栽培条件による緑茶香気の差異について

竹井瑤子, 石川洋子, 平尾則子, 渕之上弘子*, 山西 貞

(お茶の水女子大学食品化学, *埼玉県茶業試験場)

昭和 53 年 5 月 15 日 受 理

The Influence of the Amount of Supplied Fertilizer and Vinyl-house Cultivation on the Tea Aroma

Yoko TAKEI, Yoko ISHIKAWA, Noriko HIRAO,

Hiroko FUCHINOUE* and Tei YAMANISHI

Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo,

* The Tea Research Station, Saitama prefecture

To investigate the aroma difference of green tea caused by cultural conditions, analysis of aroma concentrates of green tea and fresh tea-leaves (excess fertilized, standard fertilized, no fertilized and cultivated in a vinyl-house under standard fertilizer application) was accomplished. Excess fertilized green tea, which had a strong and lasting heavy aroma lacking of briskness, abounded with higher boiling components of heavy aroma (*i.e.* β -ionone, 5,6-epoxy- β -ionone, dihydroactinidiolide, indole).

On the other hand, *cis*-3-hexenyl acetate, *cis*-3-hexenol and *cis*-3-hexenyl hexanoate which are responsible to briskness were the less proportion. In the aroma concentrate from the green tea cultivated in a vinyl-house, linalool, *cis*-3-hexenyl hexanoate, *cis*-jasnone and indole were the less proportion. β -Ionone, 5,6-epoxy- β -ionone and dihydroactinidiolide were much more in quantity when compared with that of standard cultivated one. These facts seemed to explain the results of organoleptic evaluation.

(Received May 15, 1978)

最近, 味の改良および収量の増加を目的とした多肥料栽培を行なう傾向が強まっているが, それに伴い香質の変化という問題が生じてきた。そこで, この多肥料栽培の香りに対する影響を化学的に明らかにする目的で, 施肥量の異なる 3 種の茶葉およびその煎茶について, 香気成分の比較を行なった。また, 摘採時期を早めるため, 埼玉県茶業試験場において試験されているハウス栽培についても, その香気に及ぼす影響を露地栽培のものと比

較することにより, あわせて検討した。

実 験 方 法

1. 試料 埼玉県茶業試験場において育成された, やぶきた種一番茶の生葉およびこれより製造した煎茶を用いた。露地栽培では 3 種の施肥量で育成した。すなわち, 窒素量 (硫安), リン酸量 (P_2O_5) およびカリ量 (K_2O) の年間 10 a 当り施肥量それぞれ 120, 60, 60 kg

Table I. Organoleptic Evaluation of Each Green Tea (Sen-cha)

Cultural condition	Open-field			Vinyl-house
	Excess fertilizer application	Standard fertilizer application	No fertilizer	Standard fertilizer application
Organoleptic evaluation of green tea	Strong and lasting heavy aroma	Briskness	Briskness	Lack of briskness
	Sweet	Mild	Poor and dissatisfied	Poor and dissatisfied
	Lack of briskness		Green note Lack of aroma maintainance	

Table II. Yields and Aroma of the Aroma Concentrates from Green Tea Samples

Cultural condition		Open-field			Vinyl-house
		Excess fertilizer application (E)	Standard fertilizer application (S)	No fertilizer (N)	Standard fertilizer application (V)
Sen-cha	Yield ^a (mg/kg)	65.8	48.0	21.2	38.3
	Aroma	Sweet	Flowery	Green	Pungent
Tea-leaves	Yield ^a (mg/kg)	120	115	93.2	159
	Aroma	Sweet Grassy	Sweet Grassy	Sweet Grassy	Sweet Grassy

^a not entirely solvent free.

Table III. Comparison of the Aroma Compositions of Green Tea (Sen-cha) from Tea Bush of Three Different Fertilizer Application Level

Main component in each peak	Col. SP-1000				Col. SE 30				Methods of identification
	Peak No.	Peak area (%)			Peak No.	Peak area (%)			
		E	S	N		E	S	N	
Hexanal	1	0.4	0.5	3.6	5	0.8	0.9	6.2	<i>t_R</i> , MS
1-Penten-3-ol	2	0.4	0.3	1.2	1	0.2	0.2	2.4	MS ⁽³⁾
α -Pinene ^a	3	0.1	0.1						
3-Methylbutanol	4	0.8	0.8						<i>t_R</i> , MS
Limonene	5		0.5		15		0.1		<i>t_R</i> , MS
Pentanol	6	1.3	0.2	3.1	4	1.3	0.5	1.9	<i>t_R</i> , MS
Ocimene	7	1.1	0.7		15	0.4	0.2		MS ⁽³⁾
<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	8	3.7	4.2	4.6	12	3.6	5.8	9.0	<i>t_R</i> , MS
Hexanol	9	1.6	1.7		7	2.1	1.7		<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenol	10	3.4	6.9	4.6	7	4.5	6.9	2.5	<i>t_R</i> , MS
<i>trans</i> -2-Hexenol	11	0.8	1.0	5.2	7	1.0	1.0	2.9	<i>t_R</i> , MS
Linalool oxide (<i>trans</i> , furanoid)	12	2.1	3.8	4.6	17	2.1	3.6	4.2	<i>t_R</i> , MS
Linalool oxide (<i>cis</i> , furanoid)	13	3.6	6.4	7.8	18	5.7	7.3	7.6	<i>t_R</i> , MS
Benzaldehyde	14	0.4	0.2	0.1	11	2.1	1.2	0.5	<i>t_R</i> , MS
Linalool	15	13.8	19.1	23.0	18	21.7	22.0	22.7	<i>t_R</i> , MS
Octanol	16	1.4	0.1		16	2.1	1.0	0.5	<i>t_R</i> , MS
Phenylacetaldehyde	19		0.2						<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenyl hexanoate	20	1.8	2.9	2.9	30	1.5	3.2	3.5	<i>t_R</i> , MS
α -Terpineol	21	0.7	0.3		24	0.2	0.1		<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenyl- <i>trans</i> -3-hexenoate	23	3.8	2.8	1.9	30	3.2	3.2	2.4	<i>t_R</i> , MS
Linalool oxides (pyranoids)	24	6.9	4.9	4.6	22	6.5	4.6	4.3	<i>t_R</i> , MS
Methylsalicylate	25	3.0	4.5	8.0	24	1.1	2.2	3.6	<i>t_R</i> , MS
Nerol	27		0.1	0.1					<i>t_R</i> , MS
Geraniol	28	4.3	4.9	3.3	26	4.8	4.9	4.2	<i>t_R</i> , MS
Benzylalcohol	29	4.3	5.4	7.0	15	1.5	2.3	2.9	<i>t_R</i> , MS
2-Phenylethanol	30		0.5	0.8	19		0.2	0.3	<i>t_R</i> , MS
Benzylcyanide	31	0.2	0.4		19		0.1		<i>t_R</i> , MS
β -Ionone	32	0.8	0.2		35	0.5	0.1		<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -Jasmone	32	3.9	3.6	1.9	31	2.7	2.4	1.9	<i>t_R</i> , MS
5,6-Epoxy- β -ionone	33	2.6	1.7	1.0	35	1.6	1.1	0.7	MS ⁽⁴⁾
Nerolidol	34	9.2	9.2	4.8	39	11.6	9.0	1.8	<i>t_R</i> , MS
Dihydroactinidiolide	42	1.5	0.7	0.4	38	0.7	0.3	0.1	<i>t_R</i> , MS
Indole	44	6.4	4.2	0.8	28	6.5	3.2	0.4	<i>t_R</i> , MS

^a This compound was tentatively identified. (3), (4) denote the appropriate reference numbers.

を多肥料栽培 (E), 30, 15, 15kg を標準肥料栽培 (S), 全く与えなかったものを無肥料栽培 (N) とし, これらの肥料で 1 年間育成した後, 一番茶葉を 5 月 18 日に摘採した. ビニールハウス栽培 (V) のものは, 標準肥料量 (30, 15, 15 kg) を与え, ビニールハウス内で 1 年間育成した後, 4 月 18 日に一番茶葉を摘採した. これらの茶葉より製造した各煎茶の官能検査は, 埼玉県茶業試験場の専門家によって行なわれた. その評価は Table I のとおりである.

2. 精油の調製 精油の調製方法は従来とほとんど同じである^(1,2). ただし, ふつうの湯浴のかわりに超音波浴 (ブラウン社, ブランソニック 52 型, 45 KHz) を使用し超音波をかけながら (初め 30 分間, 後, 1 時間おきに 30 分間ずつ 2 回), 蒸留を行なったところ内容物がかたまらず, 均一に香気成分が蒸留されるため, 蒸留

時間を短縮しても (3.5 時間蒸留) 従来と同様の精油が得られた.

3. 精油の分析 精油は質量分析計 (日立 RMU-4 型) 直結ガスクロマトグラフ (日立 K-53 型) を用い, 分析を行ない, 標準物質とのマススペクトルおよび保持時間の一致により, 各成分を同定した. カラムは極性の異なる 2 種の充填カラムを用いた. すなわち, 3%-SP-1000/クロモソルブ W-AW, DMCS 処理, 60~80 メッシュ, 3m×4 mm (内径), ガラスカラムおよび, 25%-SE 30/クロモソルブ W-AW 処理, 60~80 メッシュ, 3m×3 mm (内径), ステンレスカラムである. 質量分析の条件は, イオン化エネルギー 70 eV, イオン源温度 200°C, セパレーター温度 200°C である. ガスクロマトグラフィーの条件は Fig. 1 に記載したとおりである.

Table IV. Comparison of the Aroma Compositions from Fresh Tea-leaves of Different Amount of Supplied Fertilizer

Main component in each peak	Col. SP-1000				Col. SE 30				Methods of Identification
	Peak No.	Peak area (%)			Peak No.	Peak area (%)			
		E	S	N		E	S	N	
Pentane-3-ol ^a	1	0.2	0.1	0.1	2	0.2	0.1	0.2	MS ⁽³⁾
1-Penten-3-ol	2	0.4	0.2	0.3	1	0.3	0.1	0.1	
α-Pinene ^a	3	0.4	0.1	0.2					
3-Methylbutanol	4	0.7	0.5	0.9	3	0.7	0.5	0.6	<i>t_R</i> , MS
Pentanol	5	0.6	0.2	0.4	5	0.1			<i>t_R</i> , MS
Ocimene	6	0.8	0.5	0.7	12	0.3	0.2	0.1	MS ⁽³⁾
<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	7	4.7	2.0	4.1	10	5.6	3.1	4.0	<i>t_R</i> , MS
Hexanol	8	0.6	0.5	0.4	6	0.5	0.5	0.5	<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenol	9	13.7	10.6	10.5	6	12.3	9.5	10.2	<i>t_R</i> , MS
<i>trans</i> -2-Hexenol	10		0.1	0.1					<i>t_R</i> , MS
Linalool oxide (<i>trans</i> , furanoid)	11	3.9	3.5	5.5	14	4.0	3.5	4.2	<i>t_R</i> , MS
Linalool oxide (<i>cis</i> , furanoid)	12	12.6	9.3	10.3	15	11.2	11.9	12.3	<i>t_R</i> , MS
Benzaldehyde					9	0.2	0.2	0.3	<i>t_R</i> , MS
Linalool	14	16.2	19.1	23.0	15	17.4	23.8	24.8	<i>t_R</i> , MS
Octanol					13	0.3	0.2	0.2	<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenyl hexanoate	17	1.4	2.4	2.8	24	1.2	1.8	2.1	<i>t_R</i> , MS
α-Terpineol	18	0.6	0.7	0.6	19	0.6	0.6	0.6	<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -3-Hexenyl- <i>trans</i> -3-hexenoate	19	0.4	0.6	0.4	24	0.3	0.3	0.3	<i>t_R</i> , MS
Linalool oxides (pyranoids)	20	1.2	1.5	1.4	18	2.7	3.0	2.8	<i>t_R</i> , MS
Methylsalicylate	21	7.3	8.2	7.9	19	6.8	6.3	6.4	<i>t_R</i> , MS
Nerol	22	1.6	1.3	0.8	20	1.1	0.9	0.6	<i>t_R</i> , MS
Geraniol	23	17.4	26.1	23.4	21	17.0	18.7	18.2	<i>t_R</i> , MS
Benzylalcohol	24	10.0	8.3	2.5	11	11.1	9.0	6.4	<i>t_R</i> , MS
2-Phenylethanol	25	1.1	1.0	1.0	16	1.0	1.4	1.3	<i>t_R</i> , MS
<i>cis</i> -Jasmone	26	0.3	0.2	0.5	25	0.3	0.1	0.1	<i>t_R</i> , MS
Nerolidol	28	1.3	1.4	1.4	26	2.1	2.2	2.7	<i>t_R</i> , MS
Indole	30	1.8	1.4	0.9	22	1.1	0.7	0.6	<i>t_R</i> , MS

^a These compounds were tentatively identified. (3) denote the appropriate reference number.

結果および考察

各精油の収量と香りを Table II に示した. 精油の収量はエーテルを含んだ状態であるが, ガスクロマトグラムより, 濃縮度はほぼ等しいことが判ったので, この収量は香りの強さの目安となる. 多肥料の煎茶に多く無肥料の煎茶に少ない傾向が見られる. ビニールハウス栽培の煎茶も, 露地栽培標準肥料の煎茶に比べ収量が少ない.

多肥料, 標準肥料, 無肥料の煎茶のガスクロマトグラ

ムを Fig. 1 に示した. ガスクロマトグラムより, 各成分のピーク面積割合を算出し, 数字として比較したものが, Table III である. 同一ピークに 2 種以上の物質が含まれる場合は, M.S. データより, 混合割合を算出した. カラム液相により数値に差が見られるのは, 液相と物質の極性の関係により吸着の割合が異なり, カラム内に種々の割合で残るものと考えられる. しかし, 液相による数値の差は, 相反する結果をもたらすほどでもないで, 両方の液相に共通な傾向のみ取りあげることとし

Table V. Comparison of the Aroma Compositions of Open-field and Vinyl-house Cultivated Tea-leaves and Their Sen-cha

Main component in each peak	Green tea (Sen-cha)						Fresh tea-leaves					
	Col. SP-1000			Col. SE 30			Col. SP-1000			Col. SE 30		
	Peak area(%)		Peak No.	Peak area(%)		Peak No.	Peak area(%)		Peak No.	Peak area(%)		Peak No.
	S	V		S	V		S	V		S	V	
Hexanal	1	0.5	0.7	5	0.9	1.8						
Pentan-3-ol ^a							1	0.1	0.1	2	0.1	0.1
1-Penten-3-ol	2	0.3	1.2	1	0.2	1.1	2	0.2	0.2	1	0.1	0.2
α -Pinene ^a	3	0.1	0.4				3	0.1	0.1			
3-Methylbutanol	4	0.8	1.6				4	0.1	0.5	3	0.5	0.2
Limonene	5	0.5		15	0.1							
Pentanol	6	0.2	0.9	4	0.5	0.6	5	0.2	0.1	5		0.1
Ocimene	7	0.7	2.0	15	0.2	0.5	6	0.5	0.3	12	0.2	0.2
<i>cis</i> -3-Hexenyl acetate	8	4.2	3.9	12	5.8	5.9	7	2.0	3.4	10	3.1	6.0
Hexanol	9	1.7	3.1	7	1.7	2.6	8	0.5	0.1	6	0.5	0.2
<i>cis</i> -3-Hexenol	10	6.9	8.0	7	6.9	7.0	9	10.6	5.5	6	9.5	7.2
<i>trans</i> -2-Hexenol	11	1.0	1.0	7	1.0	0.9	10	0.1	0.1			
Linalool oxide (<i>trans</i> , furanoid)	12	3.8	3.7	17	3.6	3.5	11	3.5	1.9	14	3.5	2.3
Linalool oxide (<i>cis</i> , furanoid)	13	6.4	7.4	18	7.3	8.8	12	9.3	6.6	15	11.9	8.7
Benzaldehyde	14	0.2	0.9	11	1.2	2.0	13		0.1	9	0.2	0.2
Linalool	15	19.1	14.6	18	22.0	17.2	14	19.1	16.3	15	23.8	21.5
Octanol	16	0.1	0.1	16	1.0	1.0				13	0.2	
Phenylacetaldehyde	19	0.2										
<i>cis</i> -3-Hexenyl hexanoate	20	2.9	1.9	30	3.2	1.8	17	2.4	1.7	24	1.8	1.3
α -Terpineol	21	0.3	0.6	24	0.1	0.3	18	0.7	0.9	19	0.6	1.0
<i>cis</i> -3-Hexenyl- <i>trans</i> -3-hexenoate	23	2.8	2.4	30	3.2	2.4	19	0.6	0.4	24	0.3	0.4
Linalool oxides (pyranoids)	24	4.9	3.5	22	4.6	4.5	20	1.5	1.4	18	3.0	2.3
Methylsalicylate	25	4.5	5.0	24	2.2	2.2	21	8.2	4.5	19	6.3	3.8
Nerol	27	0.1	0.1				22	1.3	1.8	20	0.9	1.4
Geraniol	28	4.9	5.4	26	4.9	3.4	23	26.1	44.7	21	18.7	32.3
Benzylalcohol	29	5.4	5.4	15	2.3	2.4	24	8.3	3.6	11	9.0	7.1
2-Phenylethanol	30	0.5	0.7	19	0.2	0.5	25	1.0	1.7	16	1.4	0.8
Benzylcyanide	31	0.4		19	0.1							
β -Ionone	32	0.2	3.2	35	0.1	3.3						
<i>cis</i> -Jasmone	32	3.6	0.8	31	2.4	0.8	26	0.2	0.7	25	0.1	0.4
5,6-Epoxy- β -ionone	33	1.7	3.4	35	1.1	3.3						
Nerolidol	34	9.2	1.9	39	9.0	1.5	23	1.4	2.2	26	2.2	2.2
Dihydroactinidiolide	42	0.7	2.1	38	0.3	0.6						
Indole	44	4.2	0.1	28	3.2		30	1.4	1.1	22	0.7	0.2

^a These compounds were tentatively identified.

Fig. 1. Gas Chromatograms of the Aroma Concentrates of Green Tea from Tea Bush of Three Different Fertilizer Application Level. A) Excess fertilizer application, B) Standard fertilizer application, C) No fertilizer. Column : 3% SP-1000, 3m $\times$ 4mm (*i. d.*), glass. Column temp. : 70°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C/min}}$ 190°C, carrier gas : helium, 20 ml/min, detector : total ion monitor of MS. D) Excess fertilizer application, E) Standard fertilizer application, F) No fertilizer. Column : 25% SE 30, 3m $\times$ 3mm (*i. d.*), stainless steel. Column temp. : 70°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C/min}}$ 190°C, carrier gas : helium, 21 ml/min, detector : total ion monitor of MS.

Fig. 2. Gas Chromatograms of the Aroma Concentrates from Fresh Tea-leaves of Different Amount of Supplied Fertilizer.

A) Excess fertilizer application, B) Standard fertilizer application, C) No fertilizer. Column: 3% SP-1000, glass. D) Excess fertilizer application, E) Standard fertilizer application, F) No fertilizer. Column: 25% SE 30, stainless steel.

Fig. 3. Gas Chromatograms of the Aroma Concentrates from Green Tea and Fresh Tea-leaves Cultivated in a Vinyl-house and on Open-field. A) green tea cultivated in a vinyl-house, B) green tea cultivated on open-field, C) fresh tea-leaves cultivated in a vinyl-house, D) fresh tea-leaves cultivated on open-field. Column : 3% SP-1000, glass. E) green tea cultivated in a vinyl-house, F) green tea cultivated on open-field, G) fresh tea-leaves cultivated in a vinyl-house, H) fresh tea-leaves cultivated on open-field. Column : 25% SE 30, stainless steel.

た。以上のことすべては Table IV, V についても同様である。Fig. 1 および Table III より, 多肥料の煎茶に indole の多いことが認められる。indole は香り全体に調和を与え, 保香効果も有するため香りを濃厚にし, 持続性を良くするが, 過多の場合は, この物質本来の不快臭も感じられるのではないかと考えられる。また, 重い香りを与える β -ionone, 5,6-epoxy- β -ionone, dihydroactinidiolide などの ionone 系化合物が多く, 軽いさわやかな香りを与える *cis*-3-hexenyl acetate, *cis*-3-hexenol, *cis*-3-hexenyl hexanoate が少ない傾向が見られる。また, linalool 系化合物では, さわやかさに寄与すると思われる linalool や, 五員環 linalool oxide が少なく, 重い香りの六員環 linalool oxide が多く, linalool 類の組成比にも差が見られることは興味深い。無肥料の煎茶は多肥料のものとはほぼ反対の傾向を示し, 香氣濃縮物の収量も少なく, その組成は ionone 系化合物が少なく hexenol esters がやや多い。この結果は, 官能検査により多肥料のものは香りが濃厚でくどく, 無肥料のものはさわやかさはあるが香りが弱くもの足りないと評された結果をよく説明できる。生葉についても施肥量の違いによる香氣成分の差を調べたが, Fig. 2, Table IV に示すとおり, 煎茶での傾向と一致するものは indole のみという結果となった。このことから, 製造工程中に生成される揮発成分の前駆物質, いいかえれば茶葉の内質, の違いにより煎茶の香氣の違いを生ずるものと考えられる。

ビニールハウス栽培と露地栽培の煎茶, 生葉について比較を行ない, ガスクロマトグラムを Fig. 3 に, 各成分のピーク面積割合を Table V に示した。ビニールハウス栽培の煎茶には, さわやかさに寄与すると思われる linalool, *cis*-3-hexenyl hexanoate, *cis*-jasmone が少なく, 重い香りを与える ionone 系化合物が多く, 保香効果を持つ indole がかなり少ないという傾向が見られる。精油量も少ないことから, さわやかさに欠け, 香りが

弱くもの足りないという官能検査の結果をよく説明できる。生葉と煎茶の傾向の違いについては, 施肥量の比較の場合と同様であり, indole 以外, 一致するものが見られず, 製造工程における変化の種々の要因が考えられる。

要 約

1) 多肥料栽培の香りに対する影響を見るため, 多肥料, 標準肥料, 無肥料で栽培した茶樹の一番茶より製造した煎茶の香氣成分を検索した結果, 多肥料栽培の煎茶には保香効果のある indole や ionone 系化合物, 六員環 linalool oxides など重い香りを与える高沸点化合物が多く, *cis*-3-hexenyl acetate, *cis*-3-hexenol, *cis*-3-hexenyl hexanoate などさわやかな香りの成分が少なかった。これは, 官能検査で, 重いくどい香りであるが濃厚で持続性があると評された結果と一致する。

2) ビニールハウス栽培の影響を見るため, 標準肥料を与えビニールハウス内で栽培した茶樹の一番茶より製造した煎茶の香氣成分を露地栽培標準肥料の煎茶と比較した結果, 重い香りを与える ionone 系化合物が多く, さわやかな香りをもつ linalool, *cis*-jasmone, *cis*-3-hexenyl hexanoate が少なく, 特に indole が少なかった。このことは, さわやかさに欠け, 香りが弱くもの足りないという官能的特徴をよく説明できる。

- (1) T. Yamanishi, M. Nose and Y. Nakatani : *Agric. Biol. Chem.*, **34**, 599 (1970).
- (2) T. Yamanishi, T. Kiribuchi, M. Nose, N. Fujita, Y. Ikeda and K. Sasa : *ibid.*, **27**, 193 (1963).
- (3) H. A. Bondarovich, A. S. Giammarino, J. A. Renner, F. W. Shephard, A. J. Shingler and M. A. Gianturco : *J. Agric. Food Chem.*, **15**, 36 (1967).
- (4) K. Ina, Y. Sakata and H. Fukami : *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2777.