ら窒素の気流を導入しつつ油浴で加熱した。発生したアルデヒドは 2,4-dinitrophenylhydrazine 0.3% の 2N 塩酸溶液中に導入した。アルコールとしてメタノールを使用した場合は膜物質を加えない場合(ブランク)では 2,4-dinitrophenylhydrazone は全く生ぜず, 膜物質添加の場合には極めて僅かに濁った程度であった。アルコールとしてエタノールを使用すると予め硝酸銀と苛性ソーダで精製したものを用いてもブランクでヒドラゾンの沈澱を生じ, 膜物質添加の場合も同様であった。この沈澱は PPC によりブランクの場合も膜物質添加の場合もアセトアルデヒドのヒドラゾンと同じ R_F を与えた。PPC は Meigh⁽²¹⁾ の方法に準じてメタノール飽和ヘキサンを使用した, R_F は記載よりも著しく大であった。即ち溶媒前線が判然としないので正確ではないが, アセトアルデヒドのヒドラゾンは 0.6~0.8 位であり, 同時に展開したアセトンのヒドラゾンは 0.8~0.9, ホルムアルデヒドのヒドラゾンは 0.4 位であった。

- (1) H. Erdtman : *Tappi*, 32, 346 (1949).
- (2) 三川 礼 : 工化, 54, 651 (1951).
- (3) 石原達夫, 近藤民雄 : 本誌, 30, 278 (1956).
- (4) 石原達夫, 近藤民雄 : 本誌, 30, 720 (1956).
- (5) L. Mitchell, H. Hibbert : *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 602 (1944).
- (6) J. A. F. Gardner : *Canad. J. Chem.*, 32, 522 (1954).
- (7) E. Adler, S. Yllner : *Svensk Papperstidn.*, 57, 78 (1954).
- (8) K. Freudenberg, H. Schlüter : *Ber.*, 88, 617 (1955).
- (9) E. Adler, B. O. Lindgren : *Svensk Papperstidn.*, 55, 563 (1952).
- (10) H. Erdtman, T. Pettersson : *Acta Chem. Scand.*, 4, 971 (1950).
- (11) K. Kratzl, E. Klein : *Mh. Chem.*, 86, 847 (1955).
- (12) K. Kratzl, W. Schweers : *ibid.*, 85, 1166 (1954).
- (13) 三川 礼 : 繊維誌, 10, 322 (1952).
- (14) B. O. Lindgren : *Acta Chem. Scand.*, 5, 616 (1951).
- (15) J. Gierer : *ibid.*, 8, 1319 (1954).
- (16) H. Erdtman : *Svensk Papperstidn.*, 46, 226 (1943).
- (17) I. A. Pearl : *J. Org. Chem.*, 12, 82 (1947).
- (18) 三川 礼, 佐藤孝一郎 : 工化, 57, 637 (1954).
- (19) 幡 克美 : 日林誌, 34, 321 (1952).
- (20) 佐藤孝一郎, 三川 礼, 高崎千鶴子 : 工化, 54, 717 (1951).
- (21) D. F. Meigh : *Nature*, 170, 579 (1952).

茶 葉 ペ ク チ ン の 研 究 (其の3)*

緑茶の品質とペクチン含量との関係

中林敏郎, 鷺山裕厚, 石田文雄 (静岡大学農学部農芸化学教室)

昭和 31 年 8 月 25 日 受 理

前報⁽¹⁾に於て著者等は酵素-コロイド法によるペクチン定量法を用いて種々の条件の茶葉のペクチン含量を測定した結果, 全ペクチンと可溶性ペクチンの含量が茶葉の軟硬と密接な関係のあることから, 加熱処理の施してある緑茶の場合にはその品質をペクチン含量特にそのペクチン数 ($S/T^2 \times 1000$, S: 可溶性ペクチン, T: 全ペクチン) から判定することが可能であろうと予想した。

緑茶はこれを大別して玉露, 煎茶等の蒸熱緑茶と, 主に輸出用に造られる中国式の釜炒茶とに分れ, その製法にかなりの相違がある。そこで前述の予想に基いて種々の品質の兩種緑茶のペクチン含量を測定し, 緑茶の品質とペクチン数との関係を検討することとした。

尚この実験に使用した緑茶は昭和 30 年及び 31 年度に作られた各地試験場製のものと及び市販緑茶であり, そのペクチン含量は酵素-コロイド法によりすべてペクチン酸として無水物中の%で表示した。

実 験 の 部

蒸熱緑茶

1. 煎茶製造中のペクチンの変化 茶葉ペクチンの S/T が蒸熱によって変化しないことは既に確めたが,

* Studies on the Pectic Substances of Tea. Part III. Relationship between the Quality of Green Tea and Pectin Content.

By Toshio NAKABAYASHI, Hiroatsu WASHIYAMA and Fumio ISHIDA (Dep. of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Iwata)

第1表 煎茶製造中のペクチンの変化 (在来種, 1番茶)

過程	処理条件	重量減	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数
原葉(蒸葉)	100°, 30秒		4.36	0.78	0.18	41
粗揉	75°, 40分	40%	4.34	0.65	0.15	35
揉捻	35°, 10分		4.41	0.57	0.13	30
再乾	60°, 30分	65%	4.33	0.67	0.15	36
精揉(製茶)	80~150°, 40分	72%	4.31	0.72	0.17	39

煎茶製造中にペクチンが変化するか否かを確かめるために、製造の各段階の試料について定量を行った。

その結果は第1表に示したように全ペクチンは製造の全過程に於て殆ど変化しない

が、可溶性ペクチンは粗揉より揉捻にかけて

で多少の減少を来す。これは可溶性ペクチンが揉捻中

に Ca イオン等と結合して不溶性化すること及び第2

表に示した実験結果から推定されるように可溶性ペク

チンの一部がアスコルビン酸によって分解された為と

考えられる。しかしながら再乾以後の加熱

によって不溶性ペクチンの一部が可溶性と

なる結果、全体として原葉と製品とのペク

チン数はほぼ同じ値を示すようになる。

このことは第3表の結果からも明かであ

って、製品緑茶のペ

クチン数は直接原料

茶葉のペクチン数に

支配されていること

が判る。

2. 種々の蒸熱緑

茶のペクチン数

種々の品質及び種類

の試験場製及び市販

緑茶についてそのペ

クチン数を測定し、

全窒素量及び市販価

格を参考として品質とペクチン数との関係を検討した。

その結果は第4表に示したように品質とペクチン数

とがよく一致することが判る。玉露のペクチン数は 70

以上で摘採期の下るに従ってペクチン数が減少する。

上級煎茶のペクチン数は 80 以上で、下級になるに従

ってペクチン数は急減し、番茶のそれは著しく小であ

る。この傾向は原料茶葉の品質を示すものであって、

前報の結果とよく一致する。従来緑茶の品質はその全

窒素量に比例するといわれているが、第1図に示した

ように若干の例外を除けばペクチン数は全窒素量にも

よく比例し、しかも更に明確に品質を表示している。

釜炒茶

1. 釜炒茶製造中のペクチンの変化 煎茶の場合

と同様に製造の各段階の試料についてペクチンを定量

した。その結果は第5表に示したように全ペクチンは

殆ど変化が認められないが、可溶性ペクチンは炒葉の

際に多少の増加がみられる。これは 300° 以上の高温

によって不溶性ペクチンの一部が可溶性となった為と

第2表 アスコルビン酸によるペクチンの分解

ペクチン (mg)	アスコルビン酸 (mg)	反応温度	残存ペクチン (mg)
			1 時間後 2 時間後
5.00	10	35°	4.41 4.26
5.00	10	75°	4.75 4.60

第3表 原葉と煎茶のペクチン数 (在来種, 1番茶)

試料	原葉				製茶			
	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数
玉露	2.64	0.57	0.22	82	2.65	0.58	0.22	83
煎茶	3.65	0.63	0.17	47	3.61	0.59	0.16	45
"	4.80	0.67	0.14	29	4.85	0.66	0.14	30

第4表 蒸熱緑茶のペクチン数

No.	試料	小売価格 (円/100g)	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数	全窒素 (%)	註
1	玉露	800	2.05	0.55	0.27	126	5.83	昭和31年製
2	"	550	4.14	1.32	0.32	77	5.63	昭和30年製
3	"		2.65	0.58	0.22	83	6.11	昭和31年 5月15日摘採
4	"		3.17	0.71	0.22	71	5.64	" 5月19日 "
5	"		3.27	0.74	0.23	69	5.33	" 5月21日 "
6	煎茶	500	2.50	0.55	0.22	88	5.28	昭和31年度新茶
7	"	420	4.22	1.61	0.38	90	4.96	昭和30年後期
8	"	300	2.55	0.57	0.22	88	5.24	昭和31年度新茶
9	"	200	5.36	1.01	0.21	38	4.77	昭和30年後期
10	"	120	3.31	0.59	0.18	54	4.53	昭和31年度新茶
11	"	150	4.82	0.60	0.12	25	3.97	昭和30年後期
12	"	120	6.65	0.50	0.08	12	3.61	"
13	番茶	90	5.68	0.25	0.04	7	3.48	"
14	玉緑茶		2.33	0.65	0.28	120	5.90	昭和31年番茶期
15	"		2.88	0.50	0.17	60	5.31	昭和30年番茶期

第1図 蒸熱緑茶のペクチン数と全窒素量との関係
(円内数字は第4表の試料番号を示す)

第 5 表 釜炒茶製造中のペクチンの変化 (在来種, 1 番茶)

過 程	処 理 条 件	重量減	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数
原葉(蒸葉)			2.42	0.52	0.22	89
炒 葉	350~400°, 12分	35%	2.45	0.58	0.24	97
水 乾	60°, 40分	68%	2.43	0.53	0.22	90
締炒(製品)	120°, 85分	73%	2.57	0.60	0.23	91

第 6 表 原葉と釜炒茶のペクチン数 (1 番茶)

品 種	原 葉				製 茶			
	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数
台湾種	3.10	0.61	0.20	64	3.06	0.60	0.20	64
在来種	2.14	0.66	0.31	144	2.06	0.62	0.30	146
高千穂	2.13	0.54	0.25	119	2.10	0.53	0.25	120

第 7 表 釜炒茶のペクチン数

No.	品 種	全ペクチン (%)	可溶性ペクチン (%)	S/T	ペクチン数	全窒素 (%)	註
1	在 来 種	2.06	0.62	0.30	146	5.89	5 月 3 日摘採
2	"	2.39	0.61	0.26	106	5.78	5 月 8 日摘採
3	な つ み ど り	2.58	0.63	0.25	102	6.20	5 月 2 日摘採
4	"	2.80	0.66	0.24	84	5.90	5 月 8 日摘採
5	"	2.94	0.68	0.23	79	5.82	5 月 14 日摘採
6	高 千 穂	2.10	0.53	0.25	120	6.20	宮崎農試 1 番茶
7	宮 崎 29 号	2.18	0.46	0.21	97	6.13	"
8	祁 門	2.76	0.54	0.20	71	5.40	"
9	在 来 種	2.75	0.52	0.19	69	5.62	"
10	台 湾 種	3.06	0.60	0.20	64	4.64	"
11	在 来 種	3.25	0.67	0.21	63	5.22	"
12	祁 門	2.88	0.50	0.17	60	5.22	"
中 共 茶							
13	竜 井	2.03	0.76	0.38	185	6.29	
14	ビーローチュン	2.06	0.75	0.37	177	6.13	
15	ガンパウダー	2.51	0.79	0.32	126	5.34	
16	スペシャルチュンミー	2.53	0.80	0.32	125	5.30	
17	チュンミー	3.08	0.76	0.25	80	4.80

第 2 図 釜炒茶のペクチン数と全窒素量との関係
(円内数字は第 7 表の試料番号を示す)

考えられるが、その後の操作で煎茶の場合と同様に増減し、全体として製品釜炒茶のペクチン数は原料茶葉のそれと大差なく、このことは第 6 表の結果からも明かで、釜炒茶のペクチン数も煎茶と同様にその原料茶葉の品質に直接支配されていることが判る。

2. 種々の釜炒茶のペクチン数 市販品が無いので各地の試験場製のものと及び若干の中共茶についてそのペクチン数を測定した結果を第 7 表に掲げた。第 7 表によれば釜炒茶の全ペクチン量は 2~3% で煎茶に比して著しく少なくて従ってペクチン数が全般的に大きい。これは中共茶以外はすべて試験場製のものであるために、蒸熱緑茶の場合の番茶の様に劣悪な茶葉を用いず、比較的良好な茶葉を原料としているのであって、従って品質との間に明確な関係を見出すことが困難である。従来釜炒茶の品質判定については明確な化学的根拠が無いが、一応煎茶の例にならってその全窒素量とペクチン数との関係を見ると、第 2 図に示したように中共茶系及び日本茶系の 2 群が認められ、同一群内ではペクチン数はほぼ全窒素量に比例している。この 2 群に分れる原因は明かでないが恐らく品種、栽培及び製造条件の相異に基因するものと推定され、中共茶が日本製釜炒茶に比べて同じ全窒素量でも著しく高いペクチン数を有していることは、これ迄の実験結果から判断してその品質の優秀性を裏付けるものとして極めて興味ある問題である。

要 約

緑茶の品質とペクチン数との関係を検討した結果次の成果を得た。

1. 蒸熱緑茶及び釜炒茶は、共に原料茶葉のペクチン数とその製造中に大きな変化を受けることなく殆どそのまま製品緑茶のペクチン数として現われる。

2. 蒸熱緑茶のペクチン数は、よくその品質と比例し、全窒素量よりも更に明確に品質を表示することができる。

3. 釜炒茶は、そのペクチン数から中共茶系及び日本茶系の 2 群に分れるが、同一群内ではペクチン数は

全窒素量に比例し、その品質と比例するものと考えられ、特に中共茶のペクチン数は著しく大きい。

以上の結果よりペクチン数は緑茶の品質をよく表示するものということが出来る。

この研究を行うに当り試料を提供され御便宜を計って頂いた農林省東海近畿農試茶業部の上野健二、桑原穆夫、鳥井秀一、京都府宇治茶試験場の酒戸弥二郎、宮崎県農試川南分場の坂元鉄馬の諸氏に深く感謝する。

(1) 中林敏郎, 鷺山裕厚 : 本誌, 30, 402, 405 (1956).

乳製品のアミノ・カルボニル反応に関する研究 (第 10 報)*

Oxymethyleneglycolaldehyde の比色定量法

足 立 達 (東北大学農学部畜産利用学研究室)

昭和 31 年 8 月 28 日 受理

牛乳を加熱すると、2,6-dichlorophenolindophenol 還元値は、その中に含有されている L-アスコルビン酸の分解に伴って次第に減少するが、更に加熱が進行すると、この還元値は徐々に増加するようになる⁽¹⁾。この現象は、ただ単に牛乳のみならず、広く他の食品の褐色化にも随伴することが認められていて、これらの系に於けるアミノ・カルボニル反応経過中の reductone 様物質の生成に起因すると理解されている⁽²⁾。

最近、筆者は加熱褐色化牛乳と尿素-乳糖系から、代表的な reductone, oxymethyleneglycolaldehyde を分離確認したが⁽³⁾、その生成の動態を把える為には、本物質の定量を行うことがまずその前提として要請されるものの、定量法として適切なものがないので、この問題の検討に着手することが出来なかった。そこで、本物質の定量法の確立を企図した訳である。Oxymethyleneglycolaldehyde の定量法の抛るべき基礎として考えられるものには、第一にその紫外吸収特性にしたがって極大吸収の吸収度を求める方法があるが、各種のフルフラール誘導体や L-アスコルビン酸も類似の吸収特性を示すので、純粋溶液以外にはこの方法を用いることが出来ない。第二に、その強還元能を利用したインドフェノール還元値として表示する方法があるけれども、L-アスコルビン酸も同様の性質を有し、既述のように両者を区別することが困難である。第三に、ポーログラフによる還元波高の測定が挙げられるものの、本物質は L-アスコルビン酸と同一の半波電位を有し⁽⁴⁾、両者の酸化波の分離は不可能であるので、混合系の定量法としては適當のものとは認め難い。更に最後に、本物質が Folin 試薬によって強く青色に呈色する反応を用いる方法がある。ただ、この試薬は L-アスコルビン酸、グルタチオン、システイン等とも反応して同様の呈色を与えるので、必ずしも特異性の点で優れているとは限らないが、本物質による呈色度は極めて強く、又これらの反応陽性物質の影響を阻害剤の添加によって抑制することも可能であるので、本法による定量条件の検討を試みた。すなわち、本物質の Folin 試薬による呈色条件を定めて、これらの条件下で発色する混在物質システイン、グルタチオンの影響を moniodoacetamide によって除き、L-アスコルビン酸は Cu^{++} によって破壊し、更に食品に存在を予想される化合物の中で呈色の可能性のあるものに就て検討を加えて、混合系中の oxymethyleneglycolaldehyde の比色定量法を考案したので、以下にその成績を報告する。

尚、最近 reductone の定量法として 2,4-dinitrophenylhydrazine による比濁法が提案されているが⁽⁵⁾、原報未見の為、その詳細は不明であることを附け加えておこう* (後註)。

定 量 法

I. 材 料

(1) Oxymethyleneglycolaldehyde : Euler 達の方法に準じて合成⁽⁶⁾。水から脱色、再結晶を繰返したが純白色の結晶を得ることが出来なかった。しかし m. p. 210° で文献値と一致するので、殆ど純粋物と看做して差支えないと考えた。

(2) moniodoacetamide : monochloroacetamide と KI とから合成。m. p. 98° , 18.6% 溶液として使

* Studies on Amino-carbonyl Reaction of Milk Products. Part X. A Colorimetric Determination of Oxymethyleneglycolaldehyde

By Susumu ADACHI (Laboratory of Animal Products Technology, Faculty of Agriculture, Tohoku University, Sendai)