紅茶の香氣に関する研究(第3報)*

発酵による紅茶香氣の形成**

農林省茶業試験場 西条了康・桑原 穆夫

Volatile Flavor of Black Tea (Part 3)

Formation of Volatile Components during Black Tea Fermentation

By Ryoyasu SAIJÔ and Yoshio KUWABARA

1. 緒 言

紅茶らしいかおり(すなわち人に紅茶を連想せしむるようなかおり)は、紅茶の製造中に形成される。BOKUCHABA と POPOV は紅茶香氣の形成において茶タンニン(ポリフェノール)と種々のアミノ酸の役割りを指摘した。中林は紅茶香氣生成機構の研究で、揮発性カルボニル化合物が揉ねん以後増加し、これが紅茶香氣と密接な関係を有すると推定し、アミノ酸がアルデヒドの前駆体となることを述べている²⁾。

紅茶の製造の中でもとりわけ発酵工程が、香氣成分の形成に関して最も重要と考えられるが、詳細な研究があまりなされていない。本報では発酵による香氣成分の形成を経時的に調べ、また、窒素ガス中で発酵を阻止した場合についてもあわせて考察したので報告する。

2. 実験方法と結果

2.1 香氣成分のガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフは日立製 KGL-2 A 型を使い、次の条件で分析した。

カラム: PEG-6000 (シマライト B 上 23%) 0.4×200 cm, カラム温度: 150°C (試料室温度 190°C), キャリアーガス流速: 30 ml/min., 検知器: FID, 減衰値: 1/100。

2.2 主要香氣成分定量のための検量線の作製

市販の純品または合成品 50 mg を 5 ml のエーテルに溶解し (0.01 mg/ μ l), そのうち 2~16 μ l をそれぞれハミルトンマイクロシリンジで取り、上の条件でガスクロマトグラフィーを行なった。注入量に対し得られたガスクロマトグラムの面積をプロットし検量線を作製した。この結果を図 1 に示した。

2.3 発酵中の香氣成分の変化

この試験は発酵工程中の成分の消長を調べる目的で行なった。使用したのは紅茶用品種 べにほまれ の手摘み葉

(1965年5月)である。まずこの生葉 10 kg を常法により 16 時間自然萎凋し (重量減 40%), 萎凋葉は 1 時間揉ね

図 1 主要香氣成分の検量線

カラム: PEG-6000 温度: 150°C
キャリアーガス流速: 30 ml/min.
検知器: FID 減衰値: 1/100
チャートスピード: 10 mm/min.

- (1) β -フェニルエチルアルコール
- (2, 3) ベンジルアルコール, ベンズアルデヒド
- (4) リナロール
- (5) *n*-カプロンアルデヒド
- (6) *n*-ヘキシルアルコール
- (7) シス-2-ペンテノール
- (8) シス-3-ヘキセノール
- (9) サリチル酸メチル
- (10) シス-3-ヘキセン酸
- (11) トランス-2-ヘキセナール

* 茶業技術研究 No. 35, 93~96 (1967) より転載

** この報文の内容は *Agr. Biol. Chem.*, 31, 389 (1967) に発表した。

ん (25°C) 後 4 時間発酵を行なった。

この間に萎凋葉、揉ねん葉と発酵操作 1 時間ごとの葉を取り出し (各生葉 1.67 kg に相当) これを香氣成分抽出用に処理した。香氣成分の抽出法は前報³⁾に準じて行なったが、最後の精油の濃縮はすべて 500 mg までの一定とした。

このうちの各々 5 mg をハミルトンマイクロシリンジで取りガスクロマトグラフィーを行なった。このガスクロマトグラムのうち最も変化に富み、かつ重要だと考えられる保持時間 20 分ごろまでの成分を図 2 に示した。

精油の官能検査の結果からは、萎凋葉は青葉臭のあるいわゆる萎凋香といわれる果実様においてであったが、揉ねん葉はかなり紅茶に近いにおりをしており、1 時間以上発酵したものは特徴のある紅茶様のかおりをもっていた。ガスクロマトグラムの上では図 2 の B、C の始めの 10 分ごろまでがかなり紅茶らしいかおりがあった。

次に図 1 の検量線を用いておもな香氣成分の重量を出し、次の式を用いて生葉 1 kg 当たりの香氣成分の mg 数

図 2 発酵中の香氣成分のガスクロマトグラム

(保持時間 20 分まで)

A 萎凋葉 B 発酵 1 時間葉 C 発酵 3 時間葉

(ピーク番号はリナロールを 100 とした相対保持時間で表示)

- 21 *n*-カブロンアルデヒド 53 シス-3-ヘキセノール
 35 トランス-2-ヘキセナール 79 リナロールオキシド(トランス)
 39 シス-2-ペンテノール 86 リナロールオキシド(シス)
 45 *n*-ヘキシルアルコール 100 リナロール
 (シス-3-ヘキセニルアセテート)

を計算した。

$$1 \text{ 成分量 (mg/kg 生葉)} = W \times \frac{500}{5} \times \frac{1}{1.67}$$

W: 1 成分のピーク面積に相当する重量

その結果を表 1 に示した。

表 1 発酵中の香氣成分の変化 (図 2 参照)

相 対 保持時間 (リナロール: 100)	該 当 物 質	萎 凋 葉	揉ねん葉	発 酵 葉			
				1 時間	2 〇	3	4
21	<i>n</i> -カブロンアルデヒド	0.65 (1.0)	1.40 (2.2)	2.01 (3.1)	2.65 (4.1)	2.70 (4.2)	3.45 (5.3)
35	トランス-2-ヘキセナール	1.05 (1.0)	11.00 (10.5)	14.14 (13.5)	13.85 (13.2)	13.40 (12.8)	13.00 (12.4)
39	シス-2-ペンテノール	9.50 (1.0)	10.25 (1.1)	10.10 (1.1)	10.90 (1.1)	10.85 (1.1)	10.35 (1.1)
45	<i>n</i> -ヘキシルアルコール (シス-3-ヘキセニルアセテート)	7.40 (1.0)	5.90 (0.8)	5.05 (0.7)	4.90 (0.7)	4.85 (0.7)	4.65 (0.6)
53	シス-3-ヘキセノール	13.45 (1.0)	12.00 (0.9)	10.85 (0.8)	9.95 (0.7)	9.60 (0.7)	9.40 (0.7)
79	リナロールオキシド(トランス)	*1.79 (1.0)	*1.86 (1.0)	*1.72 (1.0)	*1.90 (1.1)	*1.72 (1.0)	*1.99 (1.1)
86	リナロールオキシド(シス)	*4.96 (1.0)	*5.41 (1.1)	*5.01 (1.0)	*5.80 (1.2)	*5.31 (1.1)	*5.36 (1.1)
100	リナロール	7.00 (1.0)	6.40 (0.9)	6.96 (1.0)	5.98 (0.9)	6.75 (1.0)	6.26 (0.9)
235		*1.99 (1.0)	*1.94 (1.0)	*1.87 (0.9)	*1.67 (0.8)	*1.40 (0.7)	*1.32 (0.7)
301	サリチル酸メチル	10.08 (1.0)	9.57 (0.9)	9.32 (0.9)	8.40 (0.8)	8.35 (0.8)	7.40 (0.7)
350	{ <i>n</i> -カブロン酸 ゲラニオール	7.16 (1.0)	7.34 (1.0)	8.03 (1.1)	6.97 (1.0)	6.56 (0.9)	5.53 (0.8)
409	ベンジルアルコール	3.18 (1.0)	3.57 (1.1)	2.92 (0.9)	2.79 (0.9)	2.79 (0.9)	2.85 (0.9)
487	β -フェニルエチルアルコール	1.76 (1.0)	1.80 (1.0)	1.64 (0.9)	1.55 (0.9)	1.64 (0.9)	1.56 (0.9)
548	シス-3-ヘキセニル酸 (トランス-2-ヘキセニル酸)	10.16 (1.0)	10.82 (1.1)	11.22 (1.1)	12.60 (1.2)	12.58 (1.2)	13.10 (1.3)

注: 単位: mg/kg 生葉, (): 萎凋葉に対する割合, *: リナロールの検量線からの算定量, 〇: この場合紅茶として最適であった。

発酵中にふえる香気成分には *n*-カブロンアルデヒド (4.1倍, 萎凋葉 に対し 発酵 2 時間葉の値), トランス-2-ヘキセナール (13.2 倍), シス-3-ヘキセン酸 (一部トランス-2-ヘキセン酸) (1.2 倍) 等があった。ここで *n*-カブロンアルデヒド, シス-3-ヘキセン酸は発酵 4 時間まで徐々にふえたのに対し, トランス-2-ヘキセナールは発酵 1 時間で最高値を示し, その後漸減した。このことはトランス-2-ヘキセナールは発酵における最終産物ではなく, 中間生成物であることを示している。

発酵中に減る香気成分は *n*-ヘキシルアルコール (一部シス-3-ヘキセニルアセテート) (0.7倍), シス-3-ヘキセノール (0.7倍), サリチル酸メチル (0.8倍) 等があった。これらのものは発酵により酸化されて, 他のものに変わっていくと考えられる。

2. 4 発酵中の香気成分の形成に及ぼす

窒素ガスの影響

紅茶の香気はおもに発酵中に形成されるが, これは空气中の酸素と茶葉中の酵素やその基質との間に起こる反応と考えられる。この試験は窒素ガスの発酵への影響を調べる目的で行なった。

使用したのはべにほまれの手摘み葉 (1965 年 7 月) である。この生葉 1.5 kg を 15 時間自然萎凋 (重量減 30%) した後, 強圧で 15 分間揉ねんした (発酵をおさえる意味で短時間)。揉ねん葉は 3 部分に分け (生葉で 0.5 kg 相当), (i) 揉ねん葉として直ちに, (ii) 6 時間正常に発酵し

図 3 正常発酵葉 (実線) と N_2 ガス中静置葉 (点線) のガスクロマトグラムの比較
(ピーク番号はリナロールを 100 とした相対保持時間で表示)

- 21 *n*-カブロンアルデヒド
- 35 トランス-2-ヘキセナール
- 39 シス-2-ペンテノール
- 45 *n*-ヘキシルアルコール
(シス-3-ヘキセニルアセテート)
- 53 シス-3-ヘキセノール
- 178 フェニルアセトアルデヒド
- 301 サリチル酸メチル
- 548 シス-3-ヘキセン酸
(トランス-2-ヘキセン酸)

(25°C), (iii) 6 時間窒素ガス中に静置 (25°C) してからそれぞれ香気成分を抽出した。

空気中で正常に発酵したものの精油は特徴ある紅茶様のかおりであったが, 窒素ガス中に置いたものの精油は青葉臭があり, 刺激的で揉ねん直後の状態とほとんど同じにおいであった。常法により 6 時間発酵したものと窒素ガス中に置いたものから精油を得てガスクロマトグラフィーを行なった結果を図 3 に示した。これらのガスクロマトグラムは発酵葉と揉ねん葉にみられる典型的なパターンを示した。これらのことから揉ねん葉を窒素ガス

表 2 香気成分の形成におよぼす窒素ガスの影響

相 対 保持時間 (リナロー ル: 100)	該 当 物 質	揉 ね ん 葉 (15分)	6 時 間 発 酵 葉 (空气中)	6 時 間 発 酵 葉 (窒素ガス中)
21	<i>n</i> -カブロンアルデヒド	1.60 (1.00)	2.28 (1.43)	0.71 (0.44)
35	トランス-2-ヘキセナール	4.20 (1.00)	10.53 (2.41)	2.44 (0.58)
39	シス-2-ペンテノール	5.48 (1.00)	6.53 (1.19)	5.73 (1.05)
45	<i>n</i> -ヘキシルアルコール (シス-3-ヘキセニルアセテート)	4.48 (1.00)	3.90 (0.87)	4.60 (1.03)
53	シス-3-ヘキセノール	9.88 (1.00)	6.92 (0.70)	9.09 (0.92)
79	リナロールオキサイド(トランス)	*1.92 (1.00)	*1.88 (0.98)	*2.04 (1.06)
86	リナロールオキサイド(シス)	*3.60 (1.00)	*3.89 (1.08)	*3.96 (1.10)
100	リナロール	3.00 (1.00)	3.12 (1.04)	2.85 (0.95)
113	ベンズアルデヒド	1.28 (1.00)	0.79 (0.62)	0.86 (0.67)
301	サリチル酸メチル	4.48 (1.00)	2.73 (0.61)	4.70 (1.05)
548	シス-3-ヘキセン酸 (トランス-2-ヘキセン酸)	5.00 (1.00)	6.23 (1.25)	4.85 (0.97)

注: 単位: mg/kg 生葉, (): 揉ねん葉に対する割合, *: リナロールの検量線からの算定量

中に置けば正常な発酵が妨げられ、紅茶特有の香気成分も形成されないと言える。紅茶の主要香気成分の形成に及ぼす窒素ガスの影響を表 2 に示した。

この結果、発酵によりふえる成分 *n*-カプロンアルデヒド、トランス-2-ヘキセナール、シス-3-ヘキセン酸 (一部はトランス-2-ヘキセン酸) はいずれも窒素ガス中では増加が止まった。しかも、前二者は揉ねん時よりも減っていた。前の試験でトランス-2-ヘキセナールは発酵の中間体であると推定したが、*n*-カプロンアルデヒドも発酵により生成される一方、分解も起きていることが推測される。発酵により減少する成分 *n*-ヘキシルアルコール (一部シス-3-ヘキセニルアセテート)、シス-3-ヘキセノール、サリチル酸メチルは窒素ガス中では減少がほぼ停止した。ベンズアルデヒドはこの試験では空気中でも窒素ガス中でも時間の経過とともに減少した。

3 考 察

紅茶は無萎凋葉からも製造することができるし (例: レッグカット紅茶, CTC 紅茶) 十分発酵した茶葉はすでに紅茶らしいかおりをもっているなどの実験的な事実から、紅茶らしいかおりは発酵中にできると考えられる。

発酵葉のガスクロマトグラムを観察してみても前報³⁾の紅茶のガスクロマトグラム同様、紅茶らしいかおりの特異なピークはなかった。しかし、発酵葉のガスクロマトグラムの始めの 10 分間の留出成分 (図 2 B) はかなり紅茶に近いかおりのように感じられた。したがって、この部分は重要なのでさらに検討することが必要であると考えられる。

イチョウの葉 (*Ginkgo biloba* L.) において、未破壊葉には α -ヘキセナール (トランス-2-ヘキセナール) は存在しないが、葉が空気中で破砕されるとこれが生産され、抗菌性のあることが知られている。

本試験で *n*-カプロンアルデヒドやトランス-2-ヘキセナールは、萎凋葉には極少量しか含まれていないが、発酵中に急激に増加することがわかった。そこでこれらのアルデヒド類の生産は発酵中に起こり、生葉には存在していないのではないかと推測される。

不飽和の C6-アルコール、-アルデヒド、-酸の発酵中の代謝に関して、シス-3-ヘキセノールの減少はシス-3-ヘキセン酸の増加にほぼ似ていた (表 1)。一方、トランス-2-ヘキセナールの増減は、シス-3-ヘキセノールの減少とは何ら関係がなかった。以上のことから不飽和 C6-アルコール、-アルデヒド、-酸の発酵中の代謝に関してシス-3-ヘキセノール (青葉アルコール) $\rightarrow$ シス-3-ヘキセン酸の酸化経路が存在することが予想される一方、トランス-2-ヘキセナール (青葉アルデヒド) が青葉アルコールの酸化生成物であるとの見方にはかなりの無理があると考えられた。

4 要 約

紅茶の発酵による香気成分の経時的変化をガスクロマトフィーで調べ、さらに、窒素ガスの香気成分の形成に及ぼす影響を検討した。

発酵中にふえる香気成分には *n*-カプロンアルデヒド (4.1 倍、萎凋葉に対し発酵 2 時間葉の値)、トランス-2-ヘキセナール (13.2 倍)、シス-3-ヘキセン酸 (一部トランス-2-ヘキセン酸) (1.2 倍) 等があった。発酵中に減る香気成分は *n*-ヘキシルアルコール (一部シス-3-ヘキセニルアセテート) (0.7 倍)、シス-3-ヘキセノール (0.7 倍)、サリチル酸メチル (0.8 倍) 等があった。これら発酵中に増加する成分および減少する成分は、揉ねん葉を窒素ガス中に置くことによりその動きが抑制され、発酵が進んでいないことを示した。

終わりに臨み終始ご指導いただいたお茶の水大学山西貞教授、小林彰夫助教授に深く感謝の意を表する。またこの研究を行なうに当たりご尽力いただいた当試験場鳥井秀一郎長に感謝する。

5 文 献

- 1) BOKUCHABA and POPOV : *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 99, 145 (1954).
- 2) 中林敏郎 : 農化, 32, 941 (1958).
- 3) 西条了康, 桑原穆夫 : 茶技研, No. 35, 82 (1967).
- 4) MAJOR, R. T., P. MARCHINI, and A. J. BOULTON : *J. Biol. Chem.*, 238, 1813 (1963).

Summary

The volatile components extracted from fermented leaf after 0~4 hrs. fermentation were analysed by gas chromatography. During fermentation process the following components mainly brought about changes : *n*-capronaldehyde (4.1 times after 3 hrs.), *trans*-2-hexen-1-al (13.2 times) and *cis*-3-hexenoic acid (1.2 times) increased, however *n*-hexylalcohol (0.7 time), *cis*-3-hexen-1-ol (0.7 time) and methylsalicylate (0.8 time) decreased.

These changes during fermentation were scarcely observed in nitrogen atmosphere.

(July, 11, 1967)