

## 茶浸出液の紫外・可視吸収スペクトル分析

上 原 哲

はじめに

茶は世界で広く飲用されており、日本でも異なる栽培方法や製造方法によって作られた様々な茶が利用されている<sup>1)~4)</sup>。ところで、これらの茶の品質を判定するためには、色や香味等に関する官能評価<sup>5) 6)</sup>が行われているが、近年、これを、茶の成分であるカフェイン、カテキン類、全窒素等の定量<sup>7)~18)</sup>、色彩計による葉や浸出液の色彩分析<sup>19)</sup>、蛍光分光光度計による蛍光スペクトル分析<sup>20)</sup>といった理化学的評価法で行おうとする試みがなされてきている。官能評価には専門性が必要とされるため、このような理化学的評価法が、容易に行え、かつ、信頼性のある結果を出せるようになれば、便利な方法として広く利用されるようになり、さらには、各種の茶の、成分研究にも有益であると考えられた。

このような状況において、理化学的評価法の1つである、紫外・可視吸収スペクトル分析法については、紫外から可視部にかけての特定の波長における浸出液の吸光度が、葉の全窒素量や浸出液のカフェイン量とともに、価格に相関していることを日本茶について示した報告<sup>12)</sup>、並びに、紅茶浸出液の可視部の吸収スペクトルに上級茶と並級茶の間で差異が見られるという報告<sup>21)</sup>がある程度であり、紫外・可視部の吸収スペクトルに関する基礎的な知見はまだ不十分であるように思われた。

そこで、今回、専門家の鑑定によって価格を決定

して茶を販売している、高松市内の茶専門店から各種の茶を試料として購入し、その浸出液の紫外及び可視部の吸収スペクトルを測定し、そのピーク及び谷の吸光度、吸光度比、並びに、微分スペクトルを比較したところ、茶種の判別や品質評価の点で新しい知見を得ることができたので、報告する。微分スペクトルは、吸収スペクトルの肩などわずかな変化を高感度に検出することができる分析方法で、吸収スペクトルでのピークは微分スペクトルでは0となり、吸収スペクトルの変曲点は微分スペクトルではピークまたは谷になる<sup>22) 23)</sup>。茶の分野では、煎茶の近赤外スペクトルでの分析例が報告されている<sup>24) 25)</sup>。今回、紫外・可視吸収スペクトルの分析に用いたところ、茶種の判別に有効であることが示された。

実験は、1987年(昭和62年)~1988年(昭和63年)に行われ、試料の茶は、この期間に購入したものである。現在、茶の品種は「やぶきた」が今も主体で、全国の75%を占めており、栽培方法や製造方法にも大きな変化は見られていない<sup>26)</sup>。また、緑茶の国内消費量は、1989年(平成元年)の92,719tが2014年(平成26年)には84,164tと9.2%ほど減少はしているものの、ほぼ横ばいであり、100g当たりの平均価格も、499円から468円へと6.2%ほど低下はしているものの、それほど大きな変化は見られていない<sup>27)</sup>という現状から見ると、ここで得られた結果は、現在報告しても有効であり、また、紫外・可視分光光度計による吸光度比や微分スペクトルの測定といった方法はまだ報告されていないことから、今回これを報告することは意味があるものと考えられた。

平成28年1月5日受理

連絡先 〒769-0201 香川県綾歌郡宇多津町浜一番丁10番地

香川短期大学 生活文化学科

TEL 0877(49)8039 FAX 0877(49)5252

Email uehara@kjc.ac.jp

## 実験方法

### 1. 試料

試料には、高松市内のある茶専門店が販売している7種類の茶（玉露、かぶせ茶、抹茶、雁ヶ音、煎茶、番茶、ほうじ茶）を用いた。これらは、ある製造元が生産した宇治茶で、価格は専門家による官能評価によって決定されたものである。評価は、味を主体に、葉及び浸出液の色、香り等について行われている。

なお、一部の実験で用いた、ほうじ番茶及びティーバッグ入りほうじ茶は、善通寺市内のそれぞれ異なる茶専門店から購入したものである。

### 2. 試験溶液の調製

試験溶液は山崎ら<sup>28)</sup>や市川ら<sup>29)</sup>の方法を参考に、次のように行った。各種の茶2.00gを上皿電子天秤(METTLER社, PJ3000, 最小表示0.01g)で秤り取り、300ml容ビーカー中の茶こし(ステンレス製, 内径5.6cm, 深さ3.4cm)に入れ、これに30℃の恒温槽中で100ml容メスシリンダーに測り取った100℃の熱湯100mlを加え、30℃の恒温槽中で、ビーカーを傾け、茶こし中の茶葉がすべて水に漬かるように保持して2分間(デジタルタイマー使用)置いた後、茶こしを振って液を切り、次いで、さじで一様に攪拌し、その約15mlを減圧濾過用フィルターホルダー(ADVANTEC社, KGS-25)のファンネル(容量22ml, 最大目盛表示15ml)に入れ、孔径0.45 $\mu$ mのメンブレンフィルター(ADVANTEC社, セルロース混合エステルタイプ)で5分間を限度に減圧濾過を行い、得られた濾液を水で適当に希釈し、試験溶液とした。なお、浸出中、茶こしを前後左右に弱くゆらせて茶葉を散らばらせた。抹茶では、粉が粒状になるので、さじで2分間に3回ほどつぶすように掻く操作を行った。

### 3. 測定方法

浸出液の紫外・可視吸収スペクトルの測定には、島津紫外可視分光光度計UV-160を用い、200~800nmの波長範囲で吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルについては、4nm毎の吸光度をプリントアウトさせるとともに、1次の微分ス

ペクトルをとり、原スペクトルと微分スペクトルについて、極大値(ピーク)と極小値(谷)の波長と吸光度をプリントアウトさせ、吸収スペクトル上にピークと谷の位置をマーク(■)で表示させた。

## 結果及び考察

### 1. 茶浸出液の紫外・可視吸収スペクトル

玉露、煎茶及びほうじ茶の吸収スペクトルを代表としてFig.1に示す。400nm以上の波長では吸収がほとんどないので省略した。いずれの茶も248nmに吸光度の谷を、272nmにピークを示した。このようなスペクトルの特徴は茶の成分であるカフェインやカテキン類が示すものに類似していた<sup>9) 30)</sup>。また、325~375nmにかけて、玉露はなめらかな減少を示しているが、煎茶は弱いながらも吸収の肩を示し、ほうじ茶も、煎茶より弱いと同様に肩を示していた。

また、谷の吸光度に対するピークの吸光度の比を煎茶を基準として見てみると、玉露ではピークに比し谷が深いために比は煎茶より大きく、逆に、ほう

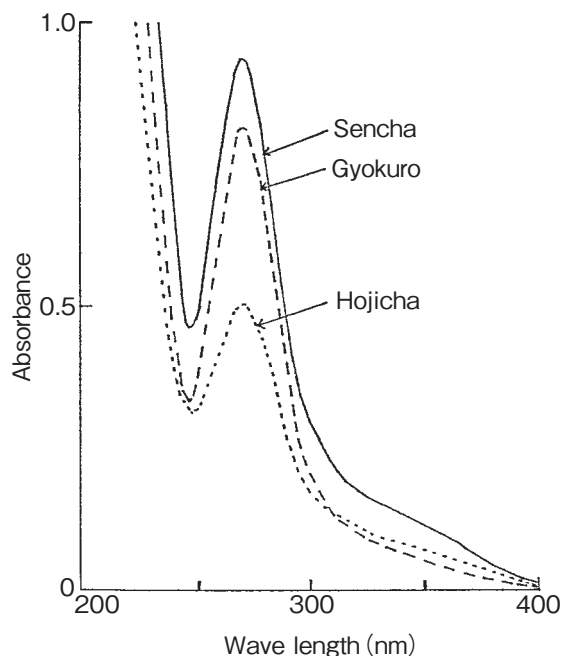


Fig.1. Absorption Spectra of Infusions of Various Teas.

じ茶では、谷が浅いために比は煎茶より小さくなる  
ことが示され、これらの特徴を活用すれば、茶種の  
判別や品質評価が可能であることが示唆された。

そこで、これらの特徴に関する値を各種の茶につ  
いて価格別に調べた結果がFig.2である。ここでは、  
比較のために、試料には、すべて、浸出液の50倍希  
釈液を用いた。ピークの272nmの吸光度については、  
煎茶を基準とすると、番茶とほうじ茶は中級以下の  
煎茶よりもさらに低い値であった。また、玉露は中

級の煎茶に、かぶせ茶は下級の煎茶に相当する値を  
示した。これについては、番茶は硬化した葉や、煎  
茶製造工程での粗大部分を集めたものであり、ほう  
じ茶は、煎茶や番茶の仕上げ時に生じた大葉、莖、  
粉などを集めて強火で焙ったものである<sup>4)</sup>ので、こ  
れらの葉では、カフェインやカテキン類の含量が低  
くなっており、一方、玉露やかぶせ茶では、一定期  
間日光を遮って栽培するために、カテキン類の生産  
が抑えられ<sup>4) 31) ~34)</sup>た結果と考えられた。また、煎

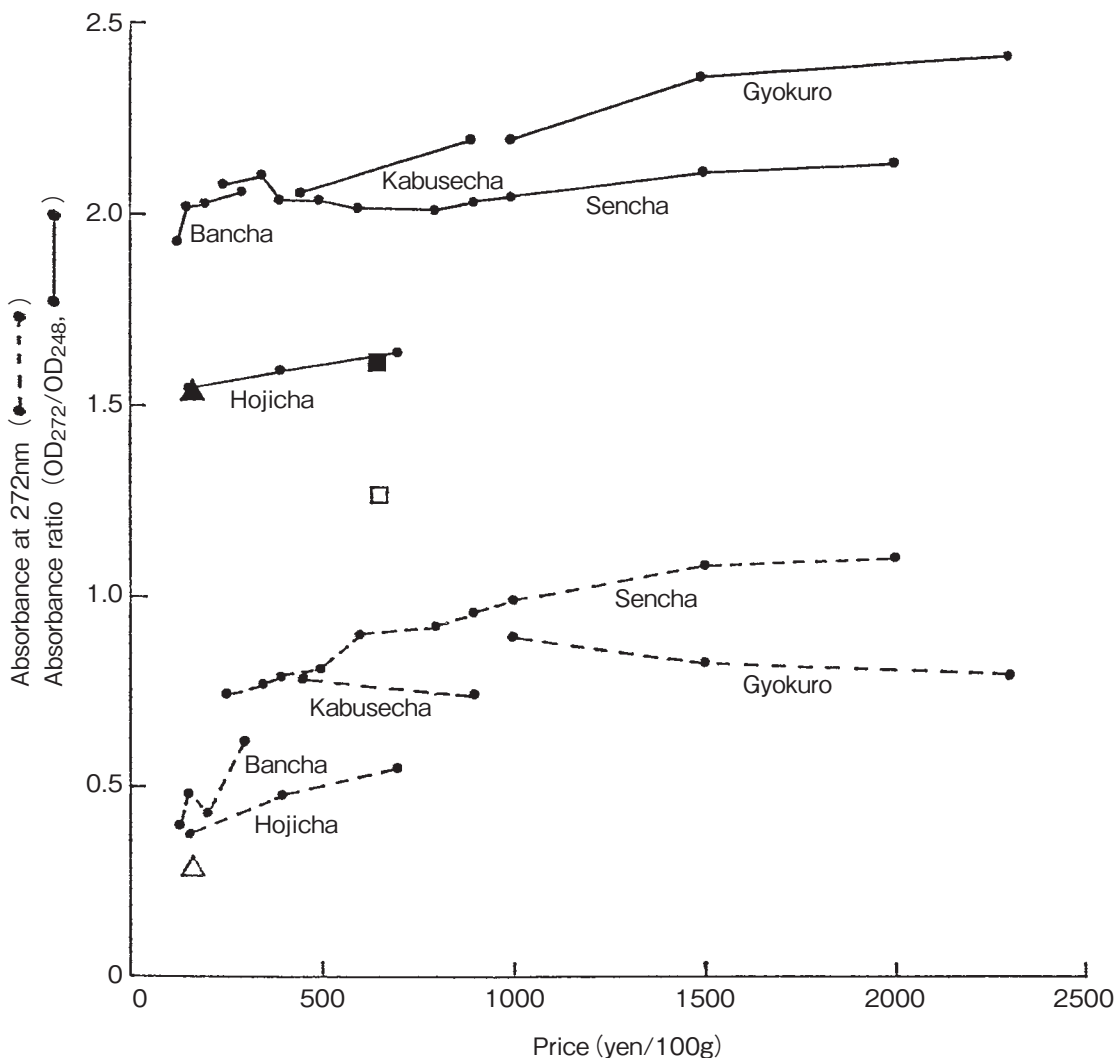


Fig.2. Changes in Absorbance and Absorbance Ratio of Infusions of Various Teas with Price.

Hojibancha:  $\triangle$  : OD<sub>272</sub>,  $\blacktriangle$  : OD<sub>272</sub>/OD<sub>248</sub>  
Hojicha (packed in a tea bag) :  $\square$  : OD<sub>272</sub>,  $\blacksquare$  : OD<sub>272</sub>/OD<sub>248</sub>

茶、番茶、ほうじ茶では、価格の高いものほど272nmの吸光度は上昇するが、玉露とかぶせ茶では逆に若干減少することが示された。これは、上級茶ほど摘採期が早く、摘採部分も葉位の高いものが使用されており<sup>4)</sup>、このような結果が上記の成分含量の傾向に反映されたものと考えられた。

一方、吸光度比(248nmの谷の吸光度に対する272nmのピークの吸光度比)は、100g当たり600円以下の煎茶を除くと、すべての茶で、価格の上昇につれて増加した。なかでも、玉露とかぶせ茶では、他の茶と比べて大きい値になっている。これらの茶に共通するのは、栽培方法に遮光を取り入れていることであり、遮光によりカフェインやカテキン類などの含量や組成に違いが生じていることが示唆された。

なお、試みに、製造元の異なる、100g当たり165円相当のほうじ番茶と650円相当のティーバッグ入りほうじ茶の2種について同様の実験を行ったところ、272nmの吸光度は、ほうじ番茶では0.28となり、一般のほうじ茶の基準値より少し低いものとなり、ティーバッグ入りほうじ茶では、1.26と、基準のほうじ茶の結果よりかなり高い値となった。これは、ほうじ番茶が外見上、枝が多目のものであったため低くなったと思われ、一方、ティーバッグ入りほうじ茶は、細かい破片状及び粉末状のものであったために、成分の溶出量が多くなり、高い値になったと考えられた。この結果、外観の状態が特殊なものの場合には、272nmの吸光度からは茶種の判別が難しいことが示されたが、一方、吸光度比で見ると、2つのほうじ茶の値とも、一般のほうじ茶の基準値に一致することが示されており、これら2種の茶がほうじ茶に属することや、どのくらいの価格のものであるかを判定できることが示された。

また、100g当たり600円以下の煎茶においては、吸光度比の方で傾向が一致していなかったが、272nmの吸光度の方では価格に比例することが示されており、これら、272nmの吸光度と吸光度比、両方の値を調べると、少なくともいずれかの結果から、各種の茶の種類のほか、大体の品質評価を行うことができることが示された。また、ほぼすべての茶で、価格と、吸光度あるいは吸光度比が一貫して比例していたことは、製造元の価格決定が、官能評

価により正確に行われていたことを示していた。今回の方法をいろいろな製造元の茶や世界の様々な茶に適用すれば、今まで見過ごされていた有用な知見を見いだせる可能性が示唆された。

なお、実験毎のばらつきについて調べるために、4～8回の実験を行ったところ、272nmにおける吸光度は、番茶で $\pm 11\%$ と大きいばらつきを示したが、他の茶種では $\pm 5\%$ の範囲であった。特に、後に示す抹茶は、 $\pm 1.5\%$ の範囲と最も小さく、非常に再現性のある茶種であった。これは、粉末であるために成分の溶出が効率的に行われたためと考えられた。一方、吸光度比の方は、さらに小さく、いずれの茶も $\pm 0.5\sim 1\%$ の範囲であった。このことから、今回の実験方法は、かなり再現性のある有効な茶の品質評価法であると考えられた。

## 2. 雁ヶ音の種類の判別

雁ヶ音は茎の部分为主体に、茎と葉を集めたもので、棒茶あるいは茎茶ともいわれ<sup>35)</sup>、原料となる茶葉の品質により、いくつかの種類に分けられている<sup>36)</sup>。今回調べた茶は、包装袋のラベル表示から、100g当たり500円以下のものは煎茶系、900円以上のものは玉露系であった。実際に調べた結果をFig.3に示す。価格の上昇につれて272nmの吸光度は増加していったが、500円から900円を境に減少に転じた。全価格帯における吸光度の値の範囲は0.68～0.92であり、Fig.2の結果と照らし合わせると、これは、煎茶、かぶせ茶、玉露の吸光度帯に相当していた。一方、吸光度比は、500円以下のものではほぼ一定の2.01～2.02であったが、900円以上のものからは2.15～2.34に増加した。Fig.2の結果と照らし合わせると、2.01～2.02付近を示すものとしては、番茶、煎茶が相当し、2.15～2.34付近を示すものとしては、上級の煎茶、かぶせ茶、玉露が相当していた。この内、上級の煎茶は、272nmの吸光度が1.10付近であり、雁ヶ音の全価格帯における0.68～0.92をはずれているので、雁ヶ音には使われていないと考えられた。以上の結果を総合すると、500円以下のものは煎茶由来、900円以上のものはかぶせ茶由来か、玉露由来であることがわかった。また、かぶせ茶は別名、熱湯玉露とも呼ばれ、玉露よりは短い、一定期間遮光栽培を行う茶であるので、玉露系

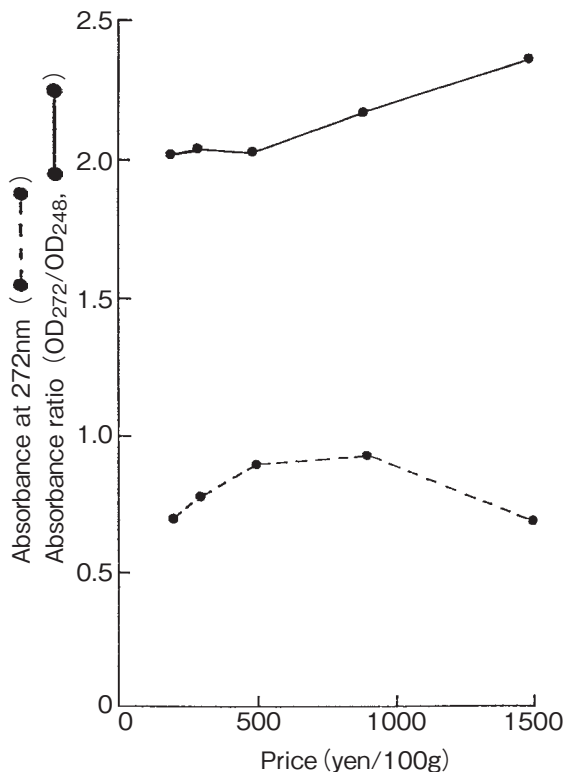


Fig.3. Changes in Absorbance and Absorbance Ratio of Infusion of Karigane with Price.

といえるので、900円以上のものはラベルの表示通り玉露系であることが確かめられた。一方、500円以下のものは、ラベル表示では、煎茶系とされているが、これについても、今回の方法で判別することができた。

次に、雁ヶ音が煎茶由来のものか、かぶせ茶由来のものか、玉露由来のものかを微分スペクトルで判別できるかどうかを検討した。100g当たり500円の煎茶雁ヶ音と100g当たり900円の玉露雁ヶ音の微分スペクトルをFig.4に示す。大きな谷(260nm)と大きなピーク(286nm)の波長についてはいずれも同じ値を示したが、煎茶雁ヶ音の方には元の吸収スペクトルの356~372nmにかけて弱い吸収を持つ成分に由来するものと思われる小さな谷(356nm)と小さなピーク(372nm)が各1個検出された。これに対し、玉露雁ヶ音では、谷もピークも検出されず、玉露雁ヶ音には、356~372nmに吸収を持つ成分はほとんど含まれていないことが示された。この

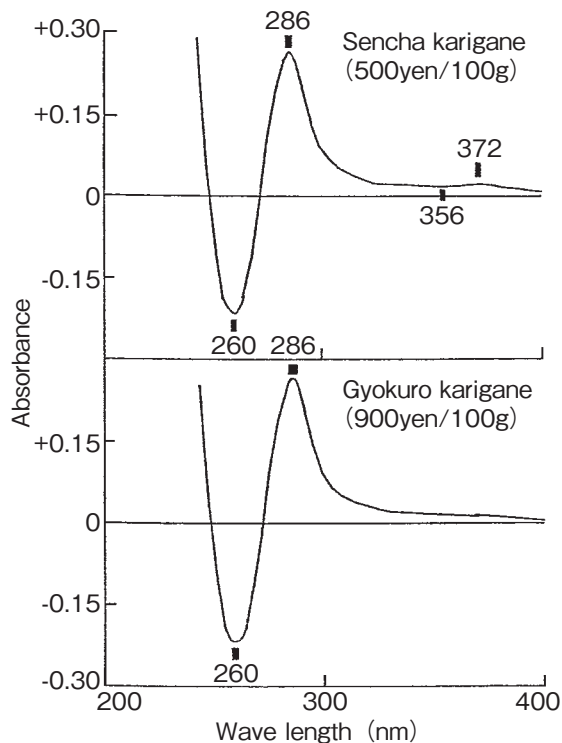


Fig.4. Differential Spectra of Infusion of Karigane.

■ : site of peak and valley

煎茶雁ヶ音と玉露雁ヶ音の微分スペクトルのパターンは、それぞれ、煎茶と玉露のものにほぼ一致するものであったことから、500円以下の雁ヶ音が煎茶由来のものである可能性を確認できるとともに、900円以上のものは玉露系でも、かぶせ茶由来のものではなく、玉露由来のものであることを明らかにできた。

### 3. 抹茶の判別

玉露と同様に遮光をして栽培したてん茶を粉末にして作られる抹茶について吸収スペクトルを調べた結果をFig.5に示す。272nmの吸光度は、100g当たり3250円以上のものについては価格の上昇につれて少しずつ増加したが、価格の変化の割には吸光度の変化は小さいことが示された。抹茶は栽培時に遮光を長期間行うものであるので玉露に近い0.80~0.90の値が出るものと考えられたが、これよりも高い1.15~1.21であり、煎茶と比べてみても少し高い範



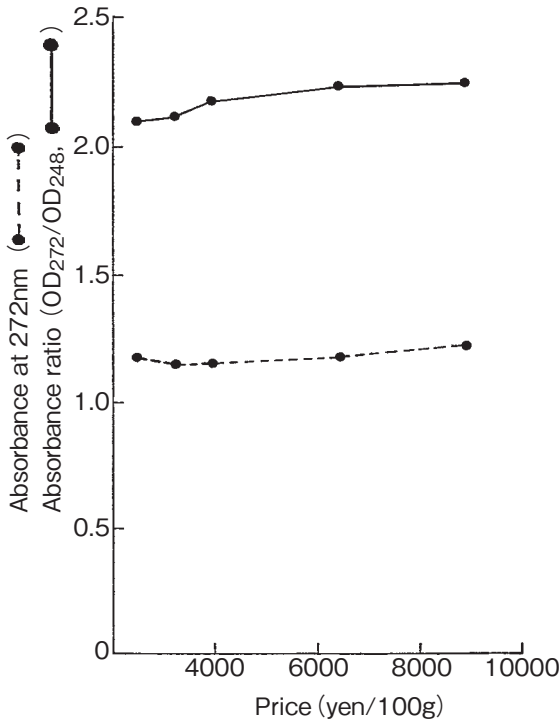


Fig.5. Changes in Absorbance and Absorbance Ratio of Infusion of Matcha with Price.

囲のものであった。これについては、抹茶が粉末状であるために、成分の溶出量が多くなったものと考えられた。

一方、吸光度比の値は、価格の上昇につれて一貫して増加した。値は2.10~2.25の範囲にあり、これは上級のかぶせ茶、上級の煎茶、下級の玉露に相当するものであった。先に述べたように、吸光度比の値の再現性は非常に高いことから、この結果に当てはめれば、価格の推定が可能と考えられた。なお、価格の差の大きさに比較して、272nmの吸光度や吸光度比の値の差は小さいことから、官能評価では、旨味成分のテアニンや遊離アミノ酸などの含有量の違い<sup>7)</sup>の方がより大きく影響した可能性も考えられた。

次に、茶種の判別のために微分スペクトルを調べたので、その結果をFig.6に示す。大きな谷と大きなピークの波長については他の茶と同じ値を示したが、334nmに小さな谷、352nmに小さなピークがあることから、吸収スペクトルの334~352nmにかけ

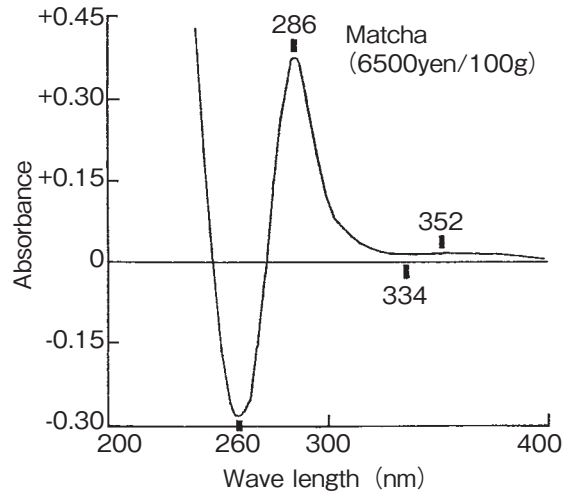


Fig.6. Differential Spectrum of Infusion of Matcha. ■ : site of peak and valley

て弱い吸収を持つ成分があることが示された。この小さな方の谷とピークの波長は、煎茶や番茶など、玉露以外の茶が示すもの (Fig.4) より小さい値であることから、量的には少ないものの、煎茶や番茶などとは異なる成分を抹茶が含有していることが示唆された。同じ遮光栽培でも、玉露では収穫前の20日間前後を、最初の70%前後から始まり、摘み取り時は90%以上遮光する<sup>33)</sup>が、抹茶の原料となるてん茶はほぼ同じか長めの期間、最初は40%、次は60%と遮り、摘み取り時は90%まで遮光する<sup>37)</sup>といわれており、この遮光条件のわずかな違いが少量成分の含有に影響している可能性も示唆された。また、この特異性から、この小さな谷とピークの有無を見ることにより、抹茶とそれ以外の茶を判別できることが示された。

### 要約

玉露、かぶせ茶、抹茶、雁ヶ音、煎茶、番茶、ほうじ茶について、その浸出液の紫外及び可視部の吸収スペクトルを調べた結果、272nmのピークの吸光度や248nmの谷の吸光度に対する272nmのピークの吸光度比、並びに、微分スペクトルの測定によって、茶種の判別や品質評価を、容易に行えることが示された。

## 文献

- 1) 松下 智, 世界の茶, 食の科学, 117, 45-53 (1987).
- 2) 勝尾 清, 茶の文化史, 食の科学, 117, 14-28 (1987).
- 3) 岩浅 潔, 日本茶の種類と系統, 食の科学, 117, 21-28 (1987).
- 4) 河津園子, 北野美由紀, 上田孝恵, 緑茶に関する研究(第1報), 緑茶の来歴, 品種, 種類および成分について, 大谷女子短期大学紀要, 34, 3-26 (1991).
- 5) 食品鑑別・検査法研究会, 茶の鑑別・検査, 試験, 「改訂 食品鑑別・検査法ハンドブック」(建帛社, 東京), pp.764-777 (1986).
- 6) 中川致之, 阿南豊正, 岩浅 潔, 夏茶と春茶の香味特性と化学成分の相違, 茶業技術研究, 53, 74-81 (1977).
- 7) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正, 抹茶の化学成分, 茶業研究報告, 60, 79-81 (1984).
- 8) 大森 薫, 化学成分による煎茶と玉露の判別, 茶業研究報告, 58, 28-35 (1983).
- 9) 中川致之, 茶の品質とカテキンに関する研究, 茶業試験場研究報告, 6, 65-166 (1970).
- 10) 桑野和民, 谷丸恵美子, 酒巻千波, 津久井重紀夫, 三田村敏男, 市販緑茶の価格と化学成分の相関, 家政誌, 35, 652-655 (1984).
- 11) 池ヶ谷賢次郎, 高柳博次, 阿南豊正, 抹茶, 玉露および煎茶のトコフェロール含量, 日本食品工業学会誌, 31, 459-461 (1984).
- 12) 林 剛, 橋本 実, 小山 宏, 松久次雄, 茶の化学的品質管理への多変量解析の応用, 名城大農学報, 20, 25-46 (1984).
- 13) 寺田志保子, 前田有美恵, 増井俊夫, 鈴木裕介, 伊奈和夫, 各種茶(緑茶, 半発酵茶, 紅茶)浸出液およびティードリンクス中のカフェイン, カテキン組成, 日本食品工業学会誌, 34, 20-27 (1987).
- 14) 松井千津子, 霊園妙子, 吉村美紀子, 梶田武俊, 山本喜男, 煎茶の品質と市販価格との関係, 家政学研究, 21, 1-5 (1974).
- 15) 中川致之, 天野いね, 窒素分析による煎茶の品質評価, 日本食品工業学会誌, 21, 57-63 (1974).
- 16) 中川致之, 古谷弘三, 茶葉中のアミノ酸, タンニン, 全窒素含量の品種間差異, 茶業技術研究, 48, 84-95 (1975).
- 17) 前田 茂, 中川致之, 各種緑茶の総合的理化学分析, 茶業研究報告, 45, 85-92 (1977).
- 18) 林 剛, 松久次雄, 日本緑茶の品質要素としての色の評価, 名城大農学報, 21, 27-32 (1985).
- 19) 久保田悦郎, 原 利男, 中川致之, 茶の色の測定と品質評価への応用, 日本食品工業学会誌, 22, 222-227 (1975).
- 20) 山崎勝子, 村上哲生, 岡田直己, 寺井久慈, 宮瀬敏男, 佐野満昭, プール茶の蛍光特性, 日本食品科学工学会誌, 60, 87-95 (2013).
- 21) 竹尾忠一, 大沢キミコ, 紅茶に含まれる水溶性色素類の分離, 日本食品工業学会誌, 19, 406-409 (1972).
- 22) 角田欣一, 微分測光法, 「高純度化技術大系第1巻 分析技術」, 保母敏行監修, (フジ・テクノシステム, 東京) pp.408-409 (1996).
- 23) 北村桂介, 紫外・可視微分分光法及び核磁気共鳴法による分光分析学的薬学研究, *Yakugaku Zasshi*, 127, 1621-1642 (2007).
- 24) 後藤 正, 魚住 純, 鈴木忠直, 近赤外分光法による煎茶の全窒素迅速定量分析, 静岡茶試研報, 12, 61-68 (1986).
- 25) 後藤 正, 魚住 純, 鈴木忠直, 近赤外分光法による煎茶の遊離アミノ酸迅速定量分析, 静岡茶試研報, 12, 69-72 (1986).
- 26) 農林水産省, 茶をめぐる情勢(平成27年1月), <http://www.maff.go.jp/j/seisan/tokusan/cha/pdf/meguji.pdf> (2015.9.8).
- 27) 全国茶生産団体連合会・全国茶主産府県農協連連絡協議会, 茶の生産と流通, <http://www.zennoh.or.jp/bu/nousan/tea/seisan01b.htm> (2015.9.8).
- 28) 山崎清子, 島田キミエ, 飲み物の調理, 「調理と理論」, (同文書院, 東京), pp.408-410 (1982).
- 29) 市川浩美, 阿南豊正, 高柳博次, 池ヶ谷賢次郎, 茶の入れ方と化学成分の溶出量との関係, 茶業研究報告, 55, 43-50 (1982).
- 30) Ishler, N. H., Finucane, T. P., and Borker, E., Rapid spectrophotometric determination of

caffeine. *Anal. Chem.*, 20, 1162-1166 (1948).

- 31) <https://ja.wikipedia.org/wiki/玉露> (2015.9.8).
- 32) <https://ja.wikipedia.org/wiki/かぶせ茶> (2015.10.1).
- 33) <http://www.ujien.jp/lecture/kind/gyokuro-sencha> (2015.9.8).
- 34) <http://health.merrymall.net/cr70-01.html> (2015.10.1).
- 35) <http://hojotea.com/item/g16.htm> (2015.9.8).
- 36) 吉野梅夫, 茎茶の成分と性質について, 東京家政大学研究紀要, 22, 153-156 (1983).
- 37) <http://www.sharp.co.jp/ocha/ochahakase/lesson4.html> (2015.10.1).

### Summary

As a result of the investigation of the ultraviolet and visible absorption spectra of infusions from Gyokuro, Kabusecha, Matcha, Karigane, Sencha, Bancha, and Hojicha, it was shown that the discrimination of the kinds of teas and the valuation of their quality could be easily done by measuring the absorbance of the peak at 272nm and the ratio of the absorbance of the peak at 272nm to the one of the valley at 248nm, as well as the differential spectrum.