紅茶の揮発性酸の生成*

静岡大学農学部 中林 敏郎・古井 宏 岸

Formation of Volatile Acids in Black Tea

By Toshio NAKABAYASHI and Hiroakii FURUI

1 ま え が き

紅茶の香気成分中揮発性酸(VA)としてはプロピオン酸、パルミチン酸等の脂肪酸 および安息香酸等の芳香族カルボン酸が遊離して、またはエステルとなって含まれて紅茶香気形成にあずかっているが、これらのVAはその含量が緑茶よりも多いことおよび発酵が過度の場合には酸臭を生ずる等の事実から、VAが紅茶発酵の過程においてある種の前駆物質から新たに生成されることが推定される。

そこで紅茶のVAの生成について、主として量的な面から製造条件および品質との関係ならびにVAの前駆物質とそれよりの生成機構について検討を行なうことにした。

2 VAの定量法

既報の揮発性カルボニル化合物(VCC)の定量法に準じて、紅茶3~5gを200ccの水とともに油浴中で煮沸蒸留し、留出液をフェノールフタレインを指示薬としてN/20 NaOHで滴用することにした。この場合留出液の採取量は表1にみられるように100ccをとればよく、約40分を要する。この条件では紅茶量とN/20 NaOHの滴定値は図1に示したように定量的で、添加したプロピオン酸の回収率も良い。

なおエステル結合をしているVAの定量法も試みたが成功しなかったので、以後遊離VAのみを上述の方法で検討することにした。

表1 蒸留の程度(紅茶5g)

時 間	留 出 液	N/20 NaOH 滴定量
min	cc	cc
0 ~ 10	12.6	0.23
10 ~ 20	26.0	0.51
20 ~ 30	25.5	0.22
30 ~ 40	25.5	0.05
40 ~ 50	25.0	0.06
50 ~ 60	25.0	0.05

図1 紅茶のVAおよびプロピオン酸の回収試験

3 紅茶の品質とVA量

種々の品質の紅茶についてVAの定量を行ない、VAを乾物100gあたりのN/20 NaOHの滴定量(cc)で表

表2 各種紅茶の揮発性酸(VA)の含量

試 料	VA 紅茶 100g につき N/20 NaOH 滴定量 cc	VCC 紅茶 100g につき N/100 I 消費 量 cc	審査成績	
			香気	総合
リプトン紅茶	10.66	67	48	166
ジャワ紅茶	11.45	100	35	140
A 社 紅 茶	12.13	77	45	176
"	15.89	92	45	170
"	16.54	89	40	161
"	14.95	88	30	131
B 社 紅 茶	16.43	96	43	155
"	17.26	92	30	96
C 社 紅 茶	16.98	103	32	106
D 社 紅 茶	15.41	92	43	156
在来種B (第2ふるい下)	17.03	109	22	104
" (第2ふるい上)	18.69	98	25	88

* 昭和34年度 日本農芸化学会大会講演(1959年4月)

表 3 製造条件の変化に伴う VA 量の変化

変 更 条 件	V A 量 の 変 化					
萎 凋 時 間	hr	0	5	10	15	
	N/20 NaOH (cc)	37.5	42.0	43.3	45.5	
発 酵 時 間 (20°C)	hr	1	2	3	4	5
	N/20 NaOH (cc)	22.6	37.5	40.3	39.8	37.9
発 酵 温 度 (2hr)	°C	20	30	40	50	60
	N/20 NaOH (cc)	35.2	38.9	40.0	33.2	28.9
乾 燥 時 間 (85°C)	min	10	20	30	40	50
	N/20 NaOH (cc)	30.9	31.4	26.9	25.8	23.6
乾 燥 温 度 (20min)	°C	70	80	90	100	
	N/20 NaOH (cc)	37.0	45.5	34.3	29.8	

わし、官能審査成績および VCC 量と比べると、表 2 に掲げたように二、三の例外はあるが概して香気の劣る紅茶ほど VA 量が多く、VCC との間に関連性のあることが推定される。

なお表 2 の紅茶の VA 量が表 3 以下の場合よりも少ないのは、製造された荒茶が市販されるまでに数回の再製工程で加熱乾燥されること、および分析に供するまでに相当の期間を経ているため、揮散等の原因で減少したものと思われる。

4 紅茶製造中および製造条件による VA の変化

昭和33年7月中旬在来種の茶葉を一心二葉に摘採し、15時間室内で萎凋せしめた後、1時間揉ねん、20°Cで2

表 4 物質添加による VA 量の増減

添 加 物 質	VA(N/20 NaOH cc)
ア ラ ニ シ	+17.2
α-ア ミ ノ 酪 酸	+ 9.7
パ リ シ	+14.6
ロ イ シ	+15.8
イ ソ ロ イ シ	+ 9.0
ス レ オ ニ	+15.4
シ ス テ イ	+ 6.5
メ チ オ ニ	+ 7.5
フェニルアラニン	+16.1
アスパラギン酸	+ 3.0
グ ル コ ー ス	+ 1.0
イソプロピルアルコール	- 0.6
アセトアルデヒド	- 3.1
プロピオン	+ 9.6
ブ チ ル	+ 8.9
バ レ ル	+11.1

図 2 紅茶製造中における VA および VCC の変化

時間発酵後、85°Cで20分乾燥して紅茶を造った。

この製造工程の各段階における VA の変化をみると、図 2 に示したように、VA は揉ねんより発酵にかけて著しく増加しており、この VA の変化の状態は VCC の場合ときわめてよく類似している。

また紅茶の製造条件の変化が VA に及ぼす影響をみるために、上述の製造条件を標準とし、これらの条件のうちの一つを種々に変更して紅茶を製造して VA 量を測定した。

その結果は表4に示したように各条件とも時間が長く温度が高いほどVAが増加する。条件が過度になればかえってVAが減少するのはおもに揮散によるものと思われ、これらの傾向もまたVCCの場合と一致する。

5 VAの前駆物質

以上の実験結果からVAの生成がVCCと深い関係のあることが予想されたので、既報のVCCの前駆物質の検討法にならって実験を行なった。

すなわち、茶生葉10gを15時間萎凋せしめたものに、供試物質（前報でVCCを生成することが明らかなアミノ酸を主として用いた）25mgを添加して5分間攪潰、20℃で2時間発酵後85℃で20分乾燥して造った紅茶のVAを測定し、無添加の場合と比較してVA生成の有無を検討した。

その結果は表4にみられるように、VCCを生成するアミノ酸からは明らかにVAの生成が認められたので、次に同じ条件で数種のアルデヒドを添加して測定したところ、同じく表4に掲げられたようにVAが増加した。なおアセトアルデヒドの場合VAが増加しなかったのは、添加後の操作中に揮散したためと思われる。

6 酵 素 実 験

表4の結果から、VAがアミノ酸からアルデヒドを経て形成されることが推定されたが、アルデヒドからのVAの生成が何によって行なわれるかを確めるために次の実験を行なった。すなわち15時間萎凋せしめた茶生葉またはその蒸葉9gをそれぞれ攪潰後、種々の条件でバレラルデヒド50mgと作用せしめた後VAを測定したところ、表5にみられるように、茶葉が生きた状態でアルデヒドと作用した場合にのみVAの増加が認められた。

表5 茶葉とバレラルデヒドからVAの生成

試 料	VA (N/20 NaOH cc)
蒸 葉	0.86
蒸葉+バレラルデヒド	0.87
生 葉	1.17
生葉+バレラルデヒド	1.79
発酵葉煮沸後+バレラルデヒド添加	1.18

次に萎凋した茶葉をアセトンで処理して得た粉末にカテコールとイソロイシンまたはバレラルデヒドを加えて30℃に2時間保って、反応液が十分赤色になった後にVAを測定したが、VAの生成は認められなかった。

またポリフェノールオキシダーゼとしてリンゴのアセ

トン処理粉末についても同様に検討したが、やはりVAの生成は認められなかった。

したがってアミノ酸からのVCCの生成の場合と異なり、アルデヒドからのVAの生成にはある種の酵素が関与していることが推定される。

7 考 察

この実験では得られるVAが微量なため、その種類を確認することはできなかったが、既報のVCCの生成機構および本実験の結果から、ここで検討されたVAは比較的低位脂肪酸であることは明らかで、その生成は次の様式に従うものと考えられる。

すなわち、萎凋中に生成蓄積されたアミノ酸のキノン酸化によって生成されたアルデヒドが、ある種の酵素の作用によってVAに酸化される。

したがって従来紅茶の香気成分として報告されたVAのうち、プロピオン酸やイソバレリオン酸の第1の前駆物質は、それぞれ対応するアミノ酸であって、対応するアミノ酸のない酪酸の場合もその直接の前駆体はn-ブチルアルデヒドであろう。

しかしながらn-オクチル酸等の高級脂肪酸や安息香酸等の芳香族カルボン酸の生成機構はまだ不明であり、特にアルデヒドからVAが生成される際の反応形式と、これにあずかる酵素についてはさらに検討する必要がある。

本実験を行なうにあたって御懇篤な御指導と御激励をいただいた東京農大の山本亮教授ならびに九大農学部の大島康義教授に感謝する。

8 引 用 文 献

- 1) 山本 亮, 伊東 謙: 農化, 13, 736 (1937).
- 2) 中林敏郎: 農化, 30, 641 (1956), 本誌, 8, 93 (1956).
- 3) 中林敏郎: 農化, 32, 757 (1958).
- 4) 中林敏郎: 農化, 32, 941 (1958).
- 5) 中林敏郎: 農化, 27, 813 (1953).

Summary

The determination of volatile acids (VA) in black tea was carried out by the titration for the distillate of black tea with N/20 NaOH.

The weak or bad smelling black teas showed a tendency to contain much VA. On the

course of black tea manufacture, VA increased considerably in the rolling and the fermentation process. When the operational conditions were changed, VA more increased as the longer time and the higher temperature in the fermentation and the drying.

The above mentioned results resembled to those on the formation of volatile carbonyl compounds. When tea leaves were ground with amino acid or aldehyde and fermented, VA of

the resulting black tea increased, but the boiled tea leaves after the fermentation could not produce VA from amino acid or aldehyde.

It is, therefore, supposed that the formation mechanism of a part of VA in black tea aroma was as follows:

amino acids and unknown precursors →

aldehydes $\xrightarrow{\text{oxidation by some enzyme}}$ VA

(Sept., 13, 1961)