茶種による緑茶飲料の香味成分の変化[†]

衣笠 仁*・竹尾忠一*・矢野信禮**

Differences of Flavor Components Found in Green Tea Canned Drinks Made from Tea Leaves Plucked on Different Matured Stage

Hitoshi KINUGASA*, Tadakazu TAKEO* and Nobuhiro YANO**

* Central Research Institute, Ito-en, Ltd., 21, Mekami, Sagara-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-05

** College of Agriculture and Veterinary Medicine, Nihon University, 3-34-1, Shimouma, Setagaya-ku, Tokyo 154

The differences of flavor components found in green tea drinks made from tea leaves plucked on different matured stage were investigated. Catechins and amino acids were abundant in tea drinks made from younger leaves. The contents of those compounds in tea drinks made from matured leaves decreased. In the drinks of Sencha, the concentrations of catechin and amino acids were higher than those in the drink of Kamairicha. These differences are induced from the differences of the degrees of rolling the manufacturing process found among Sencha and Kamairicha. By the sterilization process, the specific off-flavor, called retort-smell is induced. The retort-smell was stronger in the drinks of Sencha made from young leaves and weaker in Sencha drinks made from matured leaves and Kamairicha drink. The off-flavor (retort-smell) in tea drinks is induced by hydrolysis of precursor of volatile compound (such terpen-alcohols). Generally, the contents of precursors in tea leaves are higher in young leaves than that in matured leaves. Furthermore, the precursors in tea leaves are easily hydrolyzed during firing process of Kamairicha at 200~250°C. Therefore, the content of precursors of volatile compounds in Kamairicha is low. So, the off-flavor become weaker in the drinks of Sencha made from matured leaves and the drink of Kamairicha.

(Received May 24, 1996 ; Accepted Oct. 31, 1996)

茶は、中国を中心に世界的な広がりを持った飲料であり、日本でも平安時代に伝来したと言われている¹⁾。

この時代での流通形態は、茶葉を陶器に入れ流通しており液体状態での流通は考えられなかった。

近年、生活環境や習慣、製造技術の発展に伴い、茶葉もジュース、コーヒー同様に液体状態での流通が可能となり、缶詰飲料として変貌をとげている。

しかし、茶飲料は、食品衛生法²⁾に定められている加熱殺菌処理を行うため、加熱による品質劣化、特に加熱不快因が見られ未だ改良途上飲料である。

現在までに茶飲料の香気成分は、一般成分の加熱分解による減少と水溶性前駆体からの新たな成分生成が、茶香気成分のバランスを崩し香気成分劣化が起きることが明らかとなってきた³⁾⁴⁾。

今回我々は、原料の摘採時期、製造方法の違いによる茶飲料の主要成分と香気成分の殺菌後の変化について検討し、各種茶飲料の特性について調べた。

* 株式会社伊藤園中央研究所 (〒421-05 静岡県榛原郡相良町女神 21 番地)

** 日本大学農獣医学部 (〒154 東京都世田谷区下馬 3-34-1)

実験方法

1. 各種飲料用原料の製造方法

各種飲料用原料は、平成6年4月から8月までの間、静岡県榛原郡相良町の農家の畑から1番茶から3番茶の中期茶葉を摘採し、煎茶、釜炒り茶を製造した⁵⁾。製造条件は、煎茶の蒸熱時間は45秒に設定した。

2. 茶飲料の製造方法

Fig. 1に示した標準的な茶飲料の製造工程に準じて製造した。

3. 各種主要成分の分析方法

1) 分析方法：池谷らの方法をもとに⁶⁾カテキン類、カフェインは、各種試料液を10倍希釈し0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過後分析試料とした。

遊離アミノ酸は、各種試料液100 mlにポリビニルポリピロリドンを約300 mg加え攪拌し、30分間放置後同様にろ過し分析試料とした。

カテキン類、カフェインの分析条件は、分析カラムは、WAKO PACK HG C 18 (4.6 mm $\times$ 250 mm)、同プレカラム (4.6 mm $\times$ 30 mm) を用い、移動相にメタノール/水/リン酸 (22/78/0.1) を使用した。検出波長は280 nm、流量は1 ml/minである。

遊離アミノ酸類の分析条件は、分析カラムは上記のカラムを使用し、移動相としてA液 (10 mM リン酸緩衝液, pH 6.0) とB液 (アセトニトリル) のグラジエント流出を行った。すなわちB液は13%で始まり、60分後にA液が50%で終了するグラジエント溶離を行った。検出は、450 nmの蛍光 (Ex 335 nm) を測定した。流速は、1 ml/minとした。

以上の成分分析は、すべて島津製のLC-6 A液体クロ

マトグラフィーにより分析した。

以降のカテキン類、カフェイン、遊離アミノ酸類は次のように示す。

カテキン類 EGC : Epigallocatechin, + C : (+) Catechin, EGCg : Epigallocatechingallate, EC : Epigallocatechin, GCg : Gallocatechingallate, ECg : Epicatechingallate

カフェイン : CAF

遊離アミノ酸類 ASP : aspartic acid, GLU : glutamic acid, ASN : aspartic, GLN : glutamin, ARG : arginine, THE : theanine

4. 香気成分濃縮液の調製方法

各試料とも200 ml 缶詰に充填後、加熱殺菌し3日後のものを使用し、これに定量のために内部標準として50 μ gのエチルデカノエートを添加し連続水蒸気蒸留法で蒸留し⁷⁾。エチルエーテルに揮発性成分を捕集した。

捕集した揮発性成分は、一昼夜脱水した後に50 mgまで濃縮した。

5. 香気成分分析と同定

1) GC条件：島津GC-9 Aガスクロマトグラフィー (検出器FID)、カラム：GLサイエンスPEG-20 M (60 m $\times$ 0.35 mm)、カラム温度60~230°C、2°C/min、キャリアガス：He

2) 香気成分の同定

市販の標品のGC上の保持時間によって同定した。また標品の入手できなかったものについては、農林水産省野菜茶業試験場製品開発研究室においてGC-MSのデータをもとに文献値と比較して同定した⁸⁾⁹⁾。

実験結果

1. 茶期の違いによる各種茶飲料中の内容成分の変化

各種茶飲料の茶期別および抽出液 (殺菌前) と飲料 (殺菌後) でのカテキン類の個別含有量およびカフェインの変化についてTable 1に、遊離アミノ酸類の個別含有量をTable 2に示す。

まず、カテキン類を茶期別変化で見る。煎茶飲料と釜炒り茶飲料を比較すると、全ての茶期で煎茶飲料に多く含有していた。

また、煎茶飲料ではカテキン類は2番茶に多く含有しており、個別に見るとEGCg, EC, GCg, ECgは1番茶と比べて21~37%増加した。

釜炒り茶飲料 (殺菌後) は、1番茶に多く含有しており、茶期が進むにつれて減少する傾向が見られ2番茶では26%、3番茶では20%減少した。

Fig. 1 Production process of canned tea drinks

■, before sterilization ; □, after sterilization.

Table 1 Catechins and caffeine in each tea extract of sterilization before and after
(mg/100 ml)

Plucking time	Tea type	Sterilization before and after	EGC	+C	EGCg	Catechins EC	GCg	ECg	Total	CAF
1st	Sencha	before	22.30	1.06	29.64	6.03	0.31	5.51	64.85	19.76
		after	10.32	6.41	13.45	1.86	18.04	2.36	52.44	19.21
	Kamairicha	before	19.77	1.33	21.84	3.90	0.62	3.97	51.43	21.12
		after	13.44	6.40	10.61	2.21	2.73	2.07	37.46	20.61
2nd	Sencha	before	24.02	1.13	37.83	10.02	0.64	7.33	83.97	20.49
		after	9.19	6.98	17.08	2.99	27.82	3.40	67.46	19.70
	Kamairicha	before	11.40	0.46	14.79	3.36	0.42	3.09	33.52	13.98
		after	5.11	3.00	6.39	1.45	10.23	1.31	27.49	14.04
3rd	Sencha	before	21.91	0.34	14.37	5.36	0.18	2.68	44.84	12.61
		after	7.57	4.14	6.08	2.13	9.89	1.17	30.98	12.56
	Kamairicha	before	15.88	0.48	10.27	3.78	0.05	1.84	32.30	11.77
		after	5.54	2.99	4.18	1.52	6.77	0.94	21.94	11.81

Table 2 Amino acids in each tea extract of sterilization before and after
(mg/100 ml)

Plucking time	Tea type	Sterilization before and after	ASP	GLU	ASN	Amino acids GLN	ARG	THE	Total
1st	Sencha	before	1.87	2.17	0.32	1.47	2.73	10.28	18.84
		after	1.77	2.05	0.21	1.38	2.01	9.31	16.73
	Kamairicha	before	1.54	1.82	0.28	1.31	1.99	8.89	15.83
		after	1.39	1.64	0.25	1.02	1.77	7.92	13.99
2nd	Sencha	before	1.13	1.59	0.19	0.39	0.12	3.56	6.98
		after	1.04	1.39	0.16	0.25	0.06	3.26	6.16
	Kamairicha	before	0.84	0.99	0.20	0.17	0.09	2.48	4.77
		after	0.59	0.70	0.14	0.12	0.06	2.06	3.67
3rd	Sencha	before	0.65	1.32	0.08	0.12	0.11	3.00	5.28
		after	0.60	1.21	0.07	0.08	0.07	2.75	4.78
	Kamairicha	before	0.61	1.02	0.08	0.07	0.09	2.73	4.61
		after	0.46	0.77	0.06	0.05	0.06	1.76	3.16

カフェインの茶期別変化を見ると、煎茶飲料では1, 2番茶では著しい変化は見られなかったが、3番茶では35%程度減少した。

釜炒り茶飲料では、カテキン類同様で茶期が進むにつれて減少した。

遊離アミノ酸類の茶期別変化を見ると、煎茶、釜炒り茶飲料共に茶期が進むにつれて減少する傾向であり、煎

茶飲料の2番茶は63%, 3番茶では71%減少した。個別に見ると煎茶、釜炒り茶飲料のGLUは、2番茶で32~57%, 3番茶で41~51%, THEは2番茶で65~74%, 3番茶で70~78%減少した。

次に抽出液の殺菌前と殺菌後での各成分変化を見ると、カテキン類は全ての茶期、茶種で殺菌することにより減少した。個別に見ると、特にEGC, EGCg, EC, ECg

は著しく減少し、1番茶では煎茶飲料で53~69%、釜炒り茶飲料で32~51%、2番茶では煎茶飲料で54~70%、釜炒り茶飲料で55~57%、3番茶では煎茶飲料で57~65%、釜炒り茶飲料で49~65%減少した。

これに対して、ECの異性体である+C、EGCgの異性体であるGCgは著しく増加し、+Cは1、2番茶では煎茶飲料で5~6倍、3番茶で12倍、釜炒り茶飲料でも1番茶で4.8倍、2、3番茶では6~6.5倍増加した。GCgは煎茶飲料の全ての茶期で43~58倍、釜炒り茶飲料で1番茶で4.4倍、2番茶で24倍、3番茶で135倍増加した。

2. 各種茶飲料の香气成分変化

原料の摘採時期と製造方法の違いによる各種茶飲料の香气成分変化についてGCおよびGC-MS分析し、抽出液(殺菌前)と飲料(殺菌後)で成分比較した。

その結果、1番茶原料で製造した煎茶抽出液の香气成分変化をFig. 2に示す。抽出液ではHexanal, (Z)-3-Hexenol, Linalool, Nerolidol等が主要成分として多く入っていた。

煎茶飲料では、Hexanal, (Z)-3-Hexenol, Linalool, Nerolidolが著しく減少し、これに対してGeraniol, Benzylalcohol, 2-Phenylethanol, 4-Vinylphenol, Indoleは著しく増加した。

釜炒り茶抽出液の香气成分を見ると、Hexanal, Linalooloxide, Linalool, Geraniol, 2-Phenylethanol等が多量に見られた。

釜炒り茶飲料では、4-Vinylphenol, Indoleは増加したが、その他の成分は全て減少した。

次に、2番茶原料で製造した各種茶飲料の香气成分変化についてFig. 3に示す。煎茶抽出液は、Hexanal, 1-Penten-3-ol, Linalooloxide, (E,E)-2,4-Heptadienal, 2-Phenylethanolが主成分であった。

煎茶飲料では、1-Penten-3-ol, Benzaldehyde, Linalool, Benzylalcohol, 4-Vinylphenol, Indoleが増加した。

釜炒り茶抽出液は、全体的に1番茶と比べて成分量が少なく、主要成分は、Hexanal, Linalooloxide, Linalool, Geraniol, 2-Phenylethanolであった。

釜炒り茶飲料は、Hexanal, 2-Phenylethanol等の減少は見られたが、成分の増加はなかった。

次に、3番茶原料で製造した各種茶飲料の香气成分変化についてFig. 4に示す。煎茶抽出液の主要成分は、Hexanal, 1-Penten-3-ol, Linalooloxide, (E,E)-2,4-Heptadienalであった。

煎茶飲料はHexanal, Linalooloxideが減少し、1-

Fig. 2 Gas chromatograms of aroma concentrates of Sencha and Kamairicha before and after sterilization with 1st crop of tea

■, before sterilization ; □, after sterilization.

Penten-3-ol, (Z)-2-Penten-1-ol, (E,E)-2,4-Heptadienalが若干増加した。

釜炒り茶抽出液は、Hexanal, 1-Penten-3-ol, Linalooloxide, (E,E)-2,4-Heptadienal, Benzylaldehyde, Linaloolが主要成分であった。

釜炒り茶飲料は、全体的に香气成分が減少し増加する成分は見られなかった。

茶飲料の香りについては、1番茶の煎茶を原料とした飲料は、加熱殺菌処理により著しい不快臭(レトルト臭)の生成が見られたが、2番茶、3番茶の煎茶では不快臭が低減していた。釜炒り茶原料については、各茶期で不快臭が低いのが特徴としてあげられる。

考 察

茶葉の摘採時期と加工方法の違いによる各種茶飲料の

Fig. 3 Gas chromatograms of aroma concentrates of Sencha and Kamairicha before and after sterilization with 2nd crop of tea

■, before sterilization ; □, after sterilization.

Fig. 4 Gas chromatograms of aroma concentrates of Sencha and Kamairicha before and after sterilization with 3rd crop of tea

■, before sterilization ; □, after sterilization.

成分変化と香気成分変化について抽出液(殺菌前)と飲料(殺菌後)で比較検討した。

その結果、全ての茶期、茶種飲料でカテキン組成は+C, GCgの増加が著しかった。+Cは、ECの加熱による異性体が増加すると考えられており¹⁰⁾、飲料製造時の充填、殺菌等での加熱で生成してきたものと考えられ、GCgも同様にEGCgの加熱による異性体であると考えられた。

釜炒り茶飲料は、他種飲料と比べて全ての摘採時期でカテキン類、遊離アミノ酸類の含有量が低かった。

この原因の1つに、釜炒り茶原料の製茶工程での揉捻量が低いため抽出効率が低く、内容成分が全て抽出できなかったことが考えられる。

以上の結果より、生育初期原料の茶飲料はカテキン類が過度に多く、また遊離アミノ酸類、カフェインは大変

多く、旨味も豊富である。しかし、中期・後期となるにつれて、カテキン類、遊離アミノ酸類が減少するため味のバランスが悪くなる。

次に原料の摘採時期と製造方法の異なる各種茶飲料を製造し、その香気成分を分析し比較した。

その結果、摘採時期が早い1番茶で製造した茶飲料に不快臭が強く感じられた。また、煎茶では不快臭が強く釜炒り茶飲料では弱く感じられた。

成分変化を見ると、全ての摘採時期で二重結合を持つHexanal, (Z)-3-Hexenal, (E)-2-Hexenal等は加熱殺菌処理により分解し減少した。これに対して、Linalool, Geraniol等のテルペンアルコール類と(E,E)-2,4-Heptadienal, 2-Phenylethanol, Indole, Benzylalcohol, 4-Vinylphenolの増加は激しかった。

これらの傾向は、摘採時期の早い原料の煎茶飲料に著

しかった。

また、発酵した茶によく見られる Hexanal, Linaloxide, Linalool, Geraniol, 2-Phenylethanol 等が 1 番茶の釜炒り茶香気中に多いのは、釜炒り工程での発酵失活が蒸し工程より弱かったため、処理中に発酵が起こったものと考えられる。

現在までに我々は、加熱殺菌処理によるテルペンアルコール類, Benzylalcohol, 4-Vinylphenol の増加は、茶抽出液中に溶けだしているその前駆体である配糖体の加水分解等による新たな成分生成が起こったためと考えられる結果を得ている³⁾⁴⁾。

また、4-Vinylphenol は、P-cumaric acid の加熱分解による生成物であることが報告されている¹¹⁾。このような一部成分の加熱分解による成分減少と、水溶性前駆体からの新たな成分生成が茶香気成分バランスを崩しこれが不快臭の原因となることを明らかにしている³⁾⁴⁾。

特にこのような現象は、摘採時期の早い柔らかい原料に見られる。

竹尾らは、Linalool, Geraniol 等のテルペンアルコール類の生成量は 1 番茶期に最も多く、2, 3 番茶になるにしたがって低くなることを明らかにしている¹²⁾。これにより、柔らかい 1 番茶葉には、テルペンアルコール類等の香気成分前駆体である配糖体が多量に含まれており、2, 3 番茶と茶葉が熟成し硬くなるにつれて配糖体量が減少することが示唆される。

そのため、加熱による新たな揮発成分生成が少なくなり 2, 3 番茶を原料とした茶飲料は不快臭が少なくなるものと考えられた。

また、釜炒り茶は摘採時期にかかわらず不快臭は少なかった。

釜炒り茶の香気のお多くは、テルペンアルコール類やピラジン類、ピロール類等からくる香りとされている¹³⁾¹⁴⁾。テルペンアルコール類の香りは、釜炒り茶製造工程中の 120℃ 以上での釜炒り工程で作られ、加熱と発酵の働きによりテルペンアルコール類の配糖体が揮発性成分に変化し形成され、またピラジン類、ピロール類の香りは焙煎時に生成するものと考えられる。

この様に、釜炒り茶飲料の不快臭減少の要因の 1 つとして、テルペンアルコール類等の配糖体が揮発性成分に変化してしまっているため、抽出液中には配糖体の溶出量が少なく加熱殺菌処理による香気組成の変化が少なく、不快臭が低かったものと考えられた。

また釜炒り茶は、抽出効率が低いことから抽出液中に配糖体が全て溶出してこないことも考えられる。

このように、茶期が進んだ茶葉で製造した原料や原料製造時に高温処理するような原料で製造した茶飲料は、不快臭が少ないものと考えられた。

要 約

原料の摘採時期と製造方法の違いによる茶飲料の主要成分と香気成分の変化について検討した。

1. その結果、生育初期原料で製造した茶飲料は、カテキン類、遊離アミノ酸類、カフェインの含有量が多く主要成分が豊富であった。

生育が進んだ原料では、カテキン類、遊離アミノ酸類の減少に伴い主要成分、特に旨味成分が低下する。

飲料の製造工程中の加熱工程により、EC, EGCg が異性化し+C, GCg となり、著しく増加した。

2. 原料の摘採時期と製造方法の違いによる各種茶飲料の香気成分の変化について検討した。その結果、原料の摘採時期が早い 1 番茶で製造した茶飲料には、テルペンアルコール類等の配糖体が多いため、熱による成分変化が激しく不快臭が多く生成すると考えられた。2, 3 番茶になるにしたがって配糖体量が少なくなるため、不快臭の生成が押さえられると考えられた。

最後に、本試験用茶葉採取に御協力いただいた(株)伊藤園飲料部部長である戸塚嗣郎氏と(株)伊藤園開発部にお礼を申し上げます。

文 献

- 1) 曾根俊一：新茶葉全集，第 1 編（静岡県茶業会議所，静岡），p. 3 (1966)。
- 2) 厚生省生活衛生局：食品衛生小六法（新日本法規出版，東京），p. 182 (1989)。
- 3) 衣笠 仁・竹尾忠一：農化，63，29 (1989)。
- 4) KINUGASA, H. and TAKEO, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 54, 2537 (1990)。
- 5) 桑原穆夫：新茶葉全集，第 4 編（静岡県茶業会議所，静岡），p. 199 (1966)。
- 6) 池ヶ谷賢次郎・高柳博次・阿南豊正：茶業研究報告，71，43 (1990)。
- 7) 堀田 博・原 利男：茶業技術研究報告，66，41 (1984)。
- 8) YAMANISHI, T., NOSE, M. and NAKATANI, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, 34, 599 (1970)。
- 9) YAMANISHI, T., KAWATSU, M., YOKOYAMA, T. and NAKATANI, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, 37, 1075 (1973)。
- 10) 末松伸一・久延義弘・西郷英昭・松田良子・原京子・小松美博：東洋食品工業短大・東洋食品研

- 究所研究報告書, 19, 79 (1992).
- 11) STEINKE, R.D. and PAULSON, M.C. : *J. Agric. Food Chem.*, 12, 381 (1964).
- 12) 竹尾忠一・津志田藤二郎・MAHANTA, P.K. 田代正樹・今村義成 : 茶業試験場研究報告, 20 (1985).
- 13) 池ヶ谷賢次郎・高柳博次・阿南豊正・中山致之・岩浅 潔・深津修一・田中伸三 : 茶の香気成分の生成機構の解明と香気向上技術の開発, 第一章 (農林水産省農林水産技術会議事務局, 東京), (1987).
- 14) 田中伸三・岩浅 潔 : 茶業研究報告, 55, 141 (1984).
- (平成 8 年 5 月 24 日受付, 平成 8 年 10 月 31 日受理)
-