IV のフラクションはアセトンで洗った最後の部分であり、最も溶出し難いフラクションである。化学的組成に於ても前記 I, II, III とは大分異つており、72% H_2SO_4 に依る KLASON リグニンは約 7% にすぎず、その割にメトキシ基 (2.70%) は高い。従つてそのリグニン部分は分解を多く受けている事が想像される。そしてペントザン含量は高いが I, II, III では検出されなかつたグルコースが存在し、リグニン及びペントザン量から考えて、その量は約 35% に達するものと考えられる。この澱粉クロマトを行う前の酯化リグニン中に微量のグルコースが検出されたが、そのグルコース部に相当するのがこの IV に存在する事が分る。然しこのグルコースはリグニンと結合しているものでない事は今迄の実験で分る通りである。

このように小麦蘖酯化リグニンは馬鈴薯澱粉クロマトグラフィの結果、溶出速度と共に化学的にも区別な性質の混合物である事が分つた。そして分割し得た I, II, III のフラクションは比較的同型の化合物でありリグニンとキシロース (恐らくはキシラン) との化学的結合物であると考えられる。

(1) 林 暁, 館 勇 本誌, 30, 442 (1956).

(2) 林 暁, 館 勇 : 本誌, 30, 448 (1956).

紅茶香気生成機構の研究 (其の1)*

紅茶製造中における精油成分の変化

中 林 敏 郎 (静岡大学農学部農芸化学教室)

昭和 31 年 3 月 26 日 受 理

紅茶の香気は緑茶と異り、萎凋、揉捻、醗酵、乾燥等の製造過程に茶生葉成分が複雑な変化を経て新たに生成せられると考えられているが、その香気の本態は武居⁽¹⁾及び山本等⁽²⁾の詳細な研究にもかかわらず未だ明かではなく、更にその生成機構に至つては全く推定の域を脱していない。

特に我が国で製造される紅茶の大部分は品種及び気候風土が不適当で且原料茶葉が粗悪な為、その香気が極めて弱く、紅茶香気の改良は強く望まれているところであるが、その為にはまず香気の本態及びその生成機構を明かにし、それに基いて我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る。

以上の見地に基いて著者は紅茶香気生成機構を明かにする為に、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事とした。

実 験 の 部

1. 紅茶の製造

昭和 30 年 7 月上旬、在来種 2 番茶の鋏摘み生葉 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° で 30 分乾燥 (重量減 72%) して作つた。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。

2. 精油の分離

上記の各段階に於て生葉 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 30cc の速度で蒸溜残渣に殆ど香気が感ぜられなくなる迄水蒸気蒸溜を行い、生葉より 5 l、萎凋葉より 3 l、以後の茶葉より 2 l づつの溜液を得た。

この溜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溜去してそれぞれの精油を得た。

3. 香気の変化

水蒸気蒸溜中第 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 : 緑茶様の生葉臭が極めて強く終期に僅かに甘い香りを伴う。

* Studies on the Formation Mechanism of Black Tea Aroma. Part I. Chemical Change of the Essential Oil on the Black Tea Manufacture.

By Toshio NAKABAYASHI (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University)

第 1 図 茶葉精油蒸溜装置

第 1 表 紅茶精油の化学的諸性質 (生葉 1 貫匁当り)

過程	収量 (mg)	酸 量 (N/20 NaOH cc)	量 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
萎凋葉	520	0.75	5.88	10.6
揉捻葉	312	2.75	10.55	111.9
發酵葉	326	2.20	13.33	124.4
乾燥葉	316	1.60	7.13	120.0

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% NaHSO₃ 10 cc 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 NaHSO₃ 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。

5. 定性反応

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

6. ペーパークロマトグラフ

精油のアルコール溶液に塩酸性 2,4-ジニトロフェー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ジンの沈澱を遠心分離して集め、KIRCHNER 等⁽⁴⁾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このヒドラジンの R_F 値を検討した結果を第 2 図に示す。

第 2 図 紅茶精油の 2,4-ジニトロフェールヒドラジンのペーパークロマトグラム

S: 純品

D...2,4-ジニトロフェールヒドラジン

B...ベンズアルデハイド

Ci...シナミックアルデハイド

P...ペリルアルデハイド

C...チトラール

- 1: 生葉精油
- 2: 萎凋葉精油
- 3: 揉捻葉精油
- 4: 發酵葉精油
- 5: 乾燥葉精油

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 シン反応	β -ナフトール 反応	2,4-ジニトロ フェールヒドラジン反応
生 葉	+	±	+	淡紅色 ±	±
萎 凋 葉	+	±	+	微褐色 +	±
揉 捻 葉	卅	黄褐色 卅	橙赤色 卅	" +	橙赤色 卅
酵 酵 葉	卅	" 卅	" 卅	紅褐色 ±	" 卅
乾 燥 葉	卅	黄 色 ±	" 卅	褐 色 +	" 卅
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
チトラール	+	黄 色	黄褐色	赤褐色	濃橙色

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溜が困難な為、残渣に殆ど香気が残らなくなる迄に 5 l の溜液を生じたが、そ

れでもその精油の収量は極めて少い。これに対して萎凋以後の茶葉では蒸溜が容易で、しかもその収量は著しく大きい。その原因は明かでないが、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共に、その収量は茶葉の精油含量に平行するとみてよい。従つ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氣の前駆物質であるとすれば、従来いわれているように紅茶の香氣はその萎凋条件の如何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為と考えられる。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殆ど変わらないことは極めて注目すべき現象である。このことに関連して著者は紅茶のアスコルビン酸研究⁽⁹⁾の為に、少量の茶葉を乳鉢を用いる擂砕法でつくつた際、醗酵葉では紅茶香氣は極めて弱い、加熱乾燥で紅茶特有の香氣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性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氣が多量に生成されることが予想され、従つ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為で、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為と考えられ、これに対して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為であり、乾燥でその一部は揮散することが認められる。第 1 表に於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氣の変化とよく平行している。即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つづける。加熱乾燥ではカルボニル量は殆ど変化しないが、その香氣は刺戟臭を失つて紅茶特有の香氣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る。即ちカルボニル反応は揉捻以後に顕著となり、特にその 2,4-ジニトロフェールヒドラゾンの沈澱の生成は、生葉及び萎凋葉では極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を検討すると生葉より醗酵葉迄はほぼ同様なスポットが増大しているにすぎないが、加熱乾燥でそれ迄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、明かに構成カルボニル化合物が変化している事を示している。

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、紅茶特有の香氣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共に、カルボニル量の定量の際 NaHSO_3 の添加によつて紅茶香氣が消失して緑茶様の臭い残り、重曹で分解すれば再び香氣が現れることから、カルボニル化合物が紅茶香氣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に御鞭撻を頂いた東京農科大学山本亮教授並に九州大学農学部大島康義教授に深く感謝する。

-
(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).	16, 781, 791, 800 (1940).
(2) 山本, 加藤, 伊東, 陳: 本誌, 10, 661 (1934); 11, 639 (1935); 13, 736 (1937);	(3) 友田: 工化誌, 33, 660 (1929).
	(4) R. G. RICE, G. J. KELLER and J. G. KIRCHNER: <i>Anal. Chem.</i> , 23, 194 (1951).
	(5) 中林: 茶研報 (投稿中).