茶葉の貯蔵に関する研究(第5報)

茶葉の貯蔵中における揮発成分の変化と茶の品質

桑原 穆夫*・竹尾 忠一*・佐藤 哲哉*・西条 了康*

茶葉を貯蔵すると、時間の経過とともに生鮮な香気が失われ、特異臭(貯蔵香)が強くなってくる。この茶葉香気の変化を、密閉した容器内で低温貯蔵した際の、葉内揮発成分の消長から調べるとともに、この茶葉から造った茶の香味について検討した。また貯蔵温度と茶葉の変質の速度との間の関係については貯蔵茶で造った緑茶、紅茶の品質審査によって調べた。

実験方法

1. 貯蔵方法

(1) 貯蔵庫

低温貯蔵には5°Cの冷蔵庫を用いた。15、25°C貯蔵には恒温恒湿槽を用い、95%以上の相対湿度とした。

(2) 貯蔵容器

低温貯蔵には、縦×横×高さ、50×50×20cmのブリキ箱に茶葉を1~2.5kg入れ、これを0.08mmのポリエチレン袋で被覆し、この袋の一端に容器内ガスを吸引採取するためのコックを付け、貯蔵に当たっては袋の口を熱接着密封した。

15、25°Cの貯蔵には生葉かご(40×100×20cm)を用い、茶葉2kgを入れた。

なお小量試験には真空デシケーターを貯蔵容器として使った。

2. 調査項目と調査方法

(1) 茶葉温度

イヤリング型の感熱部を持つ電気高感温度計(飯尾製)を用いた。

(2) 炭酸ガス濃度²⁾

容器内の空気を一定量吸引採取し、空気中に含まれる炭酸ガスをN/10カセイカリに吸収させ、塩酸滴定法でカセイカリ消費量から炭酸ガス量を求めた。

(3) 酸素濃度²⁾

容器内の空気をオルザット式ガス分析計に採り、アルカリ性ピロガロールに吸収させて、容量法で酸素濃度を求めた。

(4) 酸とエステル³⁾

揮発性酸は中林の方法により、油浴温度160~170°Cで40分間蒸留し、この留出液中に含まれる酸をアルカリで測定した。

エステルは上記留出液の一部を、30分間湯浴中でケン化し、そのアルカリ消費量を求めた。

(5) カルボニル化合物⁴⁾

中林の方法により、留出カルボニル化合物を重亜硫酸ナトリウムで捕集し、この捕集カルボニル化合物を重曹で遊離させ、ヨード消費量を求めた。

(6) アルコール⁵⁾

中林の方法により留出アルコールを、酸性重クロム酸カリウム消費量で求めた。

(7) 茶の品質

貯蔵茶から小量製茶機によって、緑茶と紅茶を製造し、その品質を普通審査法と順位法による官能検査⁶⁾で検討した。

実験結果および考察

1. 低温貯蔵の際の葉温の変化と呼吸量

茶葉を低温(5°C)で貯蔵した場合、その葉温が室温にまで低下するには若干の時間が必要である。

第1図は5lのデシケーターに茶葉0.2kgを入れ、これを5°Cの冷蔵庫中に貯蔵した場合の、茶葉温度の変化を示したものである。なおこれと平行して1時間ごとの茶葉の呼吸量を測定した。

室温は貯蔵開始時が若干高かったが、1時間後には

* 農林省茶業試験場(静岡県榛原郡金谷町)

Studies on the Storage of Plucked Tea Leaves. Part V. The changes of the volatile compounds in the leaves during storage and the qualities of tea made of stored leaves. By YOSHIO KUWABARA, TADAKAZU TAKEO, TETUYA SATO and RYOYASU SAJŌ.

第1図 貯蔵中の葉温と呼吸量

4.5°Cになり、その後4.5°Cを維持していた。

茶葉温度は始め20.4°Cあったが、貯蔵2時間目に6.5°Cに低下し、3時間以後は室温より0.3~0.5°C高いところで安定した。

またこの葉温の低下に伴って、呼吸量は減少し、貯蔵3時間以降は始めの呼吸量の1/3以下となって安定することがわかった。

2. 低温貯蔵時の容器内の炭酸ガス濃度と茶葉の呼吸
低温貯蔵の場合開放した容器に入れておくと、茶葉の水分蒸発は著しい。第1表はこの結果を示したものである。

この貯蔵中の水分蒸発は、緑茶にした場合形状がしまらず、製品歩留まりも悪くするので、これを防ぐために容器をポリエチレン袋で包み密閉し、茶葉のしおれるのを防いだ。

この密閉容器内で貯蔵すると、容器内は茶葉から排出

第1表 茶葉水分の変化 (貯蔵温度5°C)
(みよし, 1961. 5)

時間(hr)	0	24	48	72	96	144	192
貯蔵条件							
開放	77	75	72	73	73	71	68
ポリエチレン被覆	77	—	76.5	—	78	78	77

注: 数値は水分%

第2図 容器内の気相の変化と茶葉の呼吸量
(貯蔵温度5°C, 茶葉0.2kg/5l)

してくる炭酸ガスが蓄積する。第2図はデシケーター中で茶葉を貯蔵したときの、容器内の炭酸ガス濃度を示したものである。デシケーター中の炭酸ガス濃度は、貯蔵13.5時間目に1.7%(vol), 65時間で4.6%, 160時間で7.7%と上昇した。この際の単位時間当たりの炭酸ガス排出量は、貯蔵0~13.5時間, 13.5~65時間, 65~160時間の各区間で、それぞれ71, 32.2, 18.4 mg/hr·kgであって、貯蔵0時間から1時間の炭酸ガス排出量98 mg/hr·kgに比較して、容器内炭酸ガス濃度の上昇と酸素濃度の減少に伴って、茶葉の呼吸量は減少していた。また貯蔵160時間目の茶葉を5°Cの空气中に移すと、茶葉の呼吸量は90~98 mg/hr·kgに回復した。

つぎに品種べにほまれおよびC-19の茶葉1, 2.5kgを

第2表 試験区

試験区	試験期間 1961年 月日 月日	品 種	出 開 度 (%)	水 分 (%)	貯 蔵 方 法			
					気 相	区 の 量 (kg/50l)	温 度 (°C)	貯 蔵 時 間 (hr)
A	5.25~5.31	べにほまれ	92	75.5	空 気	1	5	0, 96, 144
B	6.30~7.8	C-19	66	76.0	空 気	1	5	0, 48, 96, 144, 192
					空 気	1	25	0, 48
C	8.21~8.31	べにほまれ	50	75.0	空 気	1	5	0, 240
					空 気	2.5	5	0, 240

第3表 容器内の炭酸ガス濃度 %vol
(炭酸ガス mg/hr·kg 生葉)

貯蔵時間 (hr)	0	48	96	144	168	192	240
試験区							
A	0.04	—	4.9	4.9			
B { 5°C	0.04	3.4 (64.2)	4.2	4.0	—	4.0	
25	0.04	11.5 (237.7)					
C { 1kg/50l	0.04	—	—	—	—	—	5.4 (21.9)
2.5	0.04	—	—	—	—	—	10.4 (17.5)

50 l のブリキ箱に入れ、これをポリエチレンの袋で密閉して貯蔵した。第2表は試験区を示したものである。

つぎに第3表に容器内の炭酸ガス濃度の変化を示した。貯蔵容器内の炭酸ガス濃度は、品種、熟度、茶期による変動も考えられるが、1 kg/50 l で貯蔵した場合には、5°C 区は96時間目に4~5% vol となり、その後の炭酸ガス濃度の増加は少なかった。これは気相中の炭酸ガス濃度が高くなり、酸素濃度が減少してくると、茶葉の呼吸が低下してくることと、ポリエチレン袋中の炭酸ガス濃度の上昇とともに、ポリエチレンフィルムから炭酸ガスの一部が透過して行くことが原因しているものと考えられる。

B区は5°C と25°C の比較であるが、25°C 区では容器内炭酸ガス濃度が48時間目の比較では5°C 区の4倍となっていた。C区は容器内の茶葉量を変えたものであり、茶葉量の多い区が炭酸ガス濃度は高くなった。

3. 酸、エステルの変化

(1) 揮発性エステル定量法の検討

i) 酢酸エチルの回収

90 mg の酢酸エチルに蒸留水 200 cc を添加し、175~180°C で30分間蒸留し、留出液を N/10 カセイカリ 20 cc に捕集した。この捕集液を30分間熱湯中で加温してケン化した。ケン化に要したカセイカリ量と酢酸エチルの回収率は第4表のとおりである。

ii) 茶に酢酸エチルを添加した場合の回収率

第5表は茶の試料に酢酸エチルを添加した場合の、エステル回収率を検討したものである。

以上の結果から、茶中のエステルの蒸留、ケン化を前記の方法に準じて行なうこととした。

(2) 茶中の酸・エステルの変化

第6表は茶葉を5°C と25°C で貯蔵し、その貯蔵葉で造った緑茶に含まれている揮発性酸とエステルの変化を示したものである。

茶葉を貯蔵した場合、揮発性酸は5°C 区は貯蔵48時間目に32.3% 減少するが、その後再び増加し、192時間目には14.5% 減程度まで回復した。25°C 区は48時間目に28.8% 前後減少した。エステルは5°C 区は貯蔵中しだいに増加し、192時間目には貯蔵開始時の57% 増となった。25°C 区は48時間目に半減した。

以上の結果、酸とエステルの和において、5°C 区では貯蔵96時間目までは0時間目のものよりも少ないが、その後増加する傾向があった。25°C 区では貯蔵48時間目に著しく減少していた。

一般に常温の暗室で葉を貯蔵した場合、葉内の有機酸の減少することが報じられているが⁷⁾、茶葉の場合でも

第4表 酢酸エチルの回収率

捕集カセイカリ量 (0.0857N) (cc)	塩酸消費量 (0.05/4N) (cc)	ケン化に要した カセイカリ (mg)	90mg の酢酸エチルをケ ン化に要するカセイカリ (mg)	回 収 率 (%)
20	20.34	58.61	57.25	102.2
30	20.36	58.61		102.2

第5表 茶に添加したエステル回収率

試 料	カセイカリ 消費量 (mg)	茶に含まれる		酢酸エチルのケ ン化に要した カセイカリ (mg)	回 収 率 (%)
		酸 (mg)	エ ス テ ル (mg)		
茶 10 g	3.20	1.47	1.73	—	
茶10 g + 酢酸エチル (90mg)	61.63	1.47	1.73	58.43	101.7
酢 酸 エ チ ル (90mg)	58.61			58.61	102.2

注：90mg 酢酸エチルのケン化に要するカセイカリ（理論値）57.25mg

第6表 酸, エステルの変化 (C-19, 1961. 7)

項目	貯蔵温度(°C)		5					25
	貯蔵時間(hr)		0	48	96	144	192	48
酸 (mg)			9.89	6.65	7.21	8.13	8.45	7.02
エステル(mg)			7.67	8.87	10.00	11.09	12.01	3.88
合計(mg)			17.56	15.52	17.21	19.22	20.46	10.90

注: 単位……カセイカリ消費量 mg/10g 茶
 5°C 区……1kg の茶葉を 50% の密閉容器内で貯蔵
 25°C 区……生葉カゴに茶葉を入れ湿度95%の恒温恒湿槽にて貯蔵

揮発性酸は貯蔵中に減少している。しかし低温(5°C)では貯蔵初期一時減少した酸が、長時間貯蔵した場合再び増加した。この原因としては第3表(B)のように貯蔵容器内に炭酸ガスが蓄積し、この高濃度炭酸ガス気相中で貯蔵したため炭酸ガスが葉内に固定されて酸の生成が起こり、その一部が高炭酸ガス気相中での異常呼吸のために生成するアルコールと結合してエステルが増加するものと考えられる⁸⁾⁹⁾。

4. 揮発性カルボニル化合物とアルコールの変化

第7表は揮発性カルボニル化合物(V.C.C.)とアルコール(V.AL.)の量的変化を、貯蔵葉を用いて調べた結果である。

V.AL. は貯蔵中に増加してくる。とくに 5°C で 192 時間目、25°C、48 時間目に著しく増加していた。また V.C.C. も 5°C では 96 時間以降に増加が目立った。25°C 区は 48 時間目に若干増加していた。

これらの増加には、貯蔵葉の呼吸代謝が原因していることは当然考えられるところで、とくにアルコールの生成は第6表に示されているエステルの増加と関連があるように考えられる。

第8表は V.AL. と V.C.C. の生成と炭酸ガス濃度の影響について検討したものである。

試験は茶葉 0.2 kg を 5l のデシケーターに入れ、表に示したガス組成の気体にデシケーター中の空気を置換

第7表 V.C.C. と V.AL. の変化 (C-19, 1961. 7)

貯蔵温度(°C)	貯蔵時間(hr)		5					25
			0	48	96	144	192	48
V.AL.			108	155	169	154	202	191
V.C.C.			11.6	8.3	15.1	15.0	15.8	12.3

注: 単位 (V.AL.) N/100 K₂Cr₂O₇ cc/100 g 茶葉
 (V.C.C.) N/100 I cc/100 g 茶葉

第8表 V.AL.・V.C.C. の生成と炭酸ガス濃度 (べにほまれ, 1961. 8)

貯蔵条件	5°C		
	空気	炭酸ガス5% + 空気95%	
貯蔵時間(hr)	0	168	168
炭酸ガス濃度(%)	0.04	8.0	12.9
V.AL.	181.6	119.0	474.0
V.C.C.	17.4	9.8	32.3

注: 単位 (V.AL.) N/100 K₂Cr₂O₇ cc/100 g 茶葉
 (V.C.C.) N/100 I cc/100 g 茶葉

し、5°C で 168 時間貯蔵した。

貯蔵 168 時間後のデシケーター中の炭酸ガス濃度は、対照区(空気)は 8.0%, ガス置換区は 12.9% となった。

この高炭酸ガス濃度に貯蔵した茶葉には、V.AL. が著しく増加し、V.C.C. の増加も大きかった。したがって V.AL., V.C.C. 生成の要因のひとつとしては、高炭酸ガス濃度気相中での茶葉の呼吸阻害によって起こる無気呼吸が考えられる¹⁰⁾。

5. 茶の品質

第9表は 5, 15°C および 25°C に 4 日間貯蔵した茶

第9表 貯蔵温度の茶の品質への影響 (みよし、一番茶)

温度 区別	貯蔵時間 (hr)	審査成績				
		0	24	48	72	96
5°C	外観 (40)	26.5	26.0	26.0	24.5	24.5
	香氣 (20)	15.0	13.0	13.0	12.0	12.0
	水色 (20)	14.0	13.5	13.0	13.0	12.0
	滋味 (20)	15.0	14.0	13.0	13.0	12.0
	計 (100)	70.5	66.5	65.0	62.5	60.5
15°C	外観 (40)		26.0	26.0	24.5	23.0
	香氣 (20)		13.0	13.0	11.0	**7.0
	水色 (20)		14.0	14.0	12.0	7.0
	滋味 (20)		14.0	14.0	12.0	*6.0
	計 (100)		67.0	67.0	59.5	43.0
25°C	外観 (40)		26.0	25.0	21.5	
	香氣 (20)		12.0	10.0	*3.0	
	水色 (20)		13.0	8.0	2.0	
	滋味 (20)		12.0	*9.0	*2.0	
	計 (100)		63.0	52.0	28.5	

注: 審査成績中の () 内は満点

* 変敗

** 変質

葉から造った緑茶の品質の変化を示したものである。

25°C 区は貯蔵 48 時間目、15°C 区では 96 時間目に変敗した香味を伴うようになり、品質の低下は著しかった。しかるに 5°C 区は、貯蔵 96 時間目のものも若干生鮮な香味は失われているが、かなりの品質が維持されていた。

この品質の低下は第 2 報に報じたように、貯蔵 72 時間目に 15, 25°C 区においてはアンモニア態窒素の増加の著しかったことが、茶葉の変質を裏付けているとも考

えられる。

また茶の品質の低下と茶葉中のビタミン C の減少とは高い相関があり、第 4 報で報じたように 15, 25°C 区は貯蔵 24~48 時間目で始めの 1/5 以下になっていたが、品質の低下の少ない 5°C 区は、96 時間目で 60% 程度が維持されていた。このビタミン C の減少は、タンニンの一部の酸化をひき起こすため、始め黄色であった水色が赤味を帯びるようにもなった⁽¹⁾。

第 10 表は 5°C で長時間貯蔵した場合の紅、緑茶の品

第 10 表 5°C 貯蔵茶の品質

試 験 区		貯蔵条件 ℃ hr		審 査 成 績					計			
				外観(30)	香気(20)	水色(20)	滋味(20)	から色(10)				
紅	茶	べにほまれ (1961.5) (一番茶)	5	0	20.0	13.5	14.0	12.5	4.0	64.0		
				96	20.0	14.5	13.5	13.5	4.0	65.5		
				144	20.0	13.5	16.0	13.5	4.0	67.0		
		C-19 (1961.7) (二番茶)	5	0	21.5	10.0	11.0	9.5	3.5	55.5		
				96	21.0	9.5	10.5	10.0	2.5	53.5		
				144	20.0	8.5	11.5	9.5	2.5	52.0		
				192	20.5	8.0	12.0	9.0	3.0	52.5		
		25	48	20.0	やや変質 6.0	10.5	やや変質 7.0	やや黒み 2.0	45.5			
		緑	茶	C-19 (1961.7) (二番茶)	5	0	21.5	13.0	12.5	13.0		60.0
						48	21.0	12.5	12.0	12.0		57.5
96	23.0					12.5	12.0	13.0		60.5		
144	22.0					12.0	11.0	12.0		57.0		
192	22.5					11.0	やや赤み11.0	11.0		55.5		
25	48					21.5	やや変質10.0	赤み 9.0	変質 9.0		49.5	

注：審査成績の項目中の () 内は満点

第 11 表 順位法による品質検査

茶種	項目	審査人	温度(°C) 時間(hr)	5					25
				0	48	96	144	192	48
紅茶 (べにほまれ) (一番茶)	香気	3		3.3		1*	2.7		
	水色	3		2.7		2.3	1*		
	滋味	3		2.7		1.7	2		
紅茶 (C-19) (二番茶)	香気	3		1.7	—	1.7	3.5	3.2	—
	水色	4		2.8	—	4	1.8	1.5	—
	滋味	4		2.4	—	2.5	2.4	2.8	—
緑茶 (C-19) (二番茶)	香気	5		2.3	1.9*	2.5	3.2	3.4	5.4**
	水色	5		2.6	3.9	2.0	2.2	4.3**	6.0**
	滋味	5		2.3	3.6	2.5	2.3	4.2**	5.6**

注：審査人のつけた順位の平均

* 5%の有意差でよい

** 5%の有意差で悪い

質変化を示したものである。

5°C で貯蔵した場合 144 時間 (6 日間) までの品質の変化は少なく、紅、緑茶とも摘採直後のものに近い鮮度が維持されていた。貯蔵 192 時間 (8 日間) の茶の品質も、香味に若干品質低下は認められたが、この場合も 25°C で 48 時間貯蔵されていたものよりは品質はよかった。

第 11 表は多人数の審査員による順位法で、品質の差を検討した結果を示したものである。

この結果からも、紅、緑茶とも貯蔵 144 時間まで品質に差が認められず、緑茶の場合水色、滋味が 5°C、192 時間目に低下した。

なお第 10 表の C-19 で造った緑茶、紅茶の香氣評点の貯蔵時間による変化と、第 7 表の茶葉中の V.AL. と V.C.C. の量的変化をみると、これらの成分が増加することによって、香氣評点の低下する傾向が認められた。

また第 11 表の緑茶の香氣順位数と、第 6 表に示したこの緑茶中に含まれる揮発性酸 + エステルの量との間には、5% の危険率で相関関係 ($r = +0.97$, $n = 3$) があった。

以上の結果から、低温貯蔵中しだいに茶の香氣が生鮮味を失う理由として、これらの揮発成分の量的、質的变化が関係しているものと考えており、この点についてさらに追試を予定している。

要 約

(1) 茶葉を 5°C の低温に貯蔵した場合、茶葉温度が貯蔵温度までに低下するのに、約 3 時間かかった。

(2) 茶葉を低温貯蔵する際、開放容器では貯蔵 8 日目には、茶葉水分が減少し 28% 程度の重量減が起こったが、この容器をポリエチレンで被覆したところ、貯蔵中の水分の蒸発を防ぐことができた。この場合 50l の容器に 1 kg の茶葉を入れ、ポリエチレンフィルムで被覆すると貯蔵 8~10 日目には、容器内の炭酸ガス濃度は 4~5% となった。

(3) 貯蔵葉から造った緑茶で、揮発性酸とエステルの変化を調べた。低温貯蔵区では貯蔵初期一時酸は減少するが、その後再び増加した。エステルは貯蔵中に増加

した。いっぽう常温貯蔵区では酸・エステルとも減少した。

(4) 揮発性カルボニル化合物とアルコールは、低温貯蔵中茶葉内にしだいに増加していた。なおこの傾向は高炭酸ガス濃度下に貯蔵した区が著しかった。常温貯蔵区もこれら成分の増加がみられた。

(5) 貯蔵葉から紅・緑茶を製造し、その品質を調べた。

貯蔵温度と品質の間には大きな関係があり、25°C では 48 時間目、15°C では 96 時間目に変質が香味に認められた。

低温貯蔵 (5°C) では、貯蔵 144 時間目までは、香味は生鮮な状態を維持しているが、192 時間目になると、若干香味に生鮮さが減り、水色もやや赤味を帯びるようになった。

最後に本試験をとりまとめるに当たり、種々御教示いただいた鳥井製茶部長に厚く御礼します。

文 献

- 1) 戸刈義次: 作物試験法, 初版, (農業技術協会), p. 466 (1957).
- 2) 浅川勇吉・中野 学・野村 明・横堀 進共訳: グラムベルグ機械工学測定法, 第 2 版, (コロナ社), p. 417 (1943).
- 3) 中林敏郎・古井宏峯: 茶業研報, **18**, 47 (1961).
- 4) 中林敏郎: 農化, **30**, 641 (1956).
- 5) 中林敏郎・井柳 誠: 茶業研報, **18**, 51 (1961).
- 6) 吉川誠次: 化学の領域, 増刊 **36** 号, (南江堂), p. 96. (1959)
- 7) VICKERY, H.B., PUCHER, G.W., WAKEMANN, J.A. and LEAVENWORTH, C.S.: *Conn. Agr. Exptl. Sta. Bull.*, 399 (1937).
- 8) BONNER, W. and BONNER, J.: *Am. J. Botany*, **35**, 113 (1948).
- 9) JOSHI, G., DOLAN, J., GEE, R. and SALTSMANN, P.: *Plant Physiol.*, **37**, (3), 446 (1962).
- 10) OKAMOTO, T.: 弘大 学術報告, **5**, 46 (1959).
- 11) 桑原穆夫・竹尾忠一・古畑 哲: 茶業技研, **16**, 20 (1957).

(1963 月 11 月 29 日受理)