

緑茶飲料缶詰の加熱殺菌による香気成分の変化[†]

末松 伸一, 久延 義弘, 末兼 幸子
中野 和子, 小松 美博

Changes in the Odor Qualities of Canned Green Tea Drinks during Heat Processing

Shinichi Suematsu, Yoshihiro Hisanobu, Sachiko Suekane,
Kazuko Nakano and Yoshihiro Komatsu

In order to examine flavor deterioration of canned green tea drinks during heat processing, changes in the odor qualities of green tea drinks after retort sterilization were investigated by using gas chromatography and gas chromatograph-mass spectrometry.

The decomposition of unstable odor compounds and the liberation of volatile compounds from non-volatile precursors were caused during retort sterilization, and such changes in the odor compounds might destroy the odor balance of green tea drinks, causing the off-flavor so-called retort smell. Especially, 4-vinylphenol formed through the thermal decarboxylation of p-coumaric acid might play an important part of the flavor deterioration of canned green tea drinks because of its relatively high contents. Both the concentration of 4-vinylphenol and the extent of flavor deterioration in canned green tea drinks increased proportionally with pH of the drinks. This result suggested that 4-vinylphenol might be a key compound of the retort smell in canned green tea drinks, and the liberation of this compound could be effectively suppressed by acidification with an addition of L-ascorbic acid.

Key words : canned green tea drink, odor, volatile compounds, retort, sterilization, retort smell, sensory evaluation, pH, 4-vinylphenol.

各種茶飲料の中で、緑茶はウーロン茶などの半発酵茶や紅茶などの発酵茶と比較すると香気成分の量は少ないが、それでも約300種類の成分が見いだされており¹⁻³⁾、これらの成分の微妙なバランスにより、あの入れ立ての緑茶独特の爽やかな香りが形成されている。緑茶飲料缶詰においては、このバランスをいかに保つかが重要な課題であり、加熱殺菌を含む製造工程における香気成分の変化をいかに抑えるかがキーポイントとなる。

そこで、緑茶飲料缶詰における香気成分の保持を目的として、加熱殺菌による香気成分の変化をポーラスポリマーを用いたカラム濃縮法を採用して検討するとともに、食品の三次機能成分であるカテキン類が安定化される弱酸性領域⁴⁻⁶⁾および従来より茶類飲料缶詰の製造において推奨されている中性領域に調製された緑茶飲料における加熱殺菌中の香気成分の挙動を詳細に比較検

[†] 容器詰茶類飲料に関する研究 (第8報)

討した。

実験方法

1. 試料

緑茶飲料缶詰の製造用として、市販の宇治やぶきた種中級煎茶を使用した。

2. 香気成分分析用緑茶飲料缶詰の製造法

茶葉1gに対して純水100gを用いて60℃、3分間抽出した緑茶浸出液を300メッシュのナイロン布で濾過後、pH無調整のものとL-アスコルビン酸(L-AsA)および炭酸水素ナトリウムの添加によりpHを調整したものを、200ml容量の接着缶に熱時充填し窒素ガスフロー下で巻縮めた。pH無調整品の一部については冷却後そのまま香気成分の分析と官能評価に供した。残りの緑茶飲料缶詰については121℃、6分間の殺菌を施した後、直ちに冷却し香気成分の分析および官能評価に供した。なお、分析の前にそれぞれの緑茶飲料缶詰のpHを測定した。また、官能評価は円卓法により実施した。

3. 緑茶飲料香気成分の濃縮法

従来、緑茶の揮発性成分の分析には蒸留と溶媒抽出の組み合わせによる濃縮、すなわち減圧連続蒸留抽出法(SDE法)が多く用いられてきた。この方法では蒸留中の加熱による香気成分の劣化が懸念される。そこで、緑茶飲用時とできるだけ近い条件にて香気濃縮物を調製することを目的としてポラパックQカラム濃縮法⁷⁻⁹⁾を採用した。

試作した緑茶飲料缶詰20缶分を東洋濾紙No.1で濾過後、ポラスポリマービーズ(PORAPAK Q, 50~80 mesh)40mlを充填したガラスカラム(2φ×15cm)に流速約10ml/minで通し、揮発性成分を吸着させた。100mlの純水でカラムを洗浄後、抽出溶媒としてエチルエーテル:イソペンタン(6:4)の混合溶媒80mlを用いて香気成分の溶出を行った。溶出液に内部標準として1%シクロヘキサノールを40μl添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、約50μlまで濃縮しGCおよびGC-MS分析に供した。

4. 機器分析および化合物の同定

GC分析には島津ガスクロマトグラフGC-14A(水素炎イオン化検出器)、記録計は島津クロマトパックC-R4A、ヒューズドシリカキャピラリーカラムはDB-WAX(J&W Scientific社製、0.32mm×60m、膜厚:0.25μm)を用いた。カラム温度は50℃、3分間保持後3℃/minで230℃まで昇温した。キャリアーガスにはヘリウムを用い2.6ml/minの流速とした。

香気成分の同定にはガスクロマトグラフ直結質量分析計(GC-MS)を用いた。GCMS-QP1000(島津製作所製)と、データプロセッサーとしてGCMS-PAC200S(島津製作所製)を用い、イオン化電圧70eV、イオン源温度250℃で分析した。カラム、カラム温度およびキャリアーガスなどの条件はGC分析の条件に合わせた。化合物の同定は標準物質を用いて実際の測定と同一条件で作成したデータベース(プライベートデータベース)とのマススペクトルおよびGC保持時間の比較により行った。また、プライベートデータベースにないものは、ライブラリサーチシステムNBSRBASE(島津製作所製)を用いた検索およびThe Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data集によって化合物を推定し、標準物質のマススペクトルおよびGC保持時間と一致することによって同定した。

各成分の定量には、クロマトパックC-R4Aを使用し、内部標準に対する各成分のピーク面積

比をもって表した。

結果及び考察

1. 緑茶飲料缶詰の pH と官能評価

試作した緑茶飲料缶詰の官能試験の結果と pH の測定値を Table 1 に示した。pH は無調整の試料が 5.4 程度で、L-AsA を添加した試料が 5.0 程度であり、炭酸水素ナトリウムを添加した試料が 6.1 程度であった。官能評価の結果、加熱殺菌を行っていない試料は非常に良好なフレーバーを保持していた。一方、加熱殺菌後のいずれの試料についてもフレーバーの劣化が認められ、いわゆるレトルト臭とよばれる加熱不快臭が感じられた。レトルト臭の程度は pH が高い試料ほど強く感じられた。

これらの緑茶飲料缶詰の内容液からポーラスポリマーカラム濃縮法により得られた香氣濃縮物はそれぞれの緑茶飲料の飲用時の匂いを良く再現したものであった。

Table 1. Sensory Evaluation on Trial Canned Green Tea Drinks

Sample	pH	Sensory evaluation
① No additives Before sterilization	5.40	Very good
② No additives After sterilization	5.38	Moderate uncomfortable aroma
③ With an addition of L-AsA After sterilization	5.05	Weak uncomfortable aroma
④ With an addition of NaHCO ₃ After sterilization	6.08	Strong uncomfortable aroma

2. 香氣濃縮物の GC および GC-MS 分析

緑茶飲料缶詰の内容物から得られた香氣濃縮物について GC および GC-MS 分析を行った。

それぞれの試料から得られたガスクロマトグラムを Fig. 1, 2 に示した。また、同定されたピーク成分のリストと、内部標準物質のピーク面積に対する各成分のピーク面積の相対比から求めた香氣成分の量的な比較を Table 2 に示した。

pH 無調整の加熱殺菌前後の試料についての比較から、加熱殺菌により減少した成分としては、5,6-epoxy- β -ionone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone, indole, oxindole および nonanoic acid, benzoic acid, dodecanoic acid, hexadecanoic acid などの酸類があげられる。

これに対して、加熱殺菌により増加した成分としては、benzaldehyde, linalool, 2-hydroxy-6-methyl-benzaldehyde, benzyl alcohol, nerolidol, 4-vinylphenol, 2-azacyclotridecanone などがあげられる。甘い花様の香りを賦与するといわれる linalool については、茶葉中に linalool が配糖体として存在し、抽出されたこの成分が加熱殺菌中に加水分解を受けることにより加熱殺菌後の緑茶飲料において増加する¹⁰⁾と考えられた。芳香族アルコールである benzyl alcohol についても同様に配糖体として緑茶抽出液中に存在したものが加熱殺菌により加水分解

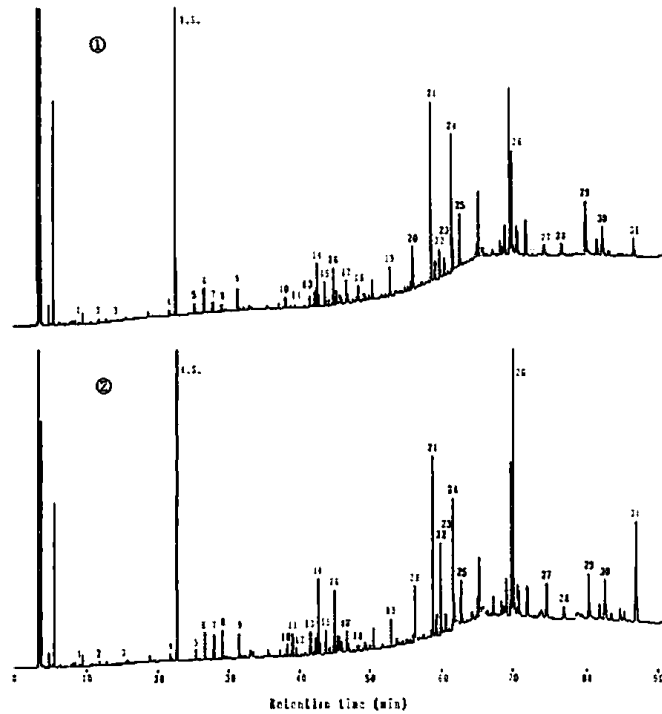


Fig. 1 Gas chromatograms of odor concentrates of canned green tea drinks before ① and after sterilization ②

60m × 0.32mm i. d. column coated with DB-WAX was used. The column temperature was held at 50°C for 3min and programmed to 230°C at 3°C/min. I. S. shows the peak of internal standard.

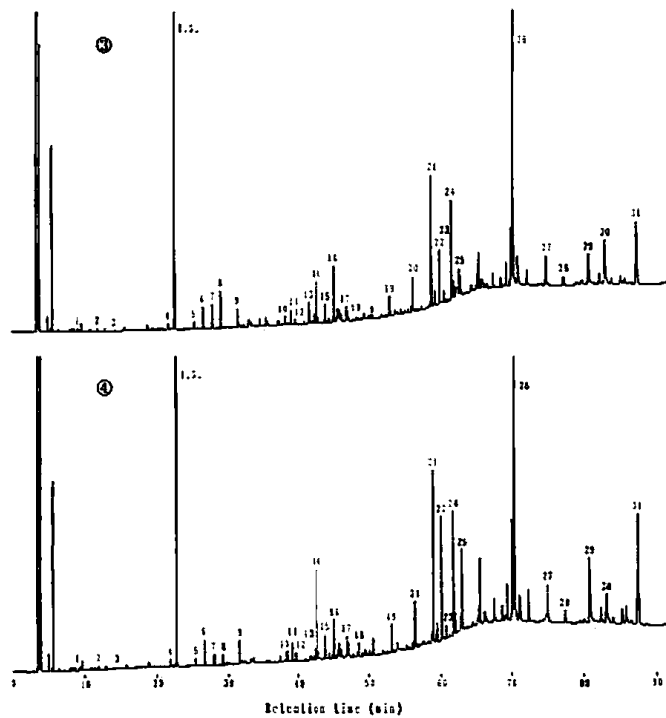


Fig. 2 Gas chromatograms of odor concentrates of canned green tea drinks sterilized at pH 5.05 ③ and 6.08 ④

The gas chromatographic conditions were the same as those described for Fig.1. I. S. shows the peak of internal standard.

Table 2. Comparison of Odor Concentrates of Canned Green Tea Drinks before and after Sterilization at Various pH

Peak ^a No	Compounds	Relative peak area ^b			
		①pH5.40 ^c	②pH5.38 ^d	③pH5.05 ^d	④pH6.08 ^d
1	hexanal	tr	tr	tr	tr
2	1-penten-3-ol	tr	tr	tr	tr
3	(E)-2-hexenal	tr	tr	tr	tr
4	(Z)-3-hexenol	tr	tr	tr	tr
5	linalool oxide (trans-furanoid)	0.026	0.020	0.013	0.015
6	(E,E)-2,4-heptadienal	0.055	0.048	0.055	0.049
7	benzaldehyde	0.025	0.047	0.065	0.023
8	linalool	tr	0.050	0.090	tr
9	cyclohexanone derivative	0.056	0.050	0.053	0.051
10	epoxy linalool	0.027	0.024	0.026	0.023
11	2-hydroxy-6-methyl-benzaldehyde	tr	0.049	0.045	0.042
12	2-(2-butoxyethoxy)ethanol	tr	0.016	0.010	0.019
13	hexanoic acid + geraniol	0.043	0.066	0.106	tr
14	benzyl alcohol	0.110	0.148	0.117	0.186
15	2-phenylethanol	0.081	0.068	0.074	0.069
16	β -ionone + heptanoic acid	0.100	0.128	0.156	0.091
17	5,6-epoxy- β -ionone	0.065	0.045	0.048	0.048
18	nerolidol	0.031	0.047	0.047	0.037
19	nonanoic acid	0.108	0.086	0.070	0.085
20	3-ethyl-4-methyl-1H-pyrrole-2,5-dione	0.128	0.135	0.114	0.116
21	5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone	0.514	0.434	0.433	0.441
22	4-vinylphenol	0.087	0.202	0.165	0.294
23	benzoic acid	0.031	0.019	tr	tr
24	indole	0.393	0.312	0.313	0.319
25	dodecanoic acid	0.163	0.112	0.071	0.292
26	2-azacyclotridecanone	0.455	1.620	1.500	1.837
27	2-methyl-1,2-dihydrocinnoline ^e	0.129	0.176	0.167	0.234
28	oxindole	0.095	0.071	0.066	0.077
29	hexadecanoic acid	0.456	0.234	0.210	0.411
30	4-hydroxybenzaldehyde ^e	0.242	0.258	0.379	0.176
31	4-hydroxyacetophenone ^e	0.138	0.613	0.518	0.716

^a Peak numbers correspond to those in Fig.1, 2.

^b Relative peak area was showed as the ratio of peak area of each compound to that of internal standard (cyclohexanol).

^c Before sterilization.

^d After sterilization.

^e Tentatively identified.

を受け増加したものと考えられる。非常に閾値が低く、花様の甘い匂いを呈する β -ionone と、同じく甘い花様の香りを賦与するといわれる geraniol については、それぞれ heptanoic acid, hexanoic acid と充分に分離されていないので明確なことはいえないが、これらの混合成分が加熱殺菌後増加していること、その他のカルボン酸類は加熱殺菌後いずれも減少していることから、おそらく β -ionone と geraniol も対応する配糖体の加水分解により増加したものと考えられる。湿った木様の匂いを示すといわれる nerolidol とフルーティーな香りを示す benzaldehyde も同様に対応する配糖体が加水分解を受けることにより加熱殺菌後の飲料中に増加すると考えられた。木質香、煙に含まれる匂いを示す¹¹⁾といわれる 4-vinylphenol については、穀類のアルコール発酵工程での蒸煮において p-coumaric acid が脱炭酸し本物質が生成することが示されており¹²⁾、茶葉から抽出された p-coumaric acid が加熱殺菌中に脱炭酸し殺菌後の緑茶飲料中で増加したと考えられた (Fig. 3)。本物質については閾値は不明であるが増加量が多いことより、緑茶飲料香気の加熱劣化に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。衣笠らもレトルト殺菌後の緑茶飲料缶詰において本物質の増加を確認し、レトルト臭の原因物質の一つと推定している^{13, 14)}。

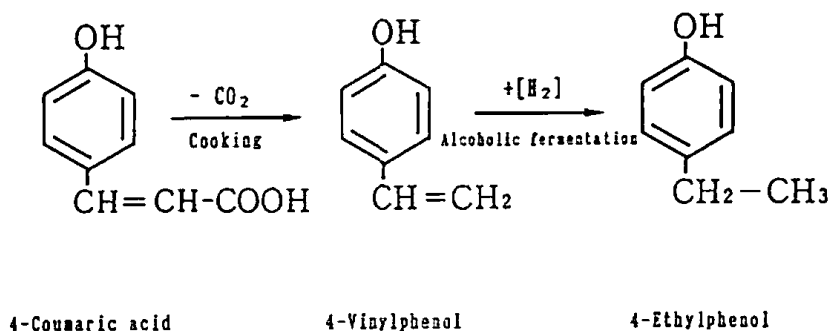


Fig. 3 Transformation of 4-coumaric acid to phenols during the cooking and alcoholic fermentation of grain¹²⁾

加熱殺菌による増加量が最も多く、緑茶香気の加熱劣化の指標となると考えられた成分である 2-azacyclotridecanone については、容器製造に使用されている有機材料に由来する成分であり、ほとんど無味無臭に近く緑茶飲料のフレーバーに及ぼす影響は非常に小さいと考えられた。

L-AsA を添加して pH を 5.05 に調整した緑茶飲料において、加熱殺菌により減少した成分としては、pH 無調整の緑茶飲料において加熱殺菌後減少した成分と同じであった。これらの成分の中で酸類以外の成分については pH 無調整品とほぼ同等の減少率を示したが、酸類については pH 無調整品よりも更に減少率が大きかった。

これに対して、加熱殺菌により増加した成分も pH 無調整品において増加した成分とほぼ同じであったが、異なる点は benzyl alcohol が加熱殺菌前と同レベルであり、4-hydroxybenzaldehyde が新たに増加していたことである。これらの増加した成分の中で緑茶飲料の香気の劣化に大きな影響を及ぼすと推定される 4-vinylphenol の増加率は pH 無調整品のその約 80% 程度に抑制されており (Table 3)、pH を弱酸性側に調整することが緑茶飲料におけるレトルト臭の発生に対して有利に作用することが確認された。

炭酸水素ナトリウムを添加して pH を 6.08 に調整した緑茶飲料において加熱殺菌により減少した成分としては、pH 無調整の緑茶飲料において加熱殺菌後減少した成分とほぼ同じであったが、

Table 3. Contents of 4-vinylphenol in Green Tea Drinks

Sample	pH	Contents of 4-vp※
① Before Sterilization	5.40	1
② After Sterilization	5.38	2.3
③ Added L-Ascorbic acid After Sterilization	5.05	1.9
④ Added NaHCO ₃ After Sterilization	6.08	3.4

※ showed as the ratio of content of 4-vp in each sample to that in sample ①.

pH 無調整品および L-AsA 添加品において加熱殺菌後増加していた hexanoic acid と geraniol との混合成分は痕跡量まで減少していた。

これに対して、加熱殺菌により増加した成分としては、2-hydroxy-6-methyl-benzaldehyde, benzyl alcohol, 4-vinylphenol, 2-azacyclotridecanone などがあげられる。フルーティーな香りや甘い花様の香りを賦与するといわれる benzaldehyde, linalool および nerolidol は pH 無調整品および L-AsA 添加品において加熱殺菌後増加していたが、本試料においては加熱殺菌前とはほぼ同レベルであった。また、pH 無調整品と L-AsA 添加品において加熱殺菌後減少していた dodecanoic acid は大幅に増加していた。

これらの増加した成分の中で緑茶飲料の香気の劣化に大きな影響を及ぼすと推定される 4-vinylphenol の増加率が pH 無調整品のその約1.5倍、L-AsA 添加品のその約1.8倍程度まで上昇しており (Table 3)、官能評価における加熱劣化臭の強さとは正の相関があった。このことより、茶類飲料缶詰の製造において従来から推奨されている炭酸水素ナトリウムの添加により pH を中性領域へ調整することはカテキン類の保持の観点からのみならず⁴⁻⁶⁾、緑茶飲料におけるレトルト臭の発生に対しても好ましくないことが考察された。

要 約

緑茶飲料缶詰における香気成分の保持を目的として、加熱殺菌による香気成分の変化をポラパックQを用いたカラム濃縮法により検討した。さらに、食品の三次機能成分であるカテキン類が安定化される弱酸性領域および従来より茶類飲料缶詰の製造において推奨されている中性領域に調整された緑茶飲料における加熱殺菌に伴う香気成分の挙動を詳細に比較検討した。

加熱による緑茶飲料の香気の劣化は一部の香気成分の加熱分解による減少と、水溶性の前駆物質からの加熱による新たな揮発性成分の生成が緑茶飲料の香気成分のバランスを崩すためであると推定した。p-coumaric acid の脱炭酸反応により生成し、加熱劣化臭の主たる原因物質と推定される 4-vinylphenol の生成量は、緑茶飲料の pH が高いほど多くなることを認め、官能評価における加熱劣化臭の生成程度と一致していた。カテキン類の安定化を目的として弱酸性に調整された緑茶飲料において、加熱劣化臭の生成量が少ないことを明かにした。

文 献

- 1) Linskens, H. F. and Jackson, J. F.: *Analysis of Nonalcoholic Beverages*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p.296 (1988).
- 2) Kobayashi, A., Kubota, K. and Yano, M.: *Bioactive Volatile Compounds from Plants*, ACS Symposium Series 525, American Chemical Society, Washington, DC, p.49 (1993).
- 3) Yamaguchi, K. and Shibamoto, T.: *J. Agric. Food Chem.*, 29, 366 (1981).
- 4) 末松伸一, 久延義弘, 西郷英昭, 松田良子, 原 京子, 小松美博: 日食工誌, 39, 178 (1992).
- 5) 末松伸一, 久延義弘, 西郷英昭, 松田良子, 原 京子, 小松美博: 日食工誌, 40, 181 (1993).
- 6) Komatsu, Y., Suematsu, S., Hisanobu, Y., Saigo, H., Matsuda, R. and Hara, K.: *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57, 907 (1993).
- 7) 下田満哉, 平野好司, 箴島 豊: 分析化学, 36, 792 (1987).
- 8) 重松洋子, 下田満哉, 箴島 豊: 日食工誌, 41, 768 (1994).
- 9) Shimoda, M., Shigematsu, H., Shiratsuchi, H. and Osajima, Y.: *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1621 (1995).
- 10) Fischer, N., Nitz, S. and Drawert, F. Z.: *Lebensm. Unters. Forsch.*, 185, 195 (1987).
- 11) 山西 貞: お茶の科学 (裳華房, 東京), p.39 (1992).
- 12) Steinke, R. D. and Paulson, M. C.: *J. Agric. Food Chem.*, 12, 381 (1964).
- 13) 衣笠 仁, 竹尾忠一: 農化, 63, 29 (1989).
- 14) Kinugasa, H. and Takeo, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 54, 2537 (1990).