

緑茶の香気に関する研究 (Ⅱ)

Head Space Vapor 中のイオウ化合物の分析

河 端 信・大 槻 耕 三・故 倉 宏 至*

Studies on Aroma of Green Tea (Part II)
Analysis of Sulfur Compounds in Head Space Vapor

MAKOTO KAWABATA, KOZO OHTSUKI and HIROSHI KOKURA*

Sulfur compounds in the head space vapor from six kinds of green tea, Gyokuro and Sencha, were analyzed by gas chromatography with the flame photometric detector on a separation column of 1, 2, 3-TCEP. The major component of sulfur compounds in the head space vapor was identified as dimethyl sulfide. It was found that the content of dimethyl sulfide in the head space vapor was proportional to the organoleptic quality of the green tea, both Gyokuro and Sencha.

緒 言

前報において、緑茶の Head space vapor を直接ガスクロマトグラフ装置に注入し、簡便な品質検査法としての可能性を検討した¹⁾。その結果、それぞれの緑茶に特有のクロマトグラムパターンが得られ、また同種の緑茶でも、温度や湿度、太陽光線によって変質を受けたものは、その程度に応じてクロマトグラムパターンが変化することを認めた¹⁾。緑茶の香気成分は多数の有機化合物から成り、ガスクロマトグラフィーによって分離され、かなりの成分が確認、同定されている²⁾³⁾⁴⁾。

本報においては緑茶の香気成分のうち特にイオウ化合物に注目した。食品の香気に関与する化合物で、イオウ系のものには刺激臭や不快臭をもつものが多いが、量的に少ない場合には、それが好ましい香として感じられる場合も多い。ジメチルサルファイドの匂いは、アスパラガスやキャベツが加工されるときや、ノリや緑茶が新鮮な間によく感じられ、特に玉露の場合は、ノリに類似したいわゆるおおい(覆)香として審査の対象となっている。

前報の簡易炎光光度検出器⁵⁾(FPD)では低感度のために検出できなかったイオウ化合物が、今回は FPD

専用型ガスクロマトグラフ装置を使用することにより検出できたので、緑茶の Head space vapor のイオウ化合物の主成分であるジメチルサルファイドを、煎茶、玉露の各品質のものについて分析した結果を報告する。

実 験 方 法

(1) 試 料

京都府茶業研究所製のやぶきた種の煎茶および玉露を使用した。1975年5月に製茶されたものである。

(2) 香気成分の分析方法

緑茶の Head space vapor を採取する方法は次の二種類である。試料 5g を 50 ml の三角フラスコに入れ密封し沸とう水浴上で 6 分間加熱し Head space vapor を 5 ml 注射器でぬきとり直ちにガスクロマトグラフ装置に全量注入する。または緑茶 0.5g を 100ml 三角フラスコに入れ沸とう水 50 ml を注いで密封し 10 分間放置する。その Head space vapor 2 ml をぬきとりガスクロマトグラフ装置に注入する。

(3) 分析に使用した機器

分離カラム 4 m/m ϕ ×2 m に PEG-6000 (20%, Celite 545, 60/80) を充填し島津製作所製 GC-4B PF 型に取り付け水素炎イオン化検出器(FID)で分析

* 京都府立茶業研究所

した。さらにイオウ系化合物を検索する時には FID モニター付 FPD 専用型の GC-4 CMPFFP 型または GC-4 BMPFFP 型ガスクロマトグラフ装置に 1, 2, 3-TCEP (10%, Shimalite TPA, 60/80) を充填した 3 m/mφ×3 m の分離カラムを使用した。

結果および考察

緑茶の Head space vapor を PEG-6000 のカラムで分離し、FID で検出すると Fig. 1 に示すような典型的なガスクロマトグラムが得られた。茶の種類すなわち煎茶、玉露、抹茶などによりピーク 2 やピーク 4 の高さの比が異なるが、パターンは Fig. 1 に示されたものが基本的なものである。ピーク 2 は *n*-吉草酸、フェノール、サリチル酸メチル、アセトフェノン、*n*-ヘキサン、などの標準物質と保持時間が一致する。またピーク 3 はカプロン酸、ジメチルサルファイド、イソブチルアルデヒド、イソ吉草酸などの標準物質と一致する。ピーク 3 と 4 の間にイソ酪酸、ピーク 4 にはイソ吉草酸アルデヒド、ゲラニオール、ベンジルアルコール、リナロール、ピーク 7 にはプロピオン酸などで、これらの標準物質はいずれも微量づつであるが緑茶の香気成分として知られているものである。Fig. 1 のピーク 3 はピーク 2 や 4 に比べかなり小さく、また Head space vapor 中に占める割合が少ない。FID 検出器は広範囲の化学物質を高感度に検出するのでジメチルサルファイドのみを定量する時には不都合である。特に Fig. 1 の場合のように香気各成分の分離が充分でない時には定量が不可能である。これに対し FPD は 394nm の光学フィルターを用いるとイオウ系化合物が、526nm の光学フィルターを用いるとリン系化合物が選択的に高感度で検出できる。Fig. 1 の分離を改良して FPD(394nm) で緑茶の香気成分を分析した結果が Fig. 2 である。ここで使用した FPD 専用型ガスクロマト装置には FID が付属しているので 2 ペン記録計を用いることにより一度の試料注入で分離の状態を 2 種類の検出器によってモニターすることができた。Fig. 2 の下図からわかるように、このクロマトグラフ条件下で緑茶の Head space vapor を 7 成分に分離することができた。この各成分で FPD のシグナルに対応するものは 1.5 分に分離されてくる第 3 のピークである。このピークの高さは他のピークに比べ FID では低い方であるが、FPD では十分なシグナルとして検出された。また玉露、煎茶いずれの場合も FPD には単一のピークとして得られ、このピークはジメチルサルファイドの標準と保持時間が一致した。他の成分に対応する位置には FPD ではほとんどシグナルが認

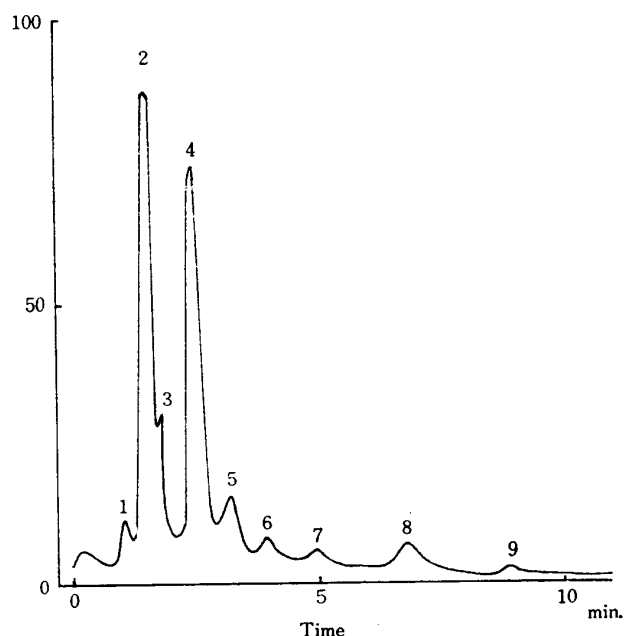


Fig. 1. Gas Chromatogram of Head Space Vapor from Green Tea. Separation column, PEG-6000 (2 m×4 mm φ) at 70°C; Carrier gas, N₂ at a flow rate of 40 ml/min; Detector, FID. Gyokuro or Sen-cha (5g) was sealed in a 50 ml flask and immersed in boiling water for 6 min. The vapor (5ml) of the head space was analyzed.

められない。このことから他の成分ピークにはイオウ化合物が殆んど含まれないと考えられる。

玉露および煎茶の各品質のものを Table I に示すような基準で採点し、上質のものから順番にならべた。一方これらの同一品の茶を Fig. 2 と同条件で FPD 検出のガスクロマトグラフィーによるジメチルサルファイドの定量を行った。Table I にはジメチルサルファイドのピーク高を示した。この表からわかるように玉露のジメチルサルファイド含量は煎茶のそれに比べると総体に多く、また上質のものほど多い。緑茶の香はジメチルサルファイドのみが代表するものではないが、Table I に示すように、ほぼ品質の順に並んだことは興味あることである。ジメチルサルファイドは緑茶においてはいわゆるおおい(覆)香として、玉露特有の香とされるので、この量が官能審査において得点に寄与することが考えられる。一般に玉露や煎茶の上質のものは栽培過程に遮光するため、タンパク質やアミノ酸関連物質が増加することが知られている。アミノ酸関連物質のうちテアニンなどは主として味覚に関与するのであるが、この他 S-メチルメチオニンシルホニウム塩はジメチルサルファイドの前駆物質であってこの量が緑茶の香に大きな影響を与えていることが推察される。

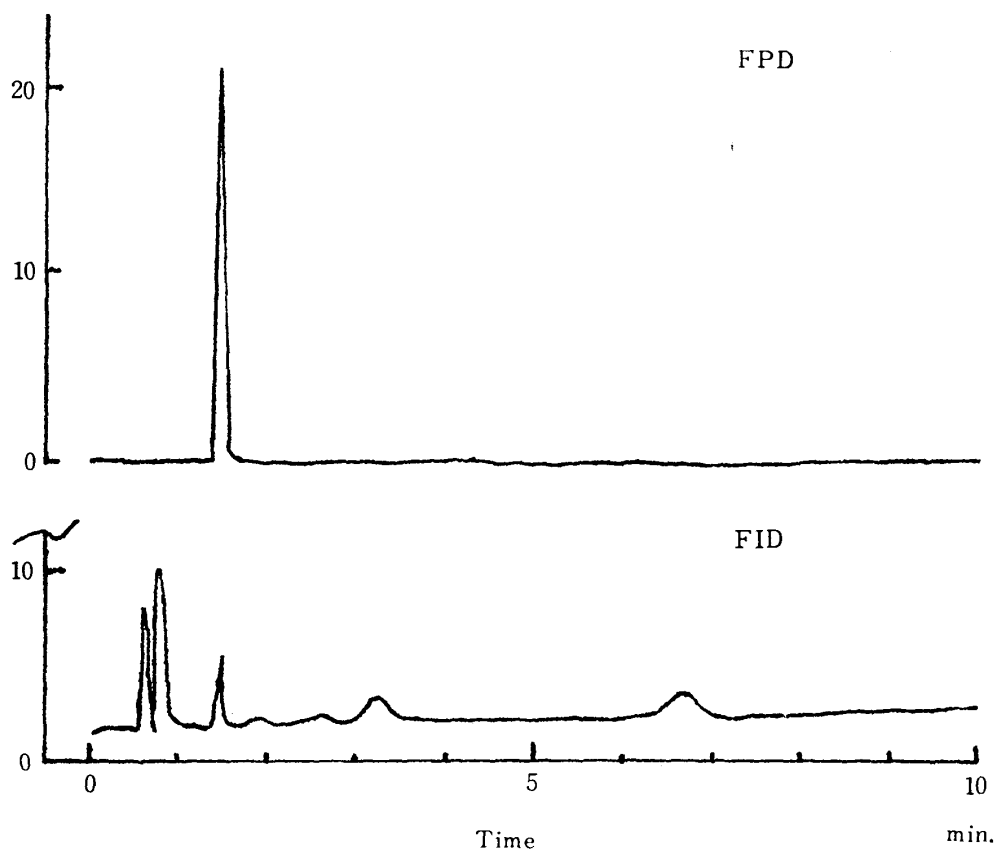


Fig. 2. Gas Chromatogram of Head Space Vapor from Green Tea. Separation column, 1, 2, 3-TCEP (3 m×3 mm φ) at 70°C; Carrier gas, N₂ at a flow rate of 55 ml/min; Detector, flame photometric detector. The lower part of the chromatogram shows flame ionizing detection simultaneously recorded in a two-pen-recorder. Green tea (0.5 g of Gyokuro or Sen-cha) was sealed in a 100 ml flask with 100 ml of hot water for 10 minutes and 2 ml of the vapor was analyzed.

Table I. Score of Organoleptic Test of Green Tea and Response of Dimethyl Sulfide in the Head Space Vapor.

Sample No.	Appearance ^{a)}	Hot water extract			Total points	Peak height response ^{c)} of dimethyl sulfide
		Flavor	Color	Taste		
<i>Gyokuro</i>						
1	40	20	20	20	100 ^{b)}	68
2	32	14	14	12	72	40
3	24	5	10	5	44	22
<i>Sen-cha</i>						
4	40	20	18	20	98	22
5	36	15	20	16	87	14
6	24	7	12	8	51	14

a) In dry state

b) Full marks

c) From the results of FPD-gas chromatography

要 約

緑茶の Head space vapor を PEG-6000 の分離カラムでガスクロマトグラフ的に分析した。この条件では緑茶の香気成分として知られている *n*-吉草酸, サリチル酸メチル, アセトフェノン, カプロン酸, ジメチルサルファイド, イソ吉草酸アルデヒド, ゲラニオール, ベンジルアルコール, リナロールなどを群別には分離できたが緑茶の新鮮感に關与するジメチルサルファイドの定量には適當ではない。

ジメチルサルファイドはイオウ系化合物であるので検出器として FPD を用い 1, 2, 3-TCEP を分離カラムとして緑茶の Head space vapor を分析した。その結果緑茶の Head space vapor 中でイオウ系化合物はジメチルサルファイドが主なものであることが明らかになった。また玉露, 煎茶の各品質のものとジメチルサルファイドの量について比較したところ, そ

の含量はほぼ緑茶の品質に比例していた。

この研究を進めるにあたって御援助を下さいました京都府茶業研究所の製造課長真島秀満氏, 福寿園の若原義道氏, 島津製作所分析センターの西川氏に深く感謝致します。(1976年7月31日受理)

文 献

- 1) 河端 信, 大槻耕三, 京都府立大学学術報告, 理学・生活科学第25号13頁(1974)
- 2) 農林省静岡茶業研究所報告, 昭和44年, p 14
- 3) T. Yamanishi, M. Nose, Y. Nakatani, *Agr. Biol. Chem.*, **34**, 599 (1970)
- 4) T. Yamanishi, S. shimojo, M. Ukita, *Agr. Biol. Chem.*, **37**, 2141 (1973)
- 5) S. S. Brody and J. E. Chaney, *J. Gas Chromatogr.*, **4**, 42 (1966)