[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.58, No.1, pp.25~30, 1984]

緑茶火入れ中における香気の形成と変化

原 利 男, 久保田悦郎

(農林水産省茶業試験場)

昭和 58 年 8 月 8 日

Changes in Aroma Components of Green Tea during the Firing Process

Toshio HARA and Etsuro KUBOTA

National Research Institute of Tea, Kanaya, Shizuoka 428

Volatile compounds of green teas fired in a firing machine at 130°C for 10, 20 and 30 min were prepared by vacuum distillation and analyzed by GC and GC-MS for comparison of volatile compounds of non-fired green tea (raw tea).

The major aroma compounds of raw tea decreased slightly during the firing process. The off-flavor compounds found in stored green tea decreased remarkably during the firing process. Pyrazines, pyrroles, furans, 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol and phenylacetaldehyde were produced during firing. Methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde, 2-acethylpyrrole and furfural increased remarkably after firing for 30 min, and these pyrazines and pyrroles might be important volatiles in the formation of firing tea flavor. The amounts of 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol and phenylacetaldehyde were higher in fired low grade tea compared with high and medium grade tea.

(Received August 8, 1983)

緒 言

緑茶の火入れは、荒茶を乾燥して貯蔵に耐えるようにすることと、加熱により火入れ茶特有の芳香を発揚させ、茶の香味を向上させる重要な製茶工程である。

著者ら⁽¹⁾は、さきに緑茶火入れ前後の香気成分の変化を調べ、火入れによって 2,5-dimethylpyrazine, furfural および 1-ethylpyrrole-2-aldehyde などの加熱香気成分がわずかに生成することと、緑茶の貯蔵臭成分⁽²⁾の一つである、2,4-heptadienal が火入れ中に著しく減少することを報告した。

本報においては、さらにこれらの事実を明確にするため、緑茶火入れ中における香気成分の変化を、石英キャピラリーカラムによるガスクロマトグラフィー (GC) と、加熱香気として重要な揮発性含窒素化合物については、熱イオン化検出器 (FTD) による GC で分析した。その結果、火入れによってピラジン類、ピロール類、フラン類が生成することと、茶に含まれるモノテルペン

アルコールの一つである、3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol が生成することを認め、緑茶の加熱臭の原因物質と推定される化合物を明らかにすることができたので、ここに報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料 温度制御のできる小型の回転型火入れ機 (加熱した鉄板上で茶をいる方式の火入れ機、装入量 3~5 kg) を用い、製造直後の中級煎茶 (1 番茶やぶきた, 末期) および下級煎茶 (2 番茶在来, 中期), それぞれ 3 kg ずつをドラム温度 130°C で、10, 20, 30 分間火入れしたものと、これらの対照物はそれぞれの試料の火入れ前のもの (荒茶という) を実験材料とした。

また、火入れ中の茶温をサーミスター温度計で測定するとともに、茶の香気と火入れ程度を官能検査で調べ、GC 分析の結果と比較検討した。

なお、約 6 ヶ月間 5°C に冷蔵し、少し貯蔵臭の生成した中級煎茶を用い、同様な火入れを行い実験材料とし

た。各試料は保存中の香気成分の変化を防止するため、分析用試料は窒素ガス充てん包装し、冷蔵した。

2. 香気濃縮物の調製 各試料とも 200 g ずつ 5 l 丸底フラスコにとり、定量のための内部標準物質として 100 ppm の *n*-hexadecane エーテル溶液 1 ml (0.5 μ g/g 茶) と、1.3 l の蒸留水を加え、よく混合し、ほうじ茶の揮発性成分の研究⁽³⁾で報告した減圧蒸留装置に取付け、2 時間減圧蒸留し、揮発する成分を氷-食塩およびクライオクーラーで -60°C 以下に冷却中のトラップに捕集した。

減圧蒸留は 2 回繰り返す (400 g の試料)、捕集した留液約 1.2 l に塩化ナトリウムを飽和し、エーテル抽出を 3 回行い、エーテル溶液は脱水後、約 70 μ l に濃縮した。

3. 成分分析および同定 1) GC: 島津 7 AG ガスクロマトグラフ (検出器 FID および FTD) を使用し、カラムはガスクロ工業製石英キャピラリーカラム, PEG 20 M 50 m を用い、カラム温度は 70°C から 190°C まで $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、キャリアガスは FID の場合 N_2 , FTD の場合 He とし、約 1 ml/min とした。

2) GC-MS 分析: 日立 M-80 A を使用し、質量スペ

クトル測定条件は、イオン化電圧 20 eV, 全電子電流 110 μ A, イオン加速電圧 3 kV であった。

3) 成分の同定: 市販品と高砂香料および小川香料から分与された標品の質量スペクトルおよび保持時間によって行った。また、標品の入手できなかった 1-ethylpyrrole-2-aldehyde および 1-ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde は加藤⁽⁴⁾の報告したエチルアミンと糖の反応によって合成し、3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol は衛藤⁽⁵⁾が紅茶から分離した 3,7-dimethyl-1,5-octadien-3,7-diol を、松浦⁽⁶⁾の方法に従って脱水して標品とした。

4) 成分の定量: 各化合物の定量には、島津クロマトパック C-RIA を使用し、内部標準に対する面積比をもって行った。

実験結果

1. 火入れ中の茶温および官能検査結果

火入れ 10 分, 20 分, 30 分後の茶温は、それぞれ、約 105°C , 113°C , 120°C であった。

また、熟練した検査員 2 人の合議制によって、官能検査で茶の香気と火入れ程度を判定した結果、火入れ 10 分の試料は火入れ香ほとんどなく、この処理が不足と認められた。20 分のものは火入れ香良好またはわずかに

Fig. 1. Gas Chromatograms of Aroma Concentrates Obtained from Raw and Firing Green Tea (Medium-grade). Apparatus: Shimadzu 7 AG gas chromatograph with flame ionization detector. Column: 50 m $\times$ 0.35 mm i.d. fused silica capillary column coated with PEG 20M. Temperature programming: $70 \sim 190^{\circ}\text{C}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Carrier: N_2 1 ml/min. S: Internal standard.

Fig. 2. Gas Chromatograms of N-Containing Compounds in Aroma Concentrates Obtained from Raw and Firing Green Tea (Medium-grade). The gas chromatographic conditions were the same as those described in Fig. 1. Detector: FTD. Carrier: He.

弱く、普通の火入れ、30分のもは火入れ香がやや強く、少し強い火入れと判定された。しかし、30分の試料でもこげ臭は認められず、火入れ香を好む地方の商品としては、良好な火入れであった。

2. 火入れ中に生成する香気成分

荒茶および各種火入れ茶の香気濃縮物について、GCおよびGC-MSにより化合物の分離、同定を行った。得られたガスクロマトグラムのうち、中級煎茶（製造直後）の荒茶と30分火入れしたもの（FID）をFig. 1に示した。

これによると、火入れ中に生成または増加する成分がかなり多く認められ、とくに、ピーク5のmethylpyrazine, 7の2,5-dimethylpyrazine, 13のfurfural, 19の1-ethylpyrrole-2-aldehyde, 25の2-acetylpyrroleなどが多く生成した。このほか、多くのピラジン類およびピロール類が微量に検出されるが、これらはほかの化合物と重複しているため定量が困難であった。そこで、FTD・GCにより揮発性含窒素化合物のガスクロマトグラムを求めた結果はFig. 2のとおりである。

これによると、荒茶では揮発性含窒素化合物のピークは、質的にも量的にも少ないが、火入れ茶ではピークが著しく多く、火入れ中に生成する含窒素化合物の多いことが認められた。

Fig. 1 および 2 などから、火入れ中に生成または増加

する香気成分をとりまとめ、中級煎茶について分析結果を示すとTable Iのとおりで、4種のフラン、7種のアルキルピラジン、5種のピロール類が火入れ中に生成した。このほか、4-methyl-3-penten-2-one, 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol および phenylacetaldehyde なども生成した。

また、ここに同定された化合物のうち、1-ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde は火入れ茶から初めて同定されたものである。

これら化合物のうち、量的に多く生成するものは、furfural, methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde, 2-acetylpyrrole および 4-methyl-3-penten-2-one などであった。また、Table I には示さなかったが、下級煎茶では3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol および phenylacetaldehyde なども量的に多く生成した。

3. 茶の種類と加熱香気生成との関係

緑茶の火入れによって量的に多く生成する8種の香気成分のうち、furfural と 4-methyl-3-penten-2-one の生成量は中級煎茶と下級煎茶に差は認められなかった。その他の6成分は中級煎茶と下級煎茶に差が認められたので、これらの関係をFig. 3に示した。

これによると、methylpyrazine, 2,5-dimethylpyrazine, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde, 2-acetylpyrrole など

Table I. The Aroma Compounds Increased during the Firing Process of Green Tea (Medium-Grade Tea)

Peak ^a No.	Compounds	Ratio of peak area ^b Firing time			
		0	10	20	30 min
Furans					
13	Furfural	0.30	0.30	1.29*	2.82*
16	2-Acetylfuran	0.04	0.06	0.12	0.42
18	5-Methylfurfural	—	0.06	0.25	0.58
23	Furfuryl alcohol	0.04	0.06	0.28	0.47
Pyrazines					
5	Methylpyrazine	0.02	0.09	0.52	1.01
7	2,5-Dimethylpyrazine	0.02	0.10	0.52	1.02
8	2,6-Dimethylpyrazine	—	0.02	0.11	0.23
9	Ethylpyrazine	—	0.06	0.26	0.53
10	2,3-Dimethylpyrazine	—	0.03	0.04	0.11
12	Trimethylpyrazine 2-ethyl-3-methylpyrazine	—	0.08	0.40	0.52
pyrroles					
4	1-Ethylpyrrole	—	0.14	0.23	0.34
19	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	0.08	1.22	2.01	2.31
21	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	—	0.06	0.12	0.29
24	1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde ^c	—	0.08	0.20	0.30
25	2-Acetylpyrrole	0.02	0.30	0.87	1.79
Others					
1	4-Methyl-3-penten-2-one	0.28	0.50	0.71	1.04
20	3,7-Dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	0.04	0.10	0.41	0.93
22	Phenylacetaldehyde	0.10	0.23	0.52	0.58

^a Peak numbers in these table correspond to the numbers in Fig.1 and 2.^b Peak area of each compound/Peak area of internal standard (*n*-hexadecane).^c Newly identified tea aroma constituents.* Containing a small amount of M⁺136 pyrazine.

Table II. The Aroma Compounds Decreased during the Firing Process of Green Tea

Peak No.	Compound	Ratio of peak area			
		Firing time			
		0	10	20	30 min
	Major aroma compounds of fresh raw tea				
11	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	0.64	0.38	0.44	0.38
17	Linalool	1.89	1.38	1.29	1.24
26	Nerolidol	2.31	1.60	1.42	1.41
27	Indole	2.42	2.17	2.21	2.17
	Major aroma compounds of stored tea				
2	1-Penten-3-ol	2.51	1.13	2.21*	2.43*
3	<i>n</i> -Amyl alcohol	1.41	0.47	0.76	0.81
6	<i>cis</i> -2-Penten-1-ol	1.65	0.83	0.68	—
14	<i>trans</i> -2, <i>cis</i> -4-Heptadienal	2.41	0.54	—	—
15	<i>trans</i> -2, <i>trans</i> -4-Heptadienal	1.95	0.69	0.66	0.68

* Containing a large amount of unknown compound.

の揮発性含窒素化合物は、中級煎茶に比較して下級煎茶は生成量がかなり少なかった。これに対し、3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol および phenylacetaldehyde

は、中級煎茶に比較して下級煎茶のほうが生成量がかなり多かった。また、ここには示さなかったが、上級煎茶を用いた別の実験により、上級煎茶と下級煎茶を比較す

Fig. 3. Quantitative Changes of Major Components in Volatiles of Firing Tea. ●, medium-grade tea (first crops); △, low-grade tea (second crops).

ると、この傾向がさらに大きく認められた。

4. 火入れ中に減少する香気成分

製造直後の荒茶に多く含まれ、火入れ中に減少する香気成分は Fig. 1 のピーク 11, 17, 26, 27 など、これらの経時変化と、5°C の冷蔵庫に約 6 ヶ月貯蔵し、少し貯蔵臭の生成した中級煎茶 (Fig. 1 と同じ原料) を用い、別に火入れ中における貯蔵臭成分の変化を調べた結果を Table II に示した。

これによると、製造直後の荒茶に多く含まれる、*cis*-3-hexen-1-ol, linalool, nerolidol および indole などの成分は火入れ 10 分くらいまでに減少し、それ以後の減少は少ないように認められた。

次に、貯蔵中に生成した 1-penten-3-ol, *n*-amylalcohol, *cis*-2-penten-1-ol および 2 種の 2,4-heptadienal (製造直後の荒茶では検出されないが、Fig. 1 のピーク 13 と 16 の間に貯蔵茶では検出される) が火入れ中に著しく減少した。ただし、1-penten-3-ol のピークは加熱中に生成する未知成分と重複して、見掛け上はあまり差が明らかでなかったが、GC-MS スペクトルから 1-penten-3-ol が減少していることを認めた。

考 察

緑茶の火入れによって生成するピラジン類、ピロール類、フラン類は、種々の食品の加熱香気の生成と同様な機構で、茶の中に含まれるアミノ化合物と糖の加熱反応によって生成するものと考えられる。

これら化合物のうち、同一条件で火入れした場合、上、中級煎茶 (1 番茶) と下級煎茶 (2, 3 番茶) との間に生成量の差が認められるものは、methylpyrazine, 2, 5-dimethylpyrazine, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde および 2-acetylpyrrole などの揮発性含窒素化合物である。

茶に多く含まれるアミノ酸と糖のモデル加熱実験⁽⁶⁾によると、テアニンとペントースの加熱では 1-ethylpyrrole-2-aldehyde が比較的多く生成し、アルギニンとヘキソースの加熱では 2,5-dimethylpyrazine が最も多く生成し、次いで methylpyrazine が多く生成した。したがって、下級煎茶では前駆物質となるアミノ酸が上、中級煎茶より量的に少ない⁽⁷⁾から、これら揮発性含窒素化合物の生成が少ないことが推定できる。

次に、下級煎茶で多く生成する 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol は、そう快な花のような香りを持っており、火入れによってこのような香りが生成することは、下級煎茶の持つ青臭、硬葉臭の改善に関与しているものと推定されるが、においの性質から火入れ茶特有の加熱臭の原因物質とは考えられない。

3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol は、おそらく、衛藤ら⁽⁵⁾が紅茶から同定した 3,7-dimethyl-1,5-octadiene-3,7-diol が前駆物質と推定されるが、後者はまだ緑茶から同定されていない。monoterpenediol から加熱によって 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol が生成することは、松浦ら⁽⁶⁾および Williams⁽⁹⁾ らによって報告されている。今後、緑茶から monoterpenediol を分離し、3,5-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-ol の生成経路を明らかにすることが重要と考える。

また、下級煎茶では火入れ中に phenylacetaldehyde も多く生成する。この化合物はおそらくアミノ酸のストレッカー分解によって生成するものと推定され、前駆物質であるフェニルアラニンが 2 番茶には、1 番茶より多く含まれるという報告⁽¹⁰⁾がある。この化合物もにおいの性質から、緑茶の加熱臭の原因物質とは考えられない。

以上の結果から、火入れ茶のこうばしい加熱臭は、火入れ中に生成するピラジン類、ピロール類、フラン類が

関与しているものと推定され, これら化合物が多く生成するところげ臭となり, 少量含まれているのが火入れ茶特有の香気であると考ええる.

要 約

火入れ茶特有の加熱臭成分を解明するため, 緑茶火入れ中における香気成分の変化を GC および GC-MS 法によって調べた.

その結果, 緑茶火入れ中に荒茶の主要香気成分が少し減少し, 貯蔵中に生成するオフ・フレーバー成分が著しく減少することを認めた. また, ピラジン類, ピロール類, フラン類, 3, 7-dimethyl-1, 5, 7-octatriene-3-ol および phenylacetaldehyde などが火入れ中に生成した. このうち, 主要生成物は methylpyrazine, 2, 5-dimethylpyrazine, 1-ethylpyrrole-2-aldehyde, 2-acethylpyrrole および furfural など, これら化合物が緑茶の火入れ臭の原因物質と推定された.

下級煎茶は, 上, 中級煎茶に比較して, 主要ピラジン

類およびピロール類の生成が少なく, 3, 7-dimethyl-1, 5, 7-octatriene-3-ol および phenylacetaldehyde が多く生成した.

- (1) 原 利男, 久保田悦郎: 食品工誌, **21**, 495 (1974).
- (2) 原 利男, 久保田悦郎: 農化, **56**, 625 (1982).
- (3) 原 利男, 久保田悦郎, 古谷弘三: 食品工誌, **15**, 394 (1968).
- (4) H. Kato, H. Shigematsu, T. Kurata and M. Fujimaki: *Agric. Biol. Chem.*, **36**, 1639 (1972).
- (5) H. Eto, K. Ina and M. Iguchi: *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 2999 (1980).
- (6) 松浦輝男, 佛願保男: 日化, **89**, 513 (1968).
- (7) 中川致之, 阿南豊正, 岩浅 潔: 茶研報, No. 53, 74 (1977).
- (8) 原 利男, 久保田悦郎: 茶技研, No. 63, 39 (1982).
- (9) P. J. Williams, C. R. Strauss and B. Wilson: *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 766 (1980).
- (10) 三輪悦夫, 高柳博次, 中川致之: 茶研報, No. 47 (1978).