

固相マイクロ抽出(SPME)法による茶の加熱香気成分の分析法

誌名	茶業研究報告 = Tea research journal
ISSN	03666190
著者名	樋口,雅彦 佐藤,昭一 濱崎,正樹 眞正,清司 堀田,博
発行元	日本茶業技術協会
巻/号	98号
掲載ページ	p. 33-42
発行年月	2004年12月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



固相マイクロ抽出 (SPME) 法による 茶の加熱香気成分の分析法

鹿児島県茶業試験場*

樋口雅彦・佐藤昭一・濱崎正樹・真正清司

独立行政法人 食品総合研究所**

堀田 博

(平成17年2月4日受理)

Analyzing the Heated Aroma Compounds of Tea by SPME (Solid Phase Microextraction) Method with GC Using FTD

Masahiko Higuti, Shouichi Sato, Masaki Hamasaki and Seiji Shinsho
Kagoshima Tea Experiment Station
Hiroshi Horita
National Food Research Institute
National Agriculture and Bio-oriented Research Organization

Summary

DVB/carboxen/PDMS fiber was the best for analyzing the heated aroma compounds of tea by the SPME (Solid Phase Microextraction) method with GC using a flame thermionic detector (FTD) and was better to take out the extract in the percolated liquid of the head space than in dried conditions.

In order to get enough peak area under the conditions for both strong and weak fired tea for the SPME method, twenty minutes of extraction time was needed.

Compared with the column adsorption method, the SPME method was faster, and more convenient after the process of preparation through analyzation. To analyze the nitrogenous compounds which make up the heated aroma compounds, the SPME method gave enough peak area and the peak area ratio calculated from the internal standard showed a sufficient number of peaks for analyzing the data with accuracy. Therefore, the SPME method was the most suitable method of evaluating fire temperature when analyzing aroma compounds.

Furthermore, the SPME method was efficient for analyzing the aroma compounds by using a flame ionization detector (FID).

Key words: DVB/carboxen/PDMS fiber, SPME method, heated aroma compounds of tea, a flame thermionic detector

* 〒897-0303 鹿児島県川辺郡知覧町永里3964番地

** 〒305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-12

1 緒 言

茶の香氣成分を分析する際、連続蒸留・エーテル抽出法¹⁾、減圧蒸留・エーテル抽出法^{2~4)}、Tenax 等の吸着剤によりヘッドスペースガスを捕集し、GC に導入する手法(ヘッドスペース法と略す)^{5,6)}及び Porapak Q に吸着させるカラム濃縮法(カラム濃縮法と略す)^{7~9)}が用いられてきた。しかし、連続蒸留・エーテル抽出法及び減圧蒸留・エーテル抽出法は、溶媒として多量のジエチルエーテルを使用し、抽出・濃縮操作に2日を要する。また、ヘッドスペース法は、高価な装置を必要とし、市販のガスクロマトグラフを一部改造する必要がある。カラム濃縮法は茶抽出液中の香氣成分分析には非常に有効であるが、連続蒸留・エーテル抽出法、減圧蒸留・エーテル抽出法と同様に有機溶媒を使用することから、抽出溶媒の濃縮中に低沸点成分が飛散する欠点及び溶媒の大きなピークにより低沸点成分が検出されにくい欠点がある。

近年、簡易・迅速な試料の抽出、濃縮、クロマトグラフ導入手法として、SPME (Solid phase microextraction) ファイバー(液相がコーティングされた石英製のもの)を用いた固相マイクロ抽出法が実用化されつつある。この方法は SPME ファイバーをサンプルのヘッドスペース部分またはサンプルに直接接触させることによって、目的成分を吸着し抽出するものである。SPME 抽出法を適用した分析例としては、ヘリオトロープ¹⁰⁾等の香氣成分分析の報告がある。茶では木下らにより、香氣成分として Dimethylsulfide, 1-Hexanol, Benzaldehyde, β -Ionone 等の成分が確認されている¹¹⁾が、茶における SPME 抽出法による分析法の詳細は確立されていない。

一方、鹿児島県茶業試験場では、素質(粒度)別火入れ程度の確立を図るため火入れ程度の客観的評価法を検討しており、その一つとして、火入れ程度毎の加熱香氣成分(含窒素化合物)と官能審査の関係を熱イオン化検出器 (FTD) により検出し解析している。これまで、加熱香氣成分の抽出法として原ら³⁾の

減圧蒸留・エーテル抽出法、川上ら¹²⁾の茶浸出液を有機溶媒で抽出する方法(浸出液抽出法と略す)、下田ら⁷⁾の手法に従い筆者ら¹³⁾が行っているカラム濃縮法があるが、簡易・迅速な固相マイクロ抽出法による加熱香氣成分の分析法については、分析法の詳細は確立されていない。そこで、固相マイクロ抽出法による加熱香氣成分の分析法について次の試験を行った。

はじめに茶の加熱香氣成分を最も良好に抽出するファイバーの検索を行った。次に、固相マイクロ抽出法は現時点でピーク面積が若干小さく、実用化という面では試料の調製法に改良の余地が残されていたので、調製法の中でも、抽出時間について重点的に検討した。更に、固相マイクロ抽出法とカラム濃縮法と比較検討及び分析精度の検定を行った。

以上の GC 分析は、FTD により行った。

また、固相マイクロ抽出法の実用化に向けて、香氣成分分析で一般によく使用されている水素炎イオン化検出器 (FID) についても分析可能か検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試験構成及び試料の調製

(1) SPME ファイバーの検索

鹿児島県茶業試験場2001年産の二番茶(‘やぶきた’より製造した)荒茶を恒温通風乾燥機で120°C-40分間火入れたものを試料とした。

試験には SUPELCO 社製の SPME ファイバーである①ジビニルベンゼン(DVB)/carboxen/ポリジメチルシロキサン(PDMS)(ファイバーの膜厚:50/30 μ m, 結合タイプ:高架橋型)、②PDMS/DVB(65 μ m, 部分架橋型)、③ポリアクリレート(85 μ m, 部分架橋型)の3種類を用い検討した。

試料の調製は三角フラスコに茶葉10g, 30% NaCl 0.5mLと内部標準として2-Acetylpyridine(100ppm, 0.5mL)を加え、約80°Cの蒸留水100mLを入れシリコンキャップをかぶせて密栓し、5分間ヘッドスペースを平衡化させた後、湯せんで80°Cに加熱しながら SPME

ファイバーを差込み、ヘッドスペース中に30分間吸着部を露出して、香気成分を吸着させた。

また、DVB/carboxen/PDMSファイバーを用い、試料の調製で約80°Cの蒸留水を注入しない乾燥状態による吸着についても検討した。

(2) 固相マイクロ抽出法の抽出時間の検討

鹿児島県茶業試験場標準製造法[†]で製造された荒茶(当時2003年産の一番茶, ‘やぶきた’)を、鹿児島県茶業試験場標準再製法[†]

(ミニ総合仕上げ機)により分級した茶葉を所定の条件で火入れし供試試料とした。火入れ方法は、予備乾燥を棚式透気乾燥機で70°C-30分間行い、本火入れは回転ドラム式火入れ機(横山式15K型)を用い投入量は10kgとした。火入れ設定条件はドラム内壁面温度を142°Cに設定し、火入れ程度が弱、強の2段階になるように火入れ途中にサンプリングした。火入れ程度弱は火入れ時間25分、茶温116°C、火入れ程度強は火入れ時間40分、茶温118°Cである。この2種の試料について、ファイバーへの吸着時間を10分、20分、30分の3水準設け検討した。試験に用いたファイバーはDVB/carboxen/PDMSファイバーとした。

また、試料の調製については、ファイバーへの吸着量及び内部標準とのピーク面積比のバランス等を考慮して、一部改良を行い、三角フラスコに茶葉20g、30%NaCl 0.5mL、内部標準として2-Acetylpyridine (50ppm, 0.3mL)及び約80°Cの蒸留水200mlを入れ試験2.1の(1)と同様に調製を行った。

(3) 固相マイクロ抽出法とカラム濃縮法との比較検討及び分析の再現性

試験2.1の(2)で供試した火入れ程度の弱、強についてカラム濃縮法と比較検討した。なお、固相マイクロ抽出法はそれぞれ3反復行い再現性を調査した。

試験に用いたファイバーはDVB/carboxen/PDMSファイバーで、抽出時間は20分とした。

カラム濃縮法の試料の調製は、茶葉20gに内部標準として2-Acetylpyridine (50ppm, 0.3mL)を入れ、約80°Cの蒸留水300mLを注ぎ3分間浸出後、浸出液を吸引濾過した。濾

液は分液ロートにとり、PorapakQの5g入ったアーリンシ管に流し香気成分の吸着を行った。次に、ジエチルエーテル：イソペンタン=1：1混合液にて吸着した香気成分の捕集を行った。香気成分を含んだ溶媒は一晩無水硫酸ナトリウムで脱水後、約200 μ Lに濃縮し、香気濃縮物とした。

(4) FIDによる香気成分の分析

鹿児島県茶業試験場標準製造法で製造された荒茶(鹿児島県茶業試験場2004年産一番茶‘やぶきた’)を試料とした。試料の調製は試験2.1の(2)と同様で、内部標準に1%シクロヘキサノール50 μ Lを用い抽出を行い、FIDで香気成分の分析を行った。

試験に用いたファイバーはDVB/carboxen/PDMSファイバーで、抽出時間は20分とした。

2.2 GC分析条件

ガスクロマトグラフはGC-14A(島津製作所)、検出器は試験2.1の(1)、(2)、(3)では含窒素化合物に対して特異的に感度が高い熱イオン化検出器(FTD)を使用した。

但し、試験2.1(1)のファイバーの検索にはFTD付きのGC-17A(島津製作所)を用いた。

カラムはキャピラリーカラム(TC-WAX 0.25 \times 60m)を使用し、70°Cに5分間保持後、220°Cまで2°C/分で昇温した。また、試験2.1(4)のFIDによる香気成分の分析は同カラムで、50°Cに5分間保持後、220°Cまで2°C/分で昇温した。

定量はクロマトパック(CR-5A 島津製作所)で行った。

2.3 香気成分の同定

香気成分の同定は、標品[東京化成(株)]との保持時間及びマススペクトルの一致、また標品のないものについては図書等に記載したマススペクトルとの一致(The wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data vol.1 著 McIlafferty, F. W)により行った。また、GC-MSはGC-MS-QP 5000 Ver2(島津製作所)を用いた。

† 平成15年度加工に関する試験成績書：鹿児島県茶業試験場

3 試験結果及び考察

3.1 SPME ファイバーの検索

3種類のSPMEファイバーにより吸着され検出された加熱香氣成分は、2-Methylpyrazine, 2,5-Dimethylpyrazine, 2,6-Dimethylpyrazine, 2-Ethylpyrazine+2,3-Dimethylpyrazine, 2-Ethyl-6-methylpyrazine, 2-Ethyl-5-methylpyrazine, 2-Ethyl-3-methylpyrazine+Trimethylpyrazineのピラジン類, 1-Ethylpyrrole, 1-Ethylpyrrole-2-aldehyde, 1-Ethyl-2-acetylpyrrole, 1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde, 2-Formylpyrroleのピロール類, その他 Unknown成分であった。

これらの成分についてSPMEファイバー別の検出結果を表1に示す。検出されるピーク数はDVB/carboxen/PDMSファイバーが多く、ピーク面積も大きかった。次いで、ピーク数はPDMS/DVBファイバーが多かったのに対し、ポリアクリレートファイバーはピラ

ジン類の検出は認められず、ピークの数も少ない上に、ピーク面積も小さかった。このことから、茶の加熱香氣成分の分析には、3種類のファイバーのなかで保持力が大きいDVB/carboxen/PDMSファイバーが適するものと思われた。

また、DVB/carboxen/PDMSファイバーを用い、試料の調製で湯を注入しない乾燥状態による吸着を検討した結果、ピラジン類のピークは同等に大きかったが、ピロール類のピークは小さく、浸出した方が抽出法として良好であると思われた。

3.2 固相マイクロ抽出法の抽出時間の検討

固相マイクロ抽出法の抽出時間の違いによる加熱香氣成分のピーク面積は、抽出時間が長いほど大きい傾向があった。火入れ程度強では、抽出時間が10分の場合でもピーク面積は大きく、分析可能と思われた。しかし、火入れ程度弱の10分の場合では、ピーク面積が2-Methylpyrazine, 2,6-Dimethylpyrazine,

表1 SPMEファイバー別のピーク面積

単位： $\mu V \cdot sec$

ピークNo	香氣成分	DVB/carboxen/PDMS	PDMS/DVB	ポリアクリレート	DVB/carboxen/PDMS(Dry)
1	1-Ethylpyrrole	17892	8468	1087	8974
2	2-Methylpyrazine	2269	tr.	N.D.	1869
3	2,5-Dimethylpyrazine	1998	tr.	N.D.	6474
4	2,6-Dimethylpyrazine	tr.	tr.	N.D.	1670
5	2-Ethylpyrazine	1860	tr.	N.D.	1917
	2,3-Dimethylpyrazine				
6	2-Ethyl-6-methylpyrazine	tr.	tr.	N.D.	tr.
7	2-Ethyl-5-methylpyrazine	1804	tr.	N.D.	78683
8	Unknown	tr.	tr.	N.D.	tr.
9	2-Ethyl-3-methylpyrazine	tr.	tr.	N.D.	tr.
	Trimethylpyrazine				
10	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	61748	32957	3606	14102
11	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	6808	4513	N.D.	2383
12	1-Ethyl-5-methylpyrrol-2-aldehyde	10437	7899	1028	1399
13	2-Formylpyrrole	4824	3627	1605	4803
内 標	2-Acetylpyridine	62888	57594	4517	

注) tr. : ピークは存在するがクロマトパックで計算される最小面積以下。

N.D. : ピークは検出されなかった。

DVB/carboxen/PDMS(Dry)は、乾燥状態のため内標は入れなかった。

表2 固相マイクロ抽出法の抽出時間別のピーク面積 (火入れ程度弱)

単位: $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$

ピークNo	香気成分	抽出時間 (分)		
		10	20	30
1	1-Ethylpyrrole	—	—	—
2	2-Methylpyrazine	1526	5307	8004
3	2,5-Dimethylpyrazine	6604	17910	29286
4	2,6-Dimethylpyrazine	1000	3193	5138
5	2-Ethylpyrazine	1500	3934	6010
	2,3-Dimethylpyrazine			
6	2-Ethyl-6-methylpyrazine	1191	3007	5503
7	2-Ethyl-5-methylpyrazine	3577	9916	16730
8	Unknown	tr.	tr.	tr.
9	2-Ethyl-3-methylpyrazine	1426	3996	6661
	Trimethylpyrazine			
10	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	56107	113798	182910
11	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	7546	15267	26407
12	1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde	6040	13237	23217
13	2-Formylpyrrole	2949	6072	9927
内標	2-Acetylpyridine	37115	43169	76212

注) tr. : ピークは存在するがクロマトパックで計算される最小面積以下。

1-Ethylpyrroleは他ピークと分離せず測定できなかった。

表3 固相マイクロ抽出法の抽出時間別のピーク面積 (火入れ程度強)

単位: $\mu\text{V} \cdot \text{sec}$

ピークNo	香気成分	抽出時間 (分)		
		10	20	30
1	1-Ethylpyrrole	—	—	—
2	2-Methylpyrazine	12737	14452	19074
3	2,5-Dimethylpyrazine	32781	36677	47432
4	2,6-Dimethylpyrazine	7185	8064	10273
5	2-Ethylpyrazine	10141	10510	18963
	2,3-Dimethylpyrazine			
6	2-Ethyl-6-methylpyrazine	7489	7307	10495
7	2-Ethyl-5-methylpyrazine	21653	24356	32245
8	Unknown	tr.	tr.	tr.
9	2-Ethyl-3-methylpyrazine	8733	10520	12189
	Trimethylpyrazine			
10	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	112608	145686	193027
11	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	26088	34880	43093
12	1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde	17745	26162	32655
13	2-Formylpyrrole	5154	7236	10128
内標	2-Acetylpyridine	35111	53969	46458

注) tr. : ピークは存在するがクロマトパックで計算される最小面積以下。

1-Ethylpyrroleは他ピークと分離せず測定できなかった。

表4 固相マイクロ抽出法とカラム濃縮法の比較

	固相マイクロ抽出法	カラム濃縮法
試料の調製	茶葉20g, 30%NaCl(0.5mL) 及び2-Acetylpyridine (50ppm, 0.3mL)を加え, 約80°Cの蒸留水 200mLを入れ, 5分間ヘッドスペースを平衡化させた後, 密栓し, 湯せんで80°Cに加熱しながらヘッドスペース中に20分間吸着部を露出して, 香り成分を吸着する。	茶葉20gに2-Acetylpyridine (50ppm, 0.3 mL)を加え, 約80°Cの蒸留水300mLを注ぎ 3分間浸出後, 吸引濾過する。濾液は分液ロートにとり, PorapakQの5g入ったアーリンシ管に流し香り成分の吸着を行う。次に, ジエチルエーテル:イソペンタン=1:1混合液にて吸着した香り成分の捕集を行い, 無水硫酸ナトリウムで一晩脱水後濃縮する。
調製時間	約30分	約3時間, 一晩脱水後濃縮
分析時間	100分	100分
再生	ファイバーを230°Cで約30分コンディショニング	ジエチルエーテル, メタノール, 蒸留水それぞれ50mLでカラムを洗浄
必要な試薬	塩化ナトリウム	ジエチルエーテル, イソペンタン 無水硫酸ナトリウム
その他 (施設)	特になし	ドラフト使用

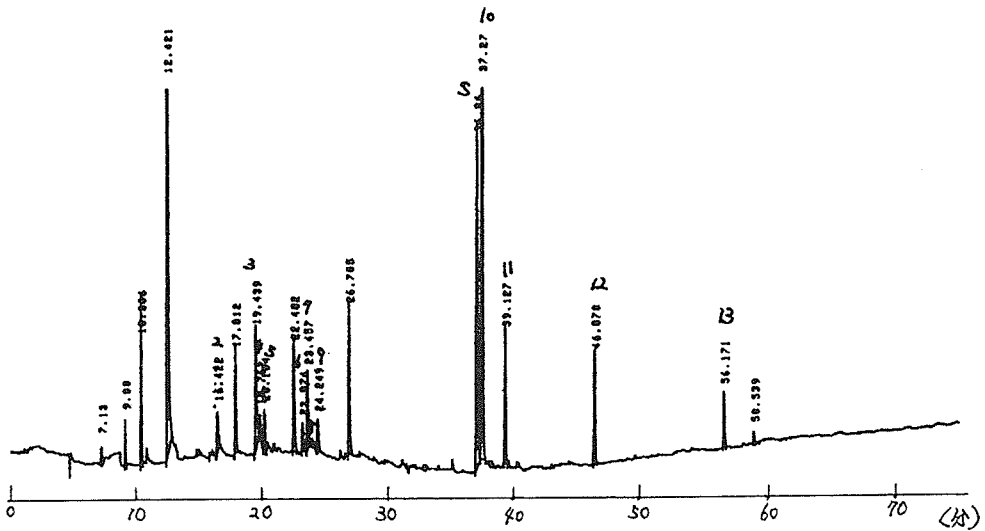


図1 固相マイクロ抽出法のクロマトグラム

注) S: Internal Standard

ピークスケール: 4 (mV/フルスケール)

2-Ethylpyrazine+2,3-Dimethylpyrazine, 2-Ethyl-6-methylpyrazine, Unknown, 2-Ethyl-3-methylpyrazine+Trimethylpyrazine で2000 μ V \cdot sec以下と小さく, 抽出が充分でないと考えられ, ピーク面積によるデータ解析に支障をきたすと思われる。

一方, 抽出時間20分及び30分では火入れ程

度弱及び強ともに十分なピーク面積が得られ, データ解析は可能と思われた。しかし, 抽出時間が30分だと加熱によるむれ臭の生成やその他の化学変化の懸念が増幅されるので, 前処理時間の短縮という点も考慮して, 最適な抽出時間を20分とした。

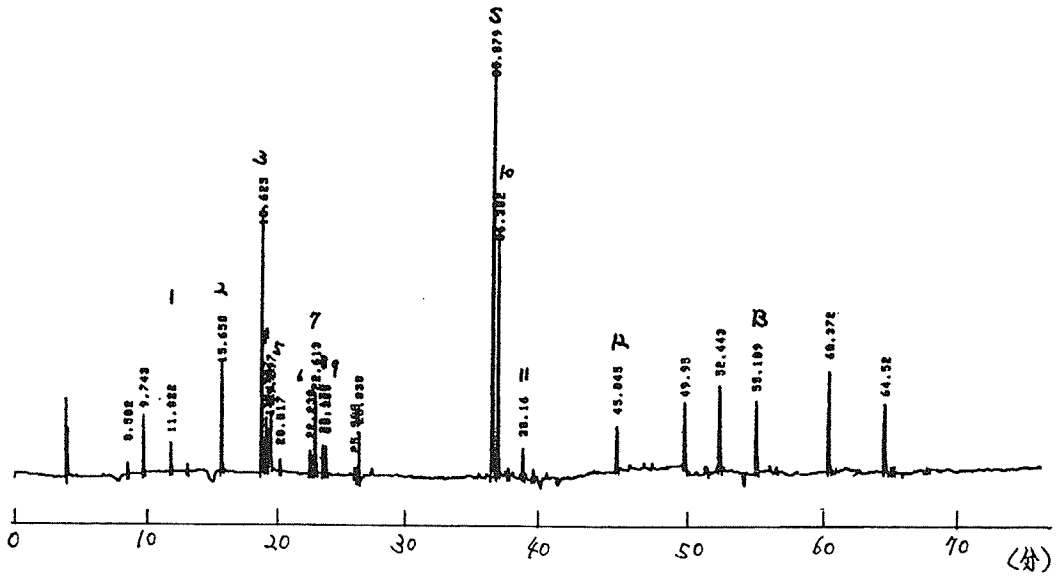


図2 カラム濃縮法のクロマトグラム

注) S : Internal Standard

ピークスケール : 8 (mV/フルスケール)

表5 カラム濃縮法とのピーク面積比の比較及び標準偏差 (火入れ程度弱)

ピークNo	香気成分	固相マイクロ抽出法 (n = 3)		カラム濃縮法
		ピーク面積比	標準偏差	ピーク面積比
1	1-Ethylpyrrole	—	—	0.04
2	2-Methylpyrazine	0.11	0.01	0.18
3	2,5-Dimethylpyrazine	0.37	0.04	0.48
4	2,6-Dimethylpyrazine	0.07	0.01	0.08
5	2-Ethylpyrazine	0.08	0.01	0.06
	2,3-Dimethylpyrazine			
6	2-Ethyl-6-methylpyrazine	0.06	0.01	0.04
7	2-Ethyl-5-methylpyrazine	0.20	0.03	0.14
8	Unknown	tr.	tr.	0.02
9	2-Ethyl-3-methylpyrazine	0.08	0.01	0.05
	Trimethylpyrazine			
10	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	2.33	0.29	0.53
11	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	0.31	0.05	0.05
12	1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde	0.27	0.04	0.09
13	2-Formylpyrrole	0.13	0.01	0.15

注) tr. : ピークは存在するがクロマトパックで計算される最小面積以下。

1-Ethylpyrroleは他ピークと分離せず測定できなかった。

ピーク面積比は、内部標準2-Acetylpyridineに対する比を示す。

3.3 固相マイクロ抽出法とカラム濃縮法との比較検討及び分析の再現性
固相マイクロ抽出法は、カラム濃縮法と比

較し試料の調製時間が約30分と短く、操作も簡便でファイバーの再生も容易である。さらに、ジエチルエーテル等の有機溶媒を使用せ

表6 カラム濃縮法とのピーク面積比の比較及び標準偏差 (火入れ程度強)

ピークNo	香氣成分	固相マイクロ抽出法 (n = 3)		カラム濃縮法
		ピーク面積比	標準偏差	ピーク面積比
1	1-Ethylpyrrole	—	—	0.06
2	2-Methylpyrazine	0.30	0.06	0.44
3	2,5-Dimethylpyrazine	0.72	0.10	1.03
4	2,6-Dimethylpyrazine	0.16	0.02	0.24
5	2-Ethylpyrazine	0.21	0.01	0.27
	2,3-Dimethylpyrazine			
6	2-Ethyl-6-methylpyrazine	0.16	0.03	0.11
7	2-Ethyl-5-methylpyrazine	0.50	0.06	0.36
8	Unknown	tr.	tr.	0.04
9	2-Ethyl-3-methylpyrazine	0.20	0.02	0.14
	Trimethylpyrazine			
10	1-Ethylpyrrole-2-aldehyde	2.82	0.19	0.75
11	1-Ethyl-2-acetylpyrrole	0.63	0.02	0.11
12	1-Ethyl-5-methylpyrrole-2-aldehyde	0.48	0.03	0.17
13	2-Formylpyrrole	0.14	0.01	0.16

注) tr. : ピークは存在するがクロマトパックで計算される最小面積以下。

1-Ethylpyrrole は他ピークと分離せず測定できなかった。

ピーク面積比は、内部標準 2-Acetylpyridine に対する比を示す。

ず火災に対して安全であり、ドラフト等の換気施設も不要である点で優れている。

カラム濃縮法と固相マイクロ抽出法による加熱香氣成分の分析結果から、カラム濃縮法が全体的にピーク面積が大きい傾向にあることがわかった。これは、両手法の濃縮の差が影響したと思われる、また、カラム濃縮法では 2,5-Dimethylpyrazine 等のピラジン類の吸着に優れ、固相マイクロ抽出法は 1-Ethylpyrrole-2-aldehyde 等のピロール類の吸着に優れた。このことは、浸出液中の香氣成分を吸着するのか、ヘッドスペース中の香氣成分を吸着するのかによる差の影響と思われる。

ヘッドスペース法は、その原理上分子構造の簡単な比較的閾値の高い低沸点成分が多く検出され、高沸点な成分は検出が難しい。固相マイクロ抽出法も同様の欠点を持つが、今回の試験では茶葉を約80°Cの蒸留水で抽出することにより、沸点の高い香氣成分も水蒸気蒸留の原理で抽出され、上記の欠点を若干は改善できたものと思われる。

さらに、固相マイクロ抽出法により、抽出

時間20分で3反復分析した結果、ピーク面積比の標準偏差は小さく成分間の比に差は見られないことから、この分析法による再現性は高いといえる。

これらの結果を比較すると、固相マイクロ抽出法は試料調製から分析までの操作の簡便さや迅速性、安全性に優れる。また、加熱香氣成分である含窒素化合物の分析にも十分なピーク面積があることから、内部標準から計算されるピーク面積比もデータ解析が十分に可能な値を示し、分析の再現性も高く、火入れ程度の評価に応用できる香氣成分分析法であるといえる。

3.4 FID による香氣成分の分析

固相マイクロ抽出法により抽出した香氣成分を FID で分析した結果、1-Penten-3-ol, Heptanal, 1-Pentanol, 1-Hexanol, Benzaldehyde, Linalool, 1-Octanol, Geraniol, β -Ionone, Nerolidol の10成分が同定された。表7に示すように FID で検出された香氣成分のピーク面積比の標準偏差は小さく、分析の

表7 FIDによる主な香気成分のピーク面積比と標準偏差 (n = 3)

ピークNo	香気成分	ピーク面積比	標準偏差
1	1-Penten-3-ol	0.02	0.01
2	Heptanal	0.33	0.03
3	1-Pentanol	0.09	0.02
4	1-Hexanol	0.05	0.01
5	Benzaldehyde	0.10	0.04
6	Linalool	1.01	0.09
7	1-Octanol	0.22	0.05
8	Geraniol	0.19	0.03
9	β -Ionone	0.02	0.01
10	Nerolidol	0.48	0.09

注) ピーク面積比は内部標準Cyclohexanolに対する比を示す。

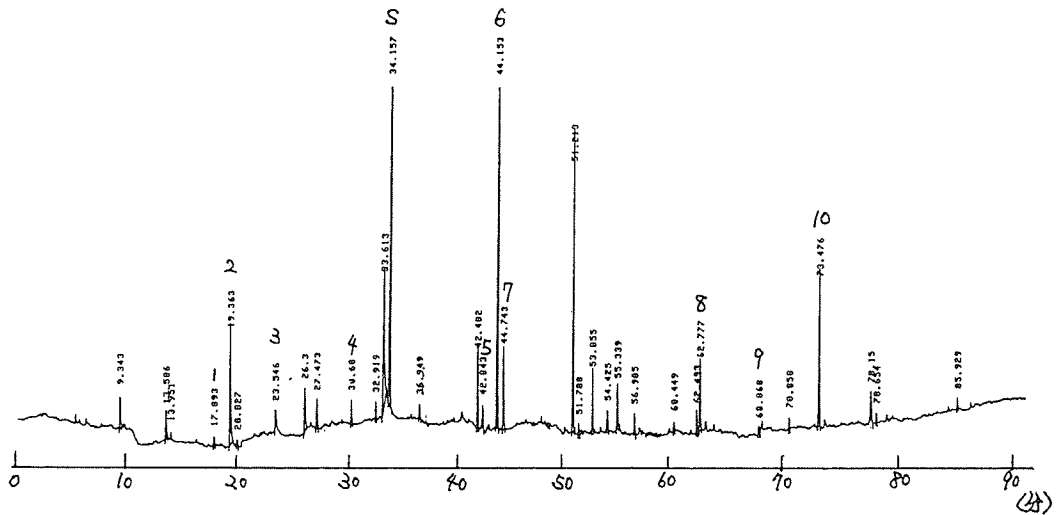


図3 FIDによるクロマトグラム

注) S : Internal Standard

ピークスケール : 4 (mV/フルスケール)

再現性は高い。また、主要な成分も検出されたことより、固相マイクロ抽出法は、FIDによる香気成分の分析にも利用できることが示された。

4 摘 要

(1) 茶の加熱香気成分の分析に最も適するSPMEファイバーはDVB/carboxen/PDMSファイバーである。また、ヘッドスペースガスの有効な捕集方法としては、乾燥状態の茶試料からそのまま抽出する方法よりは、湯を加えて浸出液として抽出する方法の方が優れ

ていた。

(2) 固相マイクロ抽出法で火入れ程度強及び弱の試料において、共に充分なGC分析値を得るには20分の抽出が必要であった。

(3) 固相マイクロ抽出法はカラム濃縮法と比較し、試料調製から分析までの操作の簡便さや迅速性、安全性に優れる。また、加熱香気成分である含窒素化合物のGC分析では、固相マイクロ抽出法でも充分なピーク面積があり、内部標準から計算されるピーク面積比もデータ解析が十分に可能な値を示し、分析の再現性も高く、火入れ程度の評価に応用できる香

気成分分析法であることが示された。

(4) 固相マイクロ抽出法は、FID による香氣成分の分析にも利用できることが示唆された。

5 引用文献

- 1) 堀田 博, 原 利男(1984):連続水蒸気蒸留エーテル抽出法による茶香氣成分の分析. 茶技研, No.66, 41-46.
- 2) 原 利男, 久保田悦郎(1982):緑茶貯蔵中の香氣成分の変化. 農化誌, 56, 625-630.
- 3) 原 利男 (1989):緑茶の加熱香氣成分とオフ・フレーバー成分に関する研究. 野菜茶験報(B), No.3, 9-54.
- 4) 田中伸三, 岩浅 潔(1981):茶の精油調製時における香氣成分の回収率について. 茶技研, No.60, 34-39.
- 5) 堀田 博, 原 利男 (1985):Tenax TAによる茶ヘッドスペース香氣成分の分析. 茶技研, No.68, 17-24.
- 6) 久保田悦郎, 原 利男(1981):新茶と古茶のヘッドスペースの揮発性成分の比較. 茶技研, No.60, 40-43.
- 7) Shimoda, M., H. Shigematsu, H. Shiratsuchi and Y. Osajima (1995): Comparison of the order concentrates by SDE and adsorptive column method from green tea infusion. J. Agric. Food Chem. 43, 1616-1620.
- 8) 重松洋子, 下田満哉, 箴島 豊(1994):紅茶香氣成分の分析. 日食工誌, 41, 768-777.
- 9) 吉井健一郎, 大城光高, 入来浩幸, 伊地知仁(1997):茶香氣成分捕集における連続蒸留法とカラム濃縮法との比較. 茶研報, No. 84, 27-31.
- 10) 久野伯英, 石丸幹二, 多田弘美, 池田嘉宏 (1995):固相マイクロ抽出法によるヘリオトロープの香氣成分の分析. 日食化誌, 2-1, 6-8.
- 11) 木下朋美, 加藤みゆき, 大森正司, 田中直義 (2001):SPME法による茶香氣成分の分析. 食科工第48回大会講要, pp. 158.
- 12) 川上美智子, 山西 貞 (1999):焙焼, 釜炒り操作による茶香氣の形成. 農化誌, 73, 893-906.
- 13) 樋口雅彦, 佐藤昭一, 濱崎正樹, 眞正清司 (2004):加熱香氣成分の生成量と荒茶の素質の関係. 茶研報, No.98(別), 108-109.