒茶の浸液の比色計による比較をして十分確められた。

第4表 浸液の形成に対する茶のポリフェノール・カテキンと真正タンニンの影響

プレパラートの添加	浸液の呈色強度	浸液の色合い
コントロール(水)	100	正常、中間
真正タンニン	150	より強い
ポリフェノール・カテキン	210	赤味をもち非常に強い

第4表からわかるように、浸液の呈色強度の面においても、その質の面においても、その浸液の形成で基本的な決定的なものは、葉のポリフェノール・カテキンである。浸液の形成にとつてのポリフェノールの大きな意義をクルサーノフが指摘している。彼は茶の色素の形成を研究する折に、発酵している葉に個々に外部からポリフェノールを添加したのであつた。この際に彼は、これらの茶そのものからのではないポリフェノールが、茶の浸液の形成に対する肯定的な影響を明らかにし得た。

芳香を観察してわかつたところによれば、発酵している葉に天然の（茶葉からの）ポリフェノール・カテキンのプレパラートでも、真正タンニンのプレパラートでも、そのいずれを添加しても、芳香の形成を促進するものである。これらの観察は荒茶の精油の含有量の測定に際して確認された。精油の測定はクルサーノフとシュールベルトの方法によつて行われた。その結果は第5表に示されている。

第5表 茶の芳香の形成に対するポリフェノール・カテキンと真正タンニンの影響
(乾燥物質1kgに対する換算)

試料の名称	全酸化性 0.02N KMnO ₄	K. ch. KOH mg	E. ch. KOH mg	Ch. o. KOH mg
真正タンニン添加	2043	835	246	1081
ポリフェノール・カテキン添加	2131	897	218	1115
コントロール (H ₂ O 添加)	1713	781	183	964

この結果からわかるように、ポリフェノール・カテキンと真正タンニンの添加は精油の成分の重さを増大する。明らかに、葉の単純なポリフェノールは茶の発酵に際し

て精油の形成に参画している。このような考えをもう一つ確定するのは、茶の精油そのものの構成の中にフェノールの3%ほどが入っているという事実である。この種の変化の可能性を DEUSS¹⁵⁾ も指摘している。このようにすべてこれらの実験結果が示すのは、茶葉のタンニン物質が製茶の品質の形式の基本的な源であるということである。ポリフェノールとカテキンから浸液の呈色が形成されている。タンニンには基本的には味の形成が依存している。この二つのフラクションは茶の芳香の形成にも積極的な関与をしている。

2. 結 論

茶葉のポリフェノールとカテキンはタンニン物質の活潑な活動性の形である。茶葉の形成と成長に際しては、これらの化合物の可溶性形態の減少と、結合形態の増大が起つている。タンニン物質の可溶性形態の構成の中では、葉の成長につれてポリフェノール-カテキンのフラクションが減少し、タンニンの相対含有量が増大している。このことは、ポリフェノール-カテキンの利用によつてタンニンのほうが形成されているのだと考える理由になる。

茶葉の成長にともなつて、ポリフェノールオキシダーゼの活性が減少し、これはおそらく、粗硬な茶葉の極端に困難な発酵の原因をなしているものであろう。工場における茶葉の加工の際に、タンニン物質のポリフェノール-カテキンのフラクションが消失し、それとともに葉の苦味も消失している。これと同時に起つているのは、茶の味の形成に大いに関係のある真正タンニンの形成である。

浸液の形成において基本的、決定的な役割を演じているのは、茶葉のポリフェノールとカテキンであり、一方芳香の形成に関与しているのも、ポリフェノールやカテキンであり、またタンニンも関与している。

1946年4月15日 編集局受理

(京都大学文学部 植野修司訳)

3. 文 献

- 1) BOKUCHAVA, M. and A. BELINOVICH : *Biochimia chainogo proizvodstva*, No.5 (1946).
- 2) BOKUCHAVA, M. and N. NOVOZHILOV : *Biochimia chainogo proizvodstva*, No. 5 (1946).
- 3) KURSANOV, A. : *Biochimia*, 6, 312 (1941).
- 4) BOKUCHAVA, M. and W. POPOV : *Biochimia*, 10, 234 (1945).
- 5) KURSANOV, A. and N. KRYUKOVA : *Biochimia*, 6, 326 (1941).
- 6) KRYUKOVA, N. : *Dissertatsiya* (1945).

- 7) SREERANGACHAR, H. : *Bioch. J.*, 37, 653 (1943).
- 8) SISAKYAN, N. and B. RUBIN : *Biochimia*, 9, 307 (1944).
- 9) KURSANOV, A. : *Biochimia*, 9, 322 (1944).
- 10) KURSANOV, A. : *Biochimia*, 8, 188 (1943).
- 11) OPARIN, A. : *Biochimia chainogo proizvodstva*, No. 3, 95 (1937).
- 12) KURSANOV, A. : *Biochimia chainogo proizvodstva*, No. 1, 110 (1935).
- 13) SHAW, W. : *Tea tannin*, Madras (1932).
- 14) MANN, H. : *Tropic. agric.*, No. 1.
- 15) DEUSS, G. : *Tsitiriyetsya po Novillyu, Tekhnologiya chaya*, Tiflis (1928).
- 16) KURSANOV, A. and T. SHUBERT : *Biochimia chainogo proizvodstva*, No. 2, 45 (1936).
- 17) VORONTSOV, V. : "Aromatizatsiya chaya", Tbilisi (1939).

Summary

The polyphenols and catechols of the tea leaf are the active and mobile form of tanning substances. During growth the amount of the free forms of these compounds, decreases with a corresponding increase of the combined form. Among the soluble tanning substances a decrease of the polyphenol-catechol fraction is found during, with a relative increase of tannins. It may be concluded that the latter are formed at the expense of polyphenols and catechols.

The older the leaf, the less is the activity of polyphenoloxidase. This is probably the reason why coarse leaves are poorly fermentable. During processing of the tea-leaf the polyphenol catechol fraction disappears, and at the same time the bitter taste disappears also. True tannin is formed, which is responsible for the taste of the tea. It has been found that in the formation of the tea extract the principal rôle is played by the polyphenols and catechols, whereas in the formation of the aromatic substances besides these compounds the tannins participate as well.