

健全性評価技術

- 添加茶および発色茶の化学的判別法 -

機能解析部 茶品質化学研究室 木幡勝則

添加茶（グルタミン酸ナトリウムを添加して味付けした茶）および発色茶（アルカリで処理することにより茶の色をよく見せた茶）は、適切な表示がなされないままに流通されることが多く、茶の健全な流通の妨げになることが以前から指摘されていた。数年前、表示のないまま添加茶が売られていたことが新聞紙上等で報道され、大きな問題となったことは今だ記憶に新しい。この影響で添加茶のみならず、発色茶に対しても厳しい目が注がれるようになり、今日に至っている。

当該研究室では、健全な茶の流通の確保に資するべく、処理や添加を受けた茶と、無処理・無添加の茶とを簡易・迅速に判別するための方法の開発に携わってきている。そこで、本研修では、開発した添加茶および発色茶の化学的判別法について紹介する。

1 添加茶の判別

添加茶には主に2つのタイプがある。ひとつは、再製時にグルタミン酸ナトリウムを主成分として茶に似せた「固型茶（あるいは固形茶）」を混合したもの、もう一つは調味料を荒茶製造の段階で混合するものである。前者については、注意深く観察すれば茶葉とは異なる人工的なものがみつかるので、比較的判別は容易である。しかしながら、後者については飲んでみる以外には簡単な判別は困難であった。そこで、ここでは後者を化学的に判別するための手法について述べることにする。

添加茶を化学的に判別するには、その化学成分を無添加のものと比較するしかない。添加される調味料の主成分はグルタミン酸ナトリウムなので、比較する成分としてナトリウムおよびグルタミン酸が考えられる。また、調味料のなかには、グルタミン酸のうま味を強めるために、イノシン酸やグアニル酸のようなリボヌクレオチドが混合されている場合もある。従って、イノシン酸やグアニル酸を検出するのもひとつの判別法として考えられる。以下、ナトリウム、グルタミン酸などのアミノ酸、イノシン酸・グアニル酸の順に判別に用いる利点やその手法と注意点について述べる。

1 - 1 ナトリウムを指標とする方法

まず、ナトリウムを判別の指標とする場合であるが、後藤ら¹⁾がイオンメータを用いた方法を発表して以来かなり用いられている。茶にはカリウムは多く含まれるが、ナトリウム含量は非常に少ない。そこで、グルタミン酸ナトリウムを添加した茶ではナトリウム含量が増えるため、一定の条件で抽出した茶抽出液のナトリウム濃度を測定すれば、添加茶では異常に高い値が得られるはずである。後藤ら¹⁾は、簡便な抽出法として、5 gの茶葉（荒茶・仕上げ茶）を100 mlの蒸留水で10分抽出後濾過し、濾液中のナトリウム濃度をナトリウムイオン電極を用いて測定し、通常茶と添加茶の抽出液ではナトリウムイオン濃度に差があることを示した。さらに堀江ら²⁾は、定価数万円のカード型イオンメータ

を用いても茶抽出液中のナトリウムイオンの測定が可能であることを示した（この方法での分析のしかたを図1に示す）。一方で、中川³⁾はイオンクロマトグラフィにより、堀江⁴⁾はキャピラリー電気泳動法によりそれぞれ茶浸出液中のナトリウムイオンの定量ができることを示している。

これら茶抽出液中のナトリウムイオンの分析法について比較してみ

る。まず、イオンメータ法の利点は、機器本体が比較的廉価なことである。特にカード型イオンメータについては、非常に廉価であり、その上携帯に便利であるため広く利用が期待できる。図2には、カード型イオンメータとイオンクロマトグラフィで測定したナトリウムイオン濃度の比較を示したが、良好な相関のあることが示唆されている。問題点としては、カリウム等のカチオンや他の茶成分による干渉作用があり、同一の茶浸出液を複数のメーカーのイオンメータで測定した場合、メーカー間で仕様が異なるため値は必ずしも一致しないことが挙げられる。

一方、イオンクロマトグラフィやキャピラリー電気泳動法では、後述の発色処理の判別に用いられるアンモニウムイオンもナトリウムイオンと同時に定量でき、カリウムなどの干渉を受けないメリットはあるものの、装置が数百万円以上と高価なのが欠点である。いずれの方法でも、1試料あたりの分析時間はイオンメータ法に比べて若干長くかかるが、オートサンプラーを用いて分析を自動化することも可能なので、測定の手間は大きくは変わらない。

このような方法で抽出した茶抽出液中のナトリウム濃度に基づき、添加の判別が期待されるが、実際のところ、この値のみに基づく判別は困難である。その理由のひとつは、測定法間で分析値に差が見られることであるが、地域によっては（特に海岸地帯において）無添加にもかかわらずかなり高い値のナトリウム濃度を示す場合がみられることに留意する必要がある。従って、各自のもつ分析法においてナトリウムイオンの分析データを蓄積し、ある試料において異常に高い値が得られた場合には、別の方法で再検討し添加を確認する必要がある。

1 - 2 アミノ酸組成に基づく方法

グルタミン酸ナトリウムの添加を判別する場合、ナトリウム以外にグルタミン酸を指標として添加を判別することも考えられる。ただ、通常の煎茶中のグルタミン酸の含量は0.1

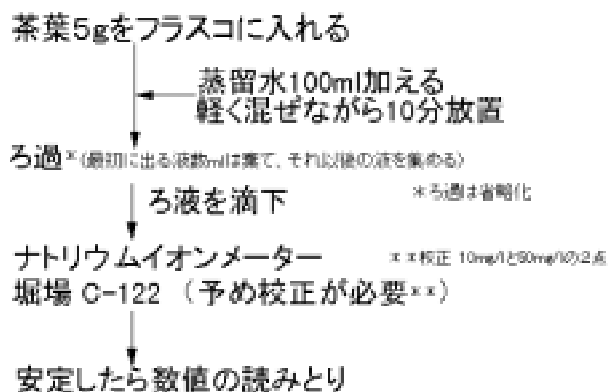


図7 添加茶判別のためのナトリウムイオン分析

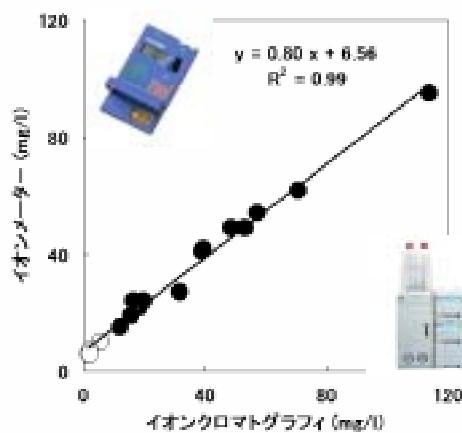


図 2種類の方法で測定したナトリウムイオン濃度の比較

●: 添加茶, ○: 無添加茶

～ 0.5 %の間に存在し、仮にグルタミン酸を 0.2 %程度添加したとしても、グルタミン酸含量だけを指標にして添加を判別することは困難である。そこで、アミノ酸分析によって得られたグルタミン酸と他のアミノ酸の含量の比を指標とする判別法が検討され、グルタミン酸とテアニンの比を用いる方法が有用であることが示された¹⁾。さらに、グルタミン酸とアスパラギン酸との比も利用できることが示された(通常茶葉においては、グルタミン酸とアスパラギン酸はほぼ当量含まれている)。これらアミノ酸の分析には、高速液体クロマトグラフィによる方法が確立されており、多くの分析データが残っているものの、操作が煩雑で時間を要するのが欠点である。グルタミン酸とアスパラギン酸の比であれば、キャピラリー電気泳動法を用いた方がより迅速に求めることができる⁵⁾。

1 - 3 リボヌクレオチド分析による方法

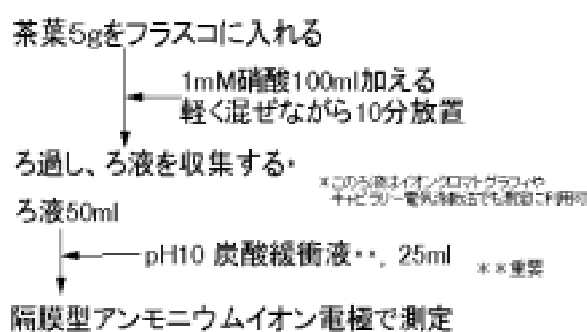
グルタミン酸を主成分とする市販のうま味調味料には、イノシン酸・グアニル酸等リボヌクレオチドを含むものが多い。イノシン酸及びグアニル酸はグルタミン酸同様うま味物質であるが、これらとグルタミン酸が共存するときうま味の強度が増すことが一般に知られている。従って、茶に調味料を添加する際、調味料にグルタミン酸のみならずイノシン酸・グアニル酸も含まれる場合が想定される。通常茶には、このようリボヌクレオチドはほとんど含まれないため、これらが検出されれば、調味料を加えたことが推察できる。高速液体クロマトグラフィによりこれらの分析は可能であり⁶⁾、検出されれば添加茶であると判別されるが、添加が怪しい場合でもリボヌクレオチドをあまり含まない添加物を使用した場合には、当然、リボヌクレオチドが検出されない場合もある。

添加茶の判別法に関して述べたが、ナトリウムにしても、あるいはグルタミン酸にしても通常茶中に含まれ、しかもそれらの含量は生産地や栽培形態、摘採日等の影響を受けるため、この値を越えると添加茶であるとすべき基準はない(参考データ参照)。例えば、ナトリウムやグルタミン酸の分析値が異常に高く出たとしても、それだけでグルタミン酸ナトリウムを添加したと判定されるべきではない。実際に、ある試験場で生産された信頼おける茶でナトリウム値が異常に高かった例や、三番茶でも玉露なみのグルタミン酸含量を示した場合もある⁷⁾ので、一つの手法で添加が疑われる茶には、官能や別の手法での確認が必要である。特にここで紹介したナトリウムイオンメーターによる方法は、それだけで判別できるものではなく、異常にナトリウムを多く含む茶を選別するのに用い、確実に判別するには、さらに分析機関等でアミノ酸やリボヌクレオチドの分析を依頼することが肝要であると思われる。

2 発色茶の判別

発色処理とは、蒸熱の際に重炭酸アンモニウムなどのアルカリで処理することにより、チャ葉中のクロロフィルを安定化させ、その結果、製造した茶葉の緑を鮮やかにする処理である。発色茶の判別法に関しては、後藤ら⁸⁾がイオンメーターを用いてアンモニウムイオンを測定することにより、判別できる可能性を指摘して以来大きな展開はない。もちろん、アンモニウムイオンの測定は前述のようにイオンクロマトグラフィ³⁾やキャピラリー電気

泳動法⁵⁾でも可能である。後藤らの方法について図3にまとめる。発色茶においては、アンモニウムイオンが通常のものより多く検出される。ただ、特に玉露等の高品質茶が変質した場合、葉中のアンモニアの含量が増加することもあり、数値だけでの評価は危険である。



添加茶と同様、発色茶についても基準となるような分析値は現在のと

図3 発色茶判別のためのアンモニウムイオンの分析

ころ設定されていない(参考データ参照)。添加茶や発色茶など‘まがい物’については必ず不自然さが伴うので、慣れれば官能で見分けることができるはずである。このような経験と技術の取得を望み、ここで紹介したような化学的な方法はこれを補足するものとしての位置づけを期待したい。

引用文献

- 1) 後藤哲久・堀江秀樹・向井俊博(1992): 添加茶の化学成分による判別法. 茶研報, 76, 33-38.
- 2) 堀江秀樹・木幡勝則・水流和信(2001): コンパクトイオンメーターを用いた茶抽出液中のナトリウムイオンの測定とこれを利用した添加茶判別の試み. 茶研報, 90, 15 ~ 18.
- 3) 中川致之(1995): イオンクロマトグラフ法による茶のナトリウム、アンモニウムイオンの分析. 茶研報, 81, 43-48.
- 4) 堀江秀樹・山内雄二・木幡勝則(1999): キャピラリー電気泳動法による茶抽出液中のナトリウムイオン及びアンモニウムイオンの同時分析. 茶研報, 87, 81 ~ 84.
- 5) Horie H., Yamauchi Y. and Kohata K.(1998): Analysis of organic anions in tea infusions using capillary electrophoresis. J. Chromatogr. A, 817, 139 ~ 144.
- 6) 堀江秀樹・杵川克可・木幡勝則(1999): 添加茶判別を目的としたイノシン酸・グアニル酸の分析. 茶研報, 88 別, 140 ~ 141.
- 7) 堀江秀樹ら(2000): 添加茶・発色茶判別のための分析データ. 茶研報, 88, 79 ~ 85.
- 8) 後藤哲久ら(1991): イオンメーターによる茶葉中のアンモニウムの簡易分析法. 茶研報, 74, 11 ~ 13.

参考データ

表1 アンモニウム塩無処理・グルタミン酸
ソーダ無添加茶の分析結果

試料	NH ₄ ⁺ (mg/l) ^{*1}	Na ⁺ (mg/l) ^{*2}	グルタミン酸 (mg/g) ^{*3}
玉露 1	2.88	5.48	3.93
玉露 2	2.53	4.69	3.55
煎茶 1	2.42	8.12	2.62
煎茶 2	3.73	5.17	2.01
煎茶 3	1.57	5.99	2.31
煎茶 4	2.01	5.19	2.64
番茶	2.38	6.92	0.66
二番茶 1	2.00	6.59	1.34
二番茶 2	1.64	4.46	1.46
二番茶 3	1.54	4.49	1.87

表2 アンモニウム塩処理・グルタミン酸ソーダ添加が疑われる市販
下級茶の分析結果

試料	添加物使用の表示	NH ₄ ⁺	Na ⁺	グルタミン酸	判別結果	
		(mg/l)	(mg/l)	(mg/g)	NH ₄ ⁺	Na ⁺
試料 1	抹茶入り	4.97	129.0	14.42		
試料 2	抹茶入り	8.84	15.1	4.25		
試料 3	固形茶	11.8	96.6	12.27		
試料 4	固形茶	9.87	106.0	11.82		
試料 5	アミノ酸	5.50	111.0	28.44		
試料 6	アミノ酸	5.77	43.9	7.91		
試料 7	アミノ酸	9.64	65.9	11.22		
試料 8	アミノ酸	8.30	25.5	4.23		
試料 9	表示なし	2.76	6.3	2.21		
試料 10	一切不使用	8.56	6.7	1.46		

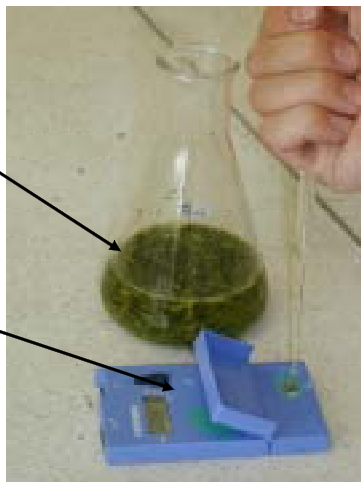
: アンモニウム塩処理・グルタミン酸ソーダ添加が疑われる茶

実習用測定法

測定法

茶葉5gに
水100ml加える。

上澄みを
イオンメーターの
感応部に滴下し、
数値を読みとる。



測定は非常に簡単で、
無添加の茶の場合、
この値が15を越えることは
滅多にない。

流通現場での添加茶の
一次スクリーニングに有効

[留意点]
ただし、海岸地域等では
潮風の影響などにより、
さらに高い値を示すことも
あり得る。

イオンメーターで添加が疑われる場合には、茶葉成分を分析し、
(グルタミン酸) / (アスパラギン酸) の比…2以上
イノシン酸……………検出される
場合には調味料が添加されているものと推定される。