

茶渋の生成とその成分について

稲垣順一*, 西川 孝*

Chemical Composition of the Green Tea Stain Formed on the Surface of a Kyusu Teapots

Jun-ichi INAGAKI and Takashi NISHIKAWA

1. はじめに

煎茶を入れるために用いられる急須は、原産は中国の宜興であり、後手の茶注として用いられてきた。取手が横についている現在の形になり、一般の家庭で用いられるようになったのは、近世に入ってからである。急焼、急尾焼の「きびしょ」、「きびきょう」(急に、差し迫って用いられるもの)の類語といわれ、横手のものが広く用いられることとなった。急須は中国の蘇州地方、急焼、急尾焼は、福建省の方言であると言われている。また、淹茶(えんちゃ)と言われ、茶葉と湯を入れ、一定時間茶の成分を滲出させる喫茶の方法も、急須ができてからである。実際、土瓶の発掘は 18 世紀であるのに対し、急須が発掘されたのは 19 世紀になってからである¹⁾⁶⁾。

長い間急須を利用すると、急須の内側や湯飲みに茶渋が付着し、洗浄しても落ちにくくなる。

萬古急須の愛好家には、長期間急須を使用することにより、紫泥色をした表面が飴色に変化するのを楽しむ愛好家もいる。

また、中国の宜興地方では、養壺(ヤンフー)といって、わざわざ紫砂壺(中国茶用のティーポット)に、お茶や茶殻を塗布して、壺の表面の変化を楽しむ文化がある。

しかしながら、茶渋の層が可視光層の厚みになると、図 1 のように、急須内面でラスタースペクトルを放ち、ユーザーからのクレーム対象になる。この原因は、濃色素地の表面に 400~800nm の薄い層が形成されると、光の干渉により、シャボン玉同様に虹色に光を放つ光の干渉現象に他ならない。膜の表面と膜の底面で反射される光の干渉により、膜厚に応じて特

* 窯業研究室

定の光が強められる。形成される膜厚が場所により不均一なため、7色の虹のような反射光が現れる(しゃぼん玉や油膜が虹色に発色するのと同じ原理)。

素地表面が淡色であれば、膜の底面を透過し素地表面で反射される光が同時に観測されるので、虹色が目立ちにくい。急須のような紫泥色や黒色の素地では、素地底面に到達した光は吸収される。薄膜による光の干渉現象のみが観測されるため、虹色の発色が目立つようになる。



図 1 急須内面に現れたラスタースペクトル

図 2 は、光の干渉現象を模式的に表したもので、800nm の膜厚で赤色が観測され、500nm の膜厚で青色が観測されることを示す(光の波長は長い順に、赤橙黄緑青藍紫の順)。

朱泥や磁器等、他の素材の急須でも同様の膜が形成されるが、下地の色や光沢の違いで光の干渉が目立たず、褐色の茶渋として観察される。

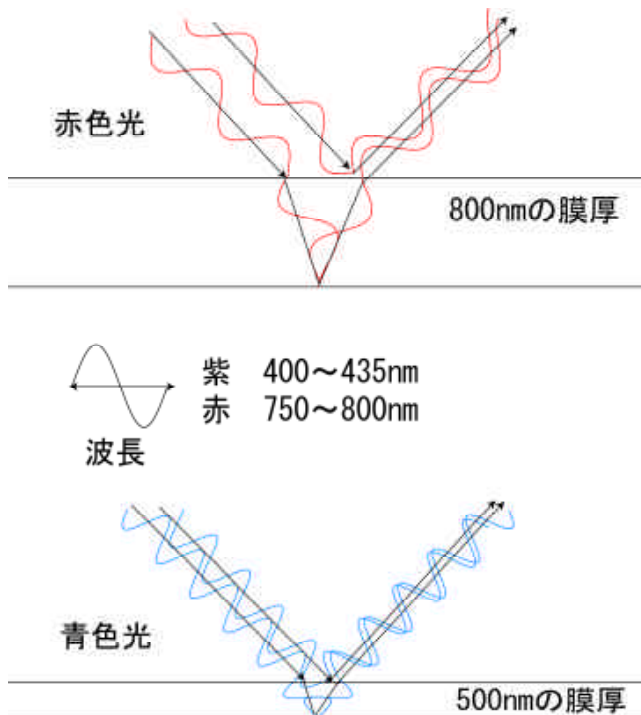


図2 光の干渉の模式図

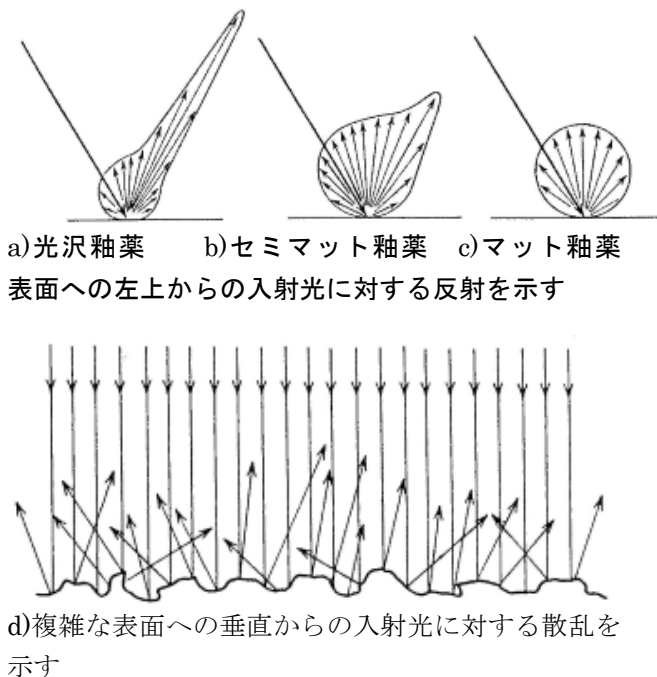


図3 各種表面での光の反射および散乱⁷⁾

急須に現れた虹彩色は、市販の食器用漂白剤で洗浄可能である。特に、焼締め急須の場合、表面の凹凸のため、光の散乱が図3⁷⁾に示すようになり、顕著に表れやすい。粗揉機に付着する茶渋のように、茶の製造上で問題にされることはあっても^{8,9)}、食器に付着した茶渋の検討は行われていない。本研究では、

この茶渋の成分と付着メカニズムについて検討を行った。

2. 実験

2. 1 茶渋の付着試験

茶渋の付着試験は、谷沢らの方法¹⁰⁾と同様、100mm 角の半磁器製施釉タイルを用いた。茶は、10g のやぶきた茶葉を1 dm³ ビーカー入れ、沸騰させた四日市市の上水道水(平均硬度 50mg/dm³)を、0.5dm³ 加え、5 分間で抽出を実施した。抽出液を1dm³ の半磁器製タイルの素地面を合わせて静置し、常に同一のタイル表面が上面になるように、20 時間浸漬した(図4)。浸漬後、タイルの表面を、洗瓶を使って蒸留水で洗浄し、105℃、3 時間乾燥させ、これを1 サイクルとした。同様の処理を100 サイクル実施した。浸漬実験が連続してできない場合、デジケータ中で保管した。



図4 半磁器質タイルの浸漬実験

2. 2 茶渋の評価

付着した茶渋の評価は、紫外・可視・赤外分光光度計を用い、タイル表面の分光反射率(240~2600nm)を測定を行った。

析出した結晶の同定には、X線回折(CuKα, 40kV, 150mA, 発散スリット;1°, 受光スリット;0.3mm, 散乱スリット;1°, スキャンスピード;5°/min, グラファイト製モノクロフィルタで単色化)およびATR(780~4000cm⁻¹, 分解能;4cm⁻¹, サンプルスキャン;32回)を用いた。

X線回折用試料は、表面に異物が付着しないようにパラフィルムで、茶渋表面層のマスキングを行い、

ダイヤモンドソーで切り出したものを用い、バルクのまま測定した。ATR 用試料は、釉薬層に付着した茶渋をメスで削り取り、試料台の上にセットした。また、生成した茶渋の SEM 観察も行った。

3. 結果と考察

付着した状況を図 5 に示す。施釉面および素地面とも、白色の茶渋が付着していることが目視で観察された。

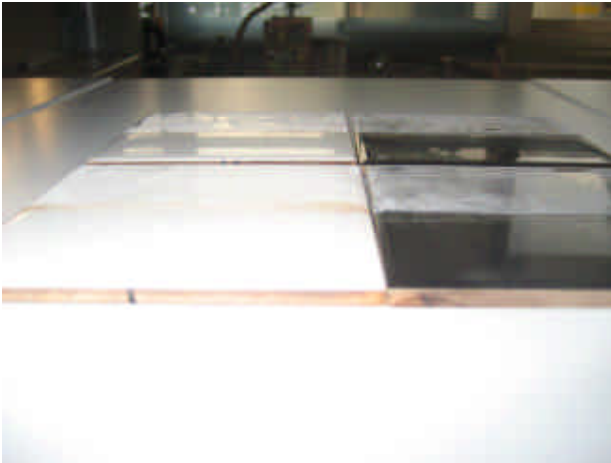


図 5 タイルに付着した茶渋(100 サイクル後). いずれも奥の非光沢の白色部分

紫外・可視・赤外分光光度計を用いて、タイル釉薬面の可視光の分光反射率を測定した結果を図 6 に示す。

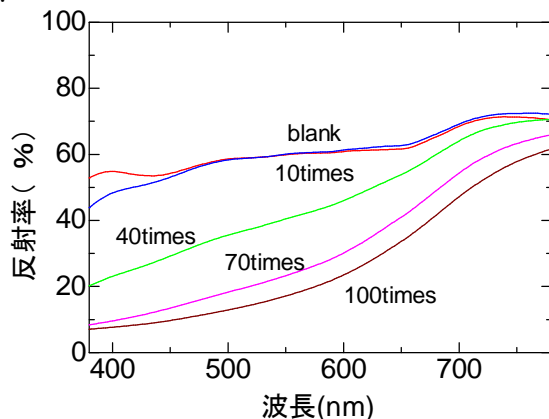


図 6 可視光領域での茶渋の付着したタイルの分光反射率

図 6 より、可視光の範囲で、浸漬回数の増加により分光反射率が低下していくことが確認された。浸漬回数が増加するのに伴い、短波長側の吸収が大き

くなっている。これは、結晶質である茶渋層が次第に厚くなり、タイル表面の釉薬顔料が掩蔽されてきていることを示している。100 サイクルで、短波長の吸収が大きくなっているのは、茶渋の結晶子径が短波長を吸収する程度の大きさであると考えられる。

繰り返し試験の結果より、茶渋の膜厚が増大することから、蒸留水による簡単な洗浄では、茶渋は容易にとれないことがわかる。

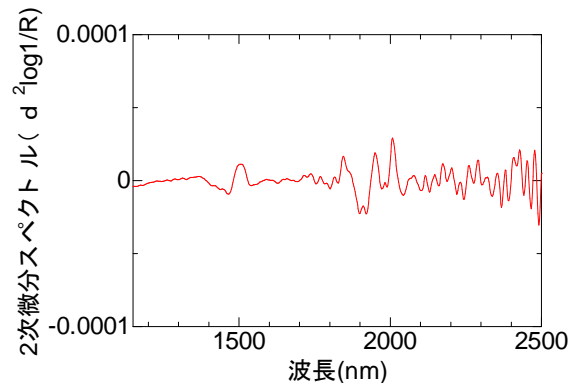


図 7 100 サイクル浸漬後の 2 次微分スペクトル

図 7 に 100 サイクル浸漬—洗浄を繰り返した後の反射スペクトル(見かけ上の吸光度)を 2 次微分処理した結果を示す。2 次微分により、成分スペクトルがわかりやすくなる¹¹⁾。1496nm が-OH 官能基、1819nm が=C-OH 官能基、1976nm が-CONH 官能基、2056nm が-CONH 官能基に帰属することから、帰属が曖昧な場合もあるが、窒素化合物であることが推定できた^{12,13)}。

付着物を X 線回折で同定した結果を図 8a)および図 8b)に示す。析出した結晶は、シュウ酸カルシウムであった。その他は、シリカ、ムライト、ジルコン(釉薬面)等、素地および釉薬の結晶である。

付着した茶渋を削り取り、ATR で同定した吸収スペクトルを図 9a)に示す。同定結果はシュウ酸カルシウムであった。我々は、前報¹⁴⁾で渋味強度が減少することを明らかにした。そのため、渋味成分由来の EGCg(エピガロカテキンガレート; (-)-epigallocatechin gallate)や ECg(エピカテキンガレート; (-)-epicatechin gallate)等が酸化縮合し、タンニンが付着することを予想していたが、予想に反した結果になった。参考までにタンニンのスペクトルを図 9b)に示す。

SEMによる観察結果では、図10に示すように、長さ方向が数 μm で高アスペクト比の結晶が全面的に付着していた。

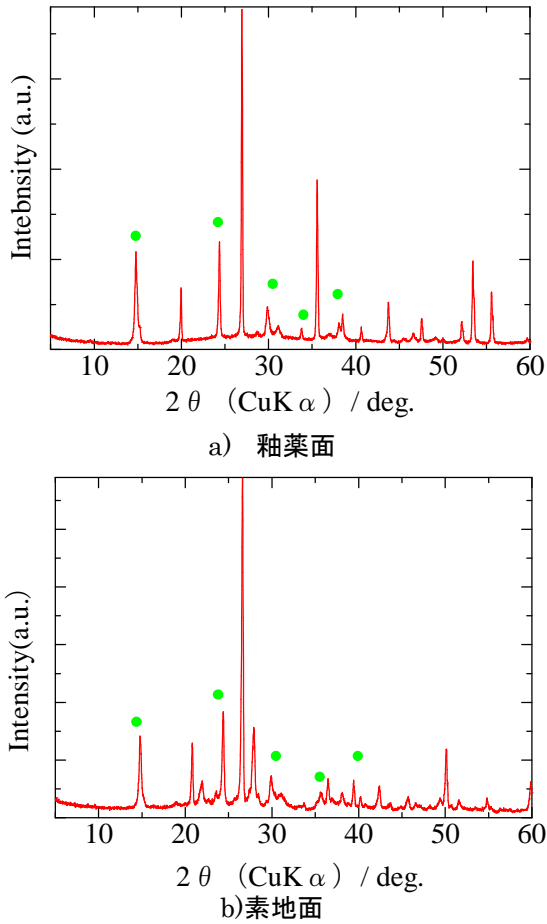
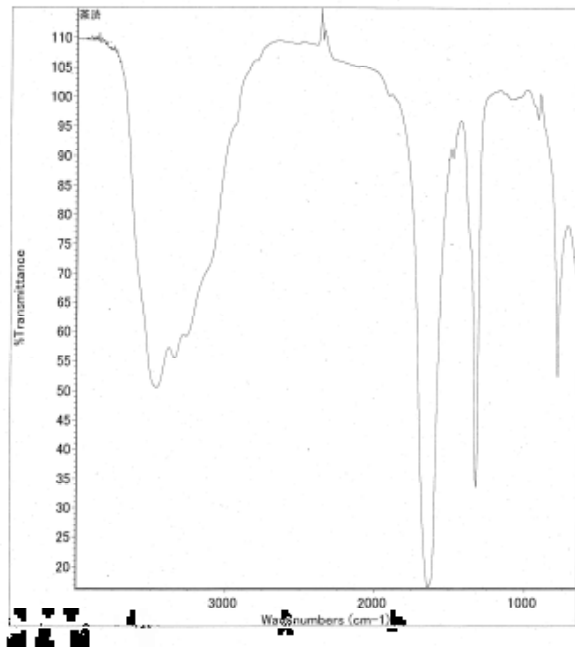
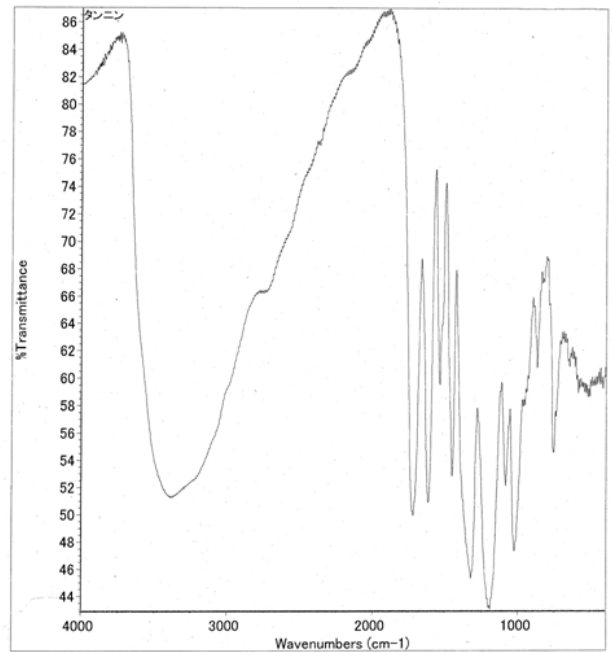


図8 粉葉面および葉地面のX線回折結果は、シュウ酸カルシウム(●)を示す



a) 茶渋



b) タンニン
図9 ATRによる同定結果

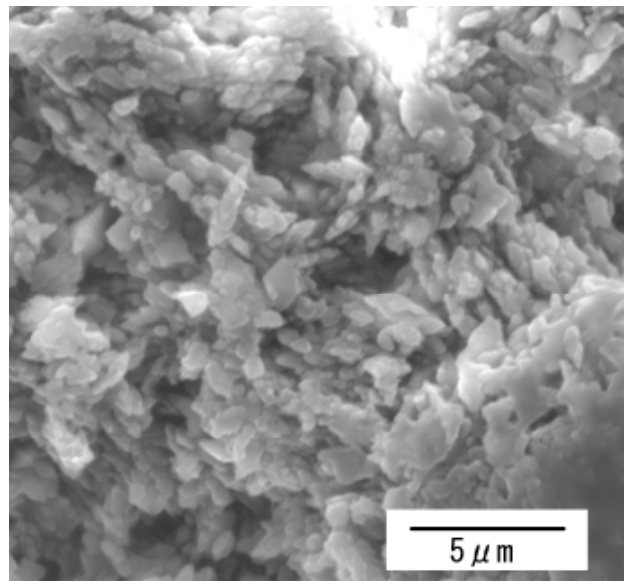


図10 タイル粉葉表面上に付着したシュウ酸カルシウムのSEM像

緑茶浸出液中に含まれる有機酸には、シュウ酸が最も多く、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸が続く。シュウ酸は、舌がざらつくような後味(えぐ味)を呈する。緑茶を硬水で滲出させたときにシュウ酸カルシウムの白色沈殿が生じることが知られており¹⁵⁾、

茶渋の析出は、緑茶の呈味構造の改善にも役立っているものと考えられる。

本研究では、特に硬水を用いたわけではないが、長期にわたる繰り返し試験のため、シュウ酸カルシウムが多く晶出したものである。茶渋層が厚くなることにより、表面の微細な凹凸が多数出現することから、長年使い続けた急須においても、茶の呈味構造にも影響を及ぼすことが考えられる。

シュウ酸カルシウムには、尿路結石に見られるように、1水化物(whewellite)と2水化物(weddellite)が存在する。IRによる判別は、非常に困難とされているが¹⁶⁾、X線回折同定結果でも2水塩の存在は認められなかった。これには、茶渋の付着層の薄さと、浸漬後の乾燥が影響している可能性がある。

また、山田らの紅茶を使った実験によれば、タイル上に付着した茶渋の成分は、水道管に付着するスケールと同様、ケイ酸カルシウム系鉱物であると結論づけられている¹⁷⁾。これらの差は、蒸煎する緑茶と、発酵茶である紅茶との製造工程の違いや、含有されるポリフェノールの違いによるものと考えられる。

4. まとめ

緑茶由来の茶渋は、水道水を使って浸出した場合、カテキン類の酸化による生成するタンニンではなく、シュウ酸カルシウムが主体であることがわかった。

シュウ酸カルシウムは、茶のえぐみ成分として知られており、本成分が減少することにより茶の呈味成分に変化を及ぼす可能性があることが示唆された。

積層したシュウ酸カルシウム結晶による凹凸により渋味成分の吸着効果も期待できるため、使い込んで茶渋の付着した急須においても呈味成分が変化することが示唆された。

謝辞

ATRは、三重県警察本部科学技術捜査研究所の國分大輔技師に測定していただいた。また、茶渋の付着試験では、茶の抽出、浸漬、乾燥試験および分光光度計測定を堀木裕子嘱託員に協力をいただいた。ここに記して感謝します。

参考文献

- 1) 矢部良明編：“角川日本陶磁大辞典”。角川書店。(2002)
 - 2) 日本国語大辞典第二版編集委員会小学館国語辞典編集部編：“日本国語大辞典第二版”。小学館(2001)
 - 3) やきもの事典。平凡社(1984)
 - 4) 新村出編：“広辞苑第5版”。岩波書店(1982)
 - 5) 加藤陶九郎編：“原色陶器大辞典”。淡交社(1972)
 - 6) 工藤宏：“日本茶と急須”。茶論, NPO 法人日本茶インストラクター協会, [13], 1, p3-4 (2005)
 - 7) R. A. Eppler et al.: “Glazes and Glass Coatings”. The Am. Ceram. Soc., p272-3 (2000)
 - 8) 勝野剛ほか：“粗揉機のフッ素樹脂加工による茶渋除去作業労力の軽減”。静岡県農林技術研究所報告, (2), p47-53 (2009)
 - 9) 佐田康稔：“粗揉機揉み手に付着した茶渋の成分”。静岡県茶業試験場報告, (21), p 65-67 (1997)
 - 10) Y. Tanizawa et al.: “Black tea stain formed on the surface of teacups and pots. Part 1 - Study on the chemical composition and structure”. Food Chem., 103(1), p1-7 (2007)
 - 11) 井上頼直編：“微小スペクトル変化の測定—生体試料を中心として”。学会出版センター, p57-88 (1983)
 - 12) 後藤正ほか：“近赤外法による煎茶の全窒素迅速定量分析”。静岡県茶試報, 12, p61-68 (1986)
 - 13) 池ヶ谷ほか：“近赤外法による煎茶およびまっ茶の全窒素・カフェイン・全遊離アミノ酸類・テアニンおよびタンニンの定量”。野菜・茶業試験場報告B(金谷), 2, p47-90 (1988)
 - 14) 稲垣順一ほか：“急須の材料が渋味強度へ及ぼす影響の考察”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, [31], p125-129(2007)
 - 15) 林宣之：“茶の化学〔3〕緑茶の味成分”。食品と容器, [9], 45, p490-495 (2004)
 - 16) 森口秀夫：“赤外分光分析による蔞酸カルシウム結石の定量分析”。日泌尿誌, [77], 9, p1485-1492 (1986)
 - 17) K. Yamada et al.: “Black tea stain formed on the surface of teacups and pots. Part 2 – Study of the structure change caused by aging and calcium addition”. Food Chem., 103(1), p8-14 (2007)
- (本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)

