

急須の表面状態が緑茶の呈味成分に与える影響

稲垣順一* , 西川 孝*

How the Surface of a Kyusu Teapot Influences the Taste of Green Tea

Jun-ichi INAGAKI and Takashi NISHIKAWA

It is said that tea is delicious when served from a traditional Japanese kyusu teapot. There is thought to be some influence from the low thermal conductivity of the ceramic ware on the extraction temperature of the tea. This study focused on umami (an amino acid) and astringency (polyphenols such as catechin), which contribute to the taste of green tea.

The relationship between the surface of a teapot and what gives tea its taste was examined. The taste of tea under reasonable extraction conditions was measured. Various teapots, such as aluminum, glass and glazed porcelain ones, were considered regarding decreases in tannin. Tannin, which affects astringency, decreased slightly in the stoneware pot, but the biggest decrease occurred in expensive ceramic teapots. In the stoneware pot, the quantity of tannin adsorbed varied according to differences in their respective firing procedures (oxidation and reduction). By contrast, the amino acid constituent of umami (also arginine, glutamine, theanine) was not adsorbed in any of the teapots.

Looking at polyphenols, which have functional groups such as EGCG (epigallocatechin gallate), suggests that there are changes in the chemical adsorption caused by the differences in the atomic values of the iron in the pot; and that physical adsorption occurs from surface crystals and pores occurs in teapots. Amino acids with small molecular weights and without a functional group did not have any remarkable changes in their adsorption caused by the teapot surface.

Key words: Kyushu teapot, umami, astringency, polyphenols, amino acid

1. はじめに

急須で茶を入れる文化は、清涼飲料水であるペットボトル飲料と異なり、ほっと一息を入れたいときに飲用するためにある。そのため煎茶は情緒性飲料とよばれている¹⁾。

茶の効用については、さまざまな効果が研究されている。とりわけ、茶に含有されるポリフェノールであるカテキン類の抗酸化効果や、メタボリックシンドロームへの効果、アミノ酸類であるテアニンのリラックス効果が有名である²⁾。ポリフェノールの

* 窯業研究室

急須表面への吸着による成分減少は、茶の効用を減少させることになるかもしれない。しかしながら、情緒性飲料である茶は、ほっとしたいときにおいしく喫茶することで、摂取の機会を増やすことができ、成分減少を補うことができる。

おいしさを科学することは、たいへん困難である。「嗜好」、「受容性」という言葉が「おいしさ」の類義語として用いられてきたが、科学の対象とはなり得なかった³⁾。さらに、香りの成分が加わることにより、嗅覚も味覚の一部であることが、おいしさを表現することが困難であることを物語っている。

茶をおいしく淹れるためには、良質な茶葉や水、適切な抽出温度および時間が重要である。前報では、陶磁器製急須の熱伝導率が低く、抽出温度を適温に保つことを明らかにした。さらに、味覚センサを使った実験では、急須の材質により渋味強度が変化することも明らかにした⁴⁾。レギュラーコーヒーやリーフで淹れた紅茶とともに、情緒性飲料である緑茶でも、急須という茶器が茶をおいしく抽出するのに一役買っている。

味覚センサは、比較的簡単な前処理で、迅速に渋味強度を評価することが可能である⁵⁾ことから、茶をはじめ、さまざまな食材の呈味成分評価装置として注目されている。林ら⁶⁾は、さらに、うま味センサを用いることにより、簡単な前処理で茶のうま味も評価可能であることを明らかにした。うま味は、Henningの基本味(甘、酸、塩、苦)には加えられていないが、日本を始め、発酵調味料の発達している中国、東南アジア民族では広く認識されている³⁾。

急須の材質により渋味強度が異なるメカニズムには、BET吸着のような物理吸着、および、イオン結合や共有結合のように元素間の結合による化学吸着の2種類がある。この効果は、急須表面における、緑茶の呈味成分との反応においても、同様であることが期待される。本研究では、急須の表面状態と呈味成分の吸着に着目し、うま味成分と渋味成分について、吸着量を測定した。さらに、そのメカニズムについても検討を加えた。

鉄を多く含む萬古急須の場合、焼成雰囲気を変化させることにより、鉄の価数を制御することができる。そのため、タンニンのように官能基を有する成分の結合量の変化が期待できる。四日市萬古焼のように、素地をそのまま焼き締めた、せつ器質素材について検討を行った。せつ器質急須は、大きく分けると、還元焼成される紫泥と、酸化焼成される朱泥の2種類に大別される。ここでは、さらに還元濃度を変化させることにより、5種類の焼成方法で作製した急須で抽出した茶の呈味成分についても検討した。

還元焼成において、焼成終了後の炉冷時は、燃料ガスの供給を止めるため、大気中の酸素による急須素地表面の酸化がさけられない。そこで、冷却時にも素地表面が酸化されないよう、冷却還元による炭化焼成も実施した。

急須の表面状態と緑茶成分の吸着を明らかにするため、さまざまな焼成雰囲気による急須を焼成し、

その表面状態についても評価した。

2. 実験

2.1 焼成雰囲気異なる急須の作製

四日市萬古焼の急須は、酸化焼成(朱泥)および還元焼成(紫泥)の2種類が製造されている。還元焼成は、当研究室所有の0.1m³ガス炉を用い、供給ボタンガス圧力、ダンパーおよび煙道ダンパーを制御し、還元時の空燃比を変化させた。これらの焼成雰囲気の違いおよび温度履歴を図1に示す。

酸化焼成は、300mm角のカンタル線発熱体電気炉を使用し、大気下で電気炉焼成を実施した。酸素濃度は、大気と同様20%である。

中性、還元および炭化焼成における雰囲気は、ジルコニアO₂センサを用いて測定した。O₂センサの指示値で示されるマイナス値を、通常、還元濃度(%)と呼んでいる。

還元焼成に含まれるガスは、大気中に含まれる酸素および窒素の他、燃焼ガス由来の二酸化炭素、一酸化炭素、水素等が含まれる⁷⁾。そのため、ガスに対する空気の供給量(空気燃料比)を変化させることにより、窒素分圧(P_{N2})、酸素分圧(P_{O2})が減少することにより、O₂センサが還元性ガスを検知して、マイナス表示となる。

中性焼成(酸化と還元の間際の雰囲気；平均的なO₂センサ濃度で約0%)、通常の萬古焼の還元焼成(O₂センサ濃度で平均値が約-5%)、さらに還元濃度の濃い焼成(O₂センサ濃度の平均値が約-11%)、および、炭化焼成(還元時O₂センサ濃度-5%、その後冷却還元時に炭化)を実施した。通常の萬古焼の還元焼成は、一般に磁器を焼成する還元濃度である3~5%に比べ、かなり高濃度である。紫泥色を発色させるため、通常5~8%の還元濃度で焼成する。

酸化焼成を図1(a)に示す。P_{O2}は、焼成の最終まで、20%であり、短時間で終了する。

中性焼成を図1(b)に示す。これは、還元性ガスの発生がほとんどない状態を示している。還元雰囲気焼成では、O₂センサがマイナス表示になる。

紫泥急須の還元雰囲気を図1(c)に示す。炉内雰囲気に還元性ガスが存在している。還元中P_{O2}は、極めて低くなる。炉冷中に、酸素濃度が徐々に上昇し、大気中の酸素濃度に戻る。図では示さないが、強還元をかけると、さらに還元性ガスが増加し、P_{O2}は

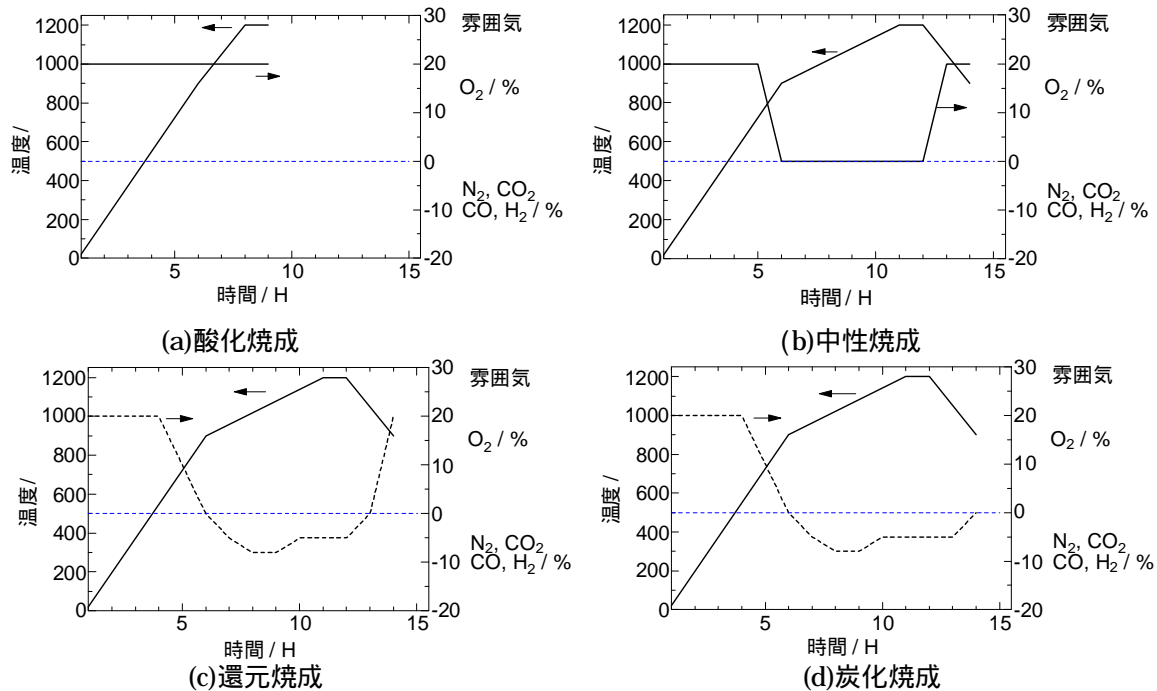


図1 さまざまな焼成方法と雰囲気および温度履歴

低くなる。

炭化焼成は、図1(d)に示すように、炉冷中もガスを供給し、約800℃まで還元状態を維持させた。冷却時にも、ガスを供給することにより、粘土中の鉄の再酸化が抑制される。

炭化急須は、カーボンの存在の有無を評価するため、蛍光X線分析装置(XRF)を用いて、Rhターゲット、40kV、95mA、スキャンスピード;4°/min、FP法で定量を行った。XRDの試料は、バルクのまま表面状態を評価するため、急須本体からできるかぎり曲率の少ない面を切り出して、直接測定面として用いた。

2.2 急須表面・内部の評価

さまざまな雰囲気での焼成した急須の色は、ハンディ型の測色計を用いC光源、視野角2度で測色した。

焼成した急須素地は、小片に切断後、超音波洗浄を行い、切削粉を取り除いた後、アルキメデス法により吸水率を測定した。

表面状態の評価は鉄の状態に注目し、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線回折装置(XRD)、電子スピン共鳴装置(ESR)、X線光電子分光装置(XPS)を用いた。SEMは、Wフィラメントタイプを用い、加速電圧15kVで観察した。ESRは、100~600mTを9.8GHzで測定した。XPS用の試料表面は、Ar

エッチングやHFエッチングを施さなかった。

XRDの測定条件は、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した。XRD回折の試料は、急須表面部分と、表面から約100μm研磨した試料の両方を用いて測定した。

2.3 呈味成分の測定

緑茶の抽出は、焼成条件(温度履歴)により、収縮率が異なるため、やや容積が異なるが、形状が同一であるため、茶葉を直接入れて抽出を行った。三重県産やぶきた種2gを0.2dm³、95℃の蒸留水で5分間抽出後、直ちに氷浴上で冷却し、呈味成分分析用試料に供した。

前報の味覚センサを用いた測定では、エピガロカテキンガレート(EGCG)を標準液に用いた。近年、高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いた定量法では、内標準を添加する方法が提案されている⁸⁾。ここでは、定量操作が煩雑になるため、ポリフェノール全量をタンニンとして定量することとした。タンニンの分析試料は、HPLCと同様の条件で抽出した。茶の公定分析法^{9,10)}に示される酒石酸鉄法に従い、分光光度計を用いて比色法で定量した。Lowenthal法を改良したもので、現在でもよく用いられている¹¹⁾。

グルタミンとアスパラギンは、竹富らの方法¹²⁾と同様に HPLC を用いて分析した。HPLC を用いたアミノ酸類の定量では、PVPP (Poly Vinyl Poly Pyrolidone) を用いてカテキン類を除去した。グルタミンおよびアスパラギンは、グルタミン酸、アスパラギン酸ではなく、それぞれの総量として定量した。

テアニンは、全自動アミノ酸分析機によって測定した。

2. 4 吸着等温線による物理吸着および化学吸着の評価

N₂ および CO₂ による物理吸着および化学吸着の評価は、以下のように吸着等温線の評価を行った。試料調整は、450℃、2時間、真空高温脱気することで、試料表面を十分に清浄化した。次に雰囲気温度-5℃、CO₂ 分圧 0~175torr の範囲で、試料の CO₂ 吸着量を測定し、CO₂ 吸着等温線を求めた。

続いて、雰囲気温度-5℃、20分間、0.030 torr 以下の条件下で真空脱気することで、試料表面の物理吸着サイトに吸着した CO₂ を除去した。真空脱気後、再び雰囲気温度-5℃、CO₂ 分圧 0~175torr の範囲で試料の CO₂ 吸着量を測定し、CO₂ 物理吸着等温線を求めた。

N₂ での測定は、プローブガスを CO₂ から N₂ に換え、上記と同様の測定を実施した。

また、H₂O を用いて、水蒸気の 1 次、2 次の吸着等温線の評価を 50℃で行った。このときの試料前処理は、350℃、24時間で行った。

3. 結果と考察

測色結果を図 2 に示す。UCS (Uniform Color Space) の L*a*b* 表色系略号で、a* および b* をプロットした。

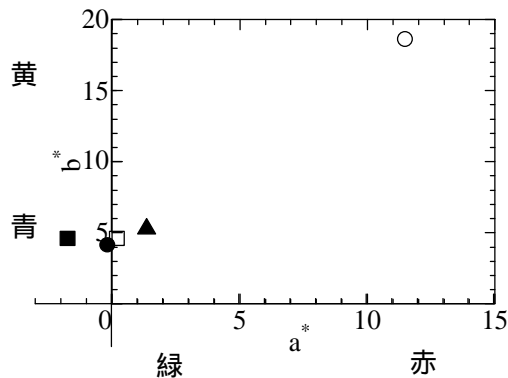


図 2 急須表面の測色結果

図中のマークは、(○)酸化、(●)中性、(□)還元(還元濃度 5%)、(△)強還元(同 11%)、(○)炭化を示す。酸素分圧が低くなるにつれて、鉄の発色が変化し、赤黄から青緑の暗色になることがわかる。図中の、(○)が朱泥色で、(△)が紫泥色である。通常の朱泥色に比べやや暗赤色であるのは、熱還元による Fe²⁺の影響が考えられる。

吸水率の測定結果を表 1 に示す。還元焼成(5%)を除き、焼成時間が長く熱履歴が大きいほど、吸水率が低下している。これは、物理吸着に貢献する急須表面の気孔が少なくなることを示している。

表 1 吸水率の測定結果

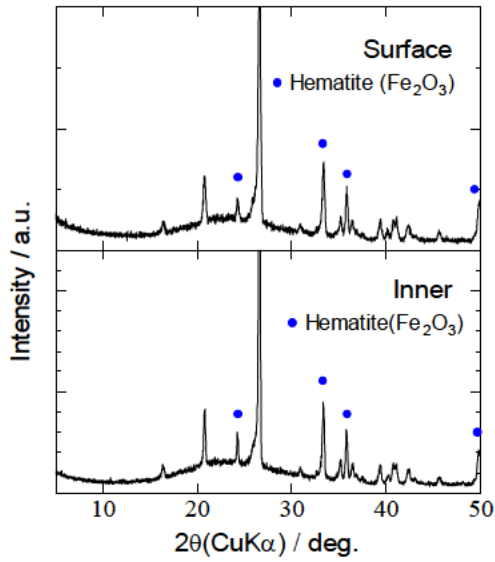
焼成条件	吸水率(%)
1150 酸化	0.24
1200 中性	0.21
1200 還元(約 5%)	0.13
1200 還元(約 11%)	0.17
1200 炭化	0.08

図 3 に、各種雰囲気焼成した X 線回折結果を示す。酸化焼成を除き、急須内部にはすべて鉄コージェライト (Sekaninaite; 理論組成 (Fe²⁺_{1.5}Mg_{0.5})·Si₄·Al₄·O₁₈) が生成していた。急須表面は、還元雰囲気ガスが多くなるにつれて鉄の価数が減少し、Hematite (Fe³⁺)、Maghemite (酸素欠損型 Hematite, Fe²⁺, Fe³⁺)、Magnetite (Fe²⁺, Fe³⁺) が共存した。

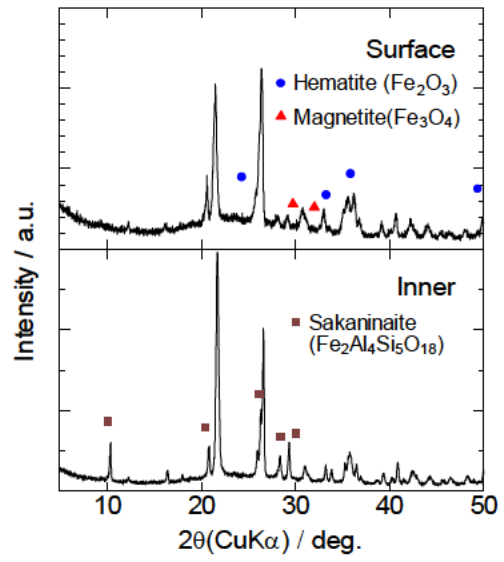
強還元を行っても XRD 上では、Wustite (Fe²⁺) や金属鉄の生成は認められなかった。これは、炉冷時に表面が酸化されるためであると考えられる。

炭化焼成では、鉄に囲まれた中央部に炭素を取り込んだ Cementite (Fe₃C) も生成した。Fe と C が結合できる量はそれほど多くなく、残りのカーボンはグラファイトとして存在するはずである。しかしながら、グラファイトを同定することはできなかった。

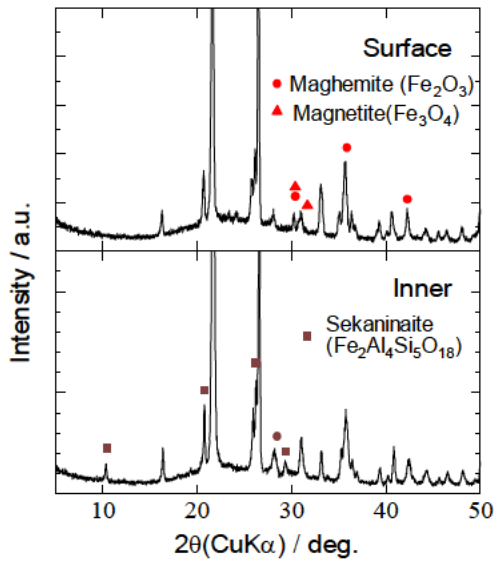
還元焼成素地内部の回折結果から、Fe²⁺を含む Sekaninaite が同定されており、紫泥色を呈する萬古急須は、素地内部まで十分に還元されていることが確かめられた。



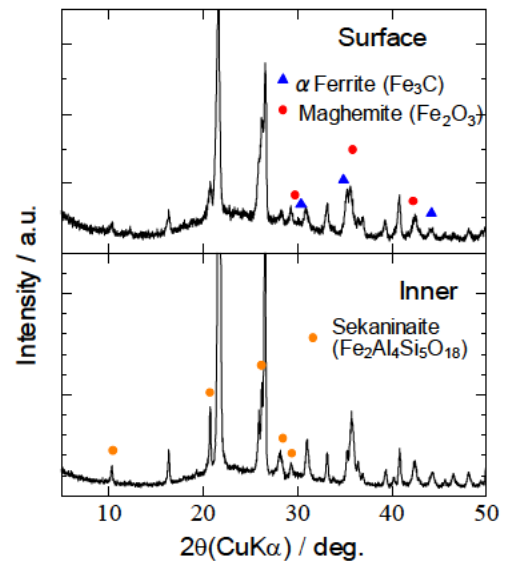
(a)酸化焼成



(b)中性焼成



(c)還元焼成



(d)炭化焼成

図3 各種雰囲気焼成した急須のX線回折結果

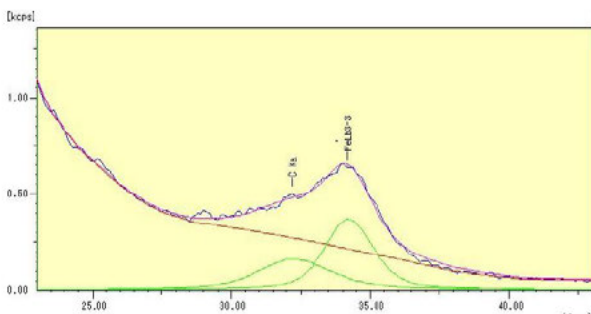


図4 炭化急須表面のXRF分析

図4は、XRFでFP法による定性定量分析結果

(分光結晶;SX-48)を示す。ピーク分離を行うと、 $FeL_{\gamma-3}$ と分離でき、カーボンの存在が確認できた。

高温焼成を行う備前焼は、コランダム上にエピタキシャル成長する火襷(ひだすき)の鉄は、金属鉄まで還元されるものがある^{13,14)}。しかし本研究の萬古焼では金属鉄は認められなかった。

図5に示すESRの測定結果は、室温による測定であるため、 Fe^{2+} のシグナルは、観察されない^{15,16)}。

炭化、萬古強還元の焼成方法を実施した場合、 $g=250$ のシグナルが現れ Fe^{3+} がやや凝集状態であ

ることを示している。また、 $g = 300 \sim 400$ では、強いシグナルがあらわれていることから、 Fe^{3+} が遊離状態であることを示している¹⁷⁾。

測定結果から、還元急須素地には Fe^{3+} の鉄が残っていることがわかった。これは、急須素地の焼成炉中には、酸素分圧(P_{O_2})の存在や、炉冷中の急須表面に現れる鉄の状態を示すものである。

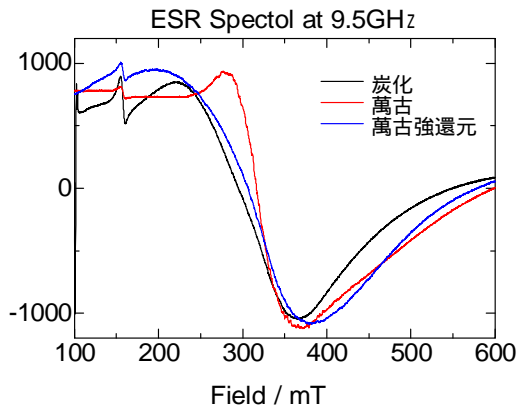


図 5 ESR の測定結果

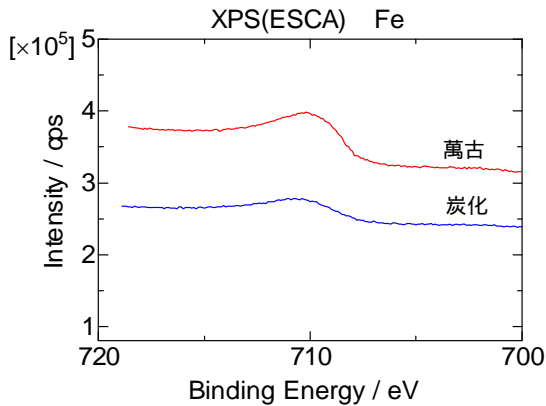


図 6 XPS の測定結果

XPS による鉄の分布を図 6 示す。XPS の測定結果から、710eV にピークがあることから、最表面にも鉄の存在が確認された。

次に、呈味成分の測定結果について示す。図 7 に各種焼成雰囲気中で焼成した萬古急須で淹れた抽出液のタンニンの分析結果を示す。

タンニンの量の最も多かったのが中性焼成で淹れた急須であった。酸化焼成の急須は、全ての鉄が三価になるため、鉄の価数の影響は少ない。しかし、低温焼成のため加熱時間が短くなり、素地に吸水性が残っている影響が考えられる。還元焼

成や、強還元焼成の急須は、表面に酸素欠損型の鉄が析出するため、タンニンの吸着量が多くなったものと考えている。炭化急須は、鉄の影響の他、炭素の影響も考えられる。

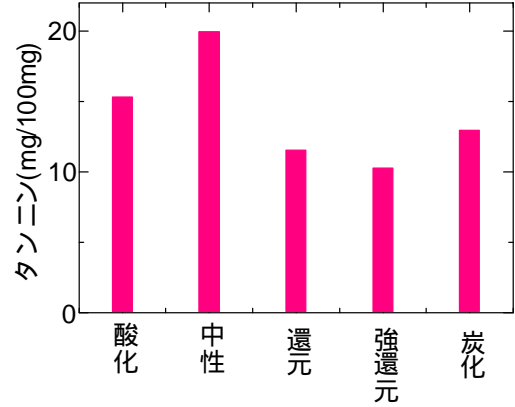


図 7 各種焼成雰囲気中の萬古急須で抽出したタンニンの分析結果

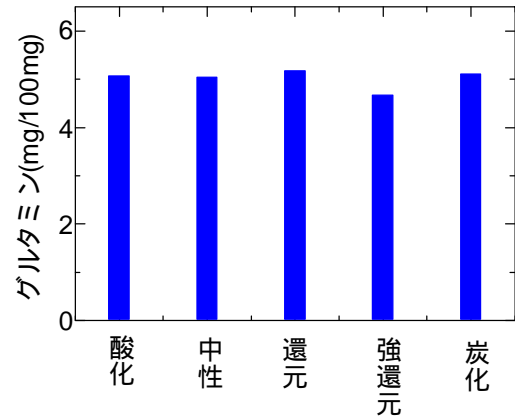


図 8 各種焼成雰囲気中の萬古急須で抽出したグルタミンの分析結果

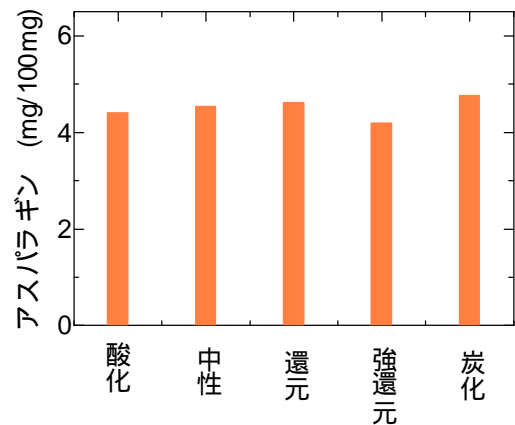


図 9 各種焼成雰囲気中の萬古急須で抽出したアスパラギンの分析結果

図 8, 図 9 に示すように, アミノ酸類は, 表面の鉄の価数の影響はほとんど受けていないことがわかった。

茶の成分中で最も多く, うま味にも関与するとされるテアニンは, 焼成方法の異なる萬古急須の他, 金属アルミニウムやガラス製の急須を用いて測定した. その結果を図 10 に示す. 表面状態がどのような状態であっても, テアニンの吸着量は, ほとんど変化がないことがわかった。

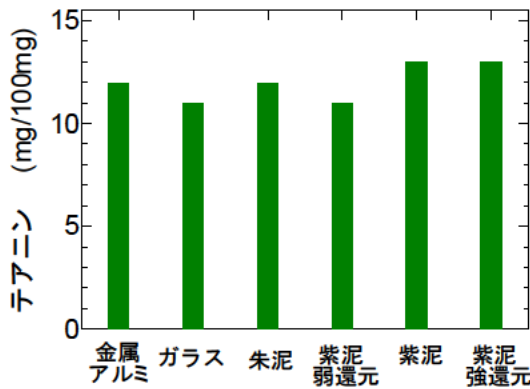


図 10 各種材質の急須で抽出したテアニンの分析結果

図 11 および図 12 に, 物理吸着(×)と化学吸着(▲)の影響度を CO₂ 分子とさらに小さい N₂ 分子を使って貢献度を調べた結果を示す. CO₂ 分子は, 加圧することによって 5mg/100mg 程度の物理吸着が認められた. N₂ 分子のような小さな分子では, 1mg/100mg 以下であり誤差の範囲内であると考えられる. いずれの場合も, 官能基や極性を持たない分子であるため, 化学吸着はほとんど無かった。

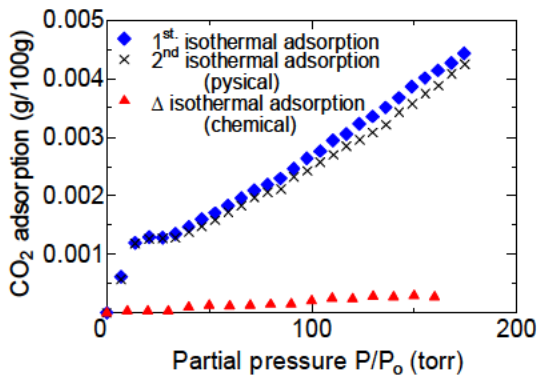


図 11 CO₂ 分子の萬古急須への物理吸着と化学吸着

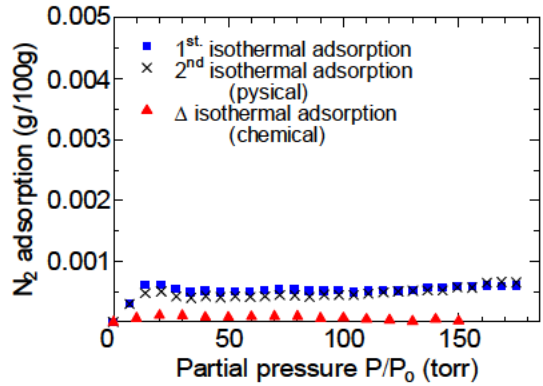


図 12 N₂ 分子の萬古急須への物理吸着と化学吸着

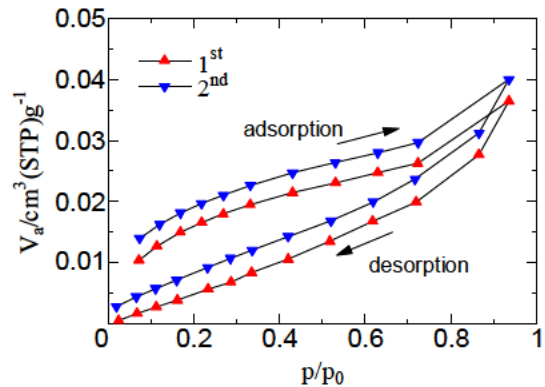


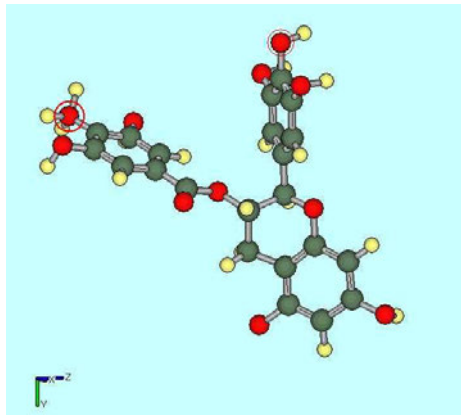
図 13 H₂O を用いた等温吸着離脱曲線

図 13 に H₂O を用いた等温線を示す. 図 13 より, 1 次, 2 次ともに, 低圧ヒステリシスを示している. また, 2 次の等温線が 1 次の上に現れる. これは, 急須表面のようなケイ酸化合物の場合, 表面の一部に水酸基が生じ, 親水性サイトとなる. 2 次吸着では, 1 次で生成した水酸基サイトへ水分子が物理吸着するためである。

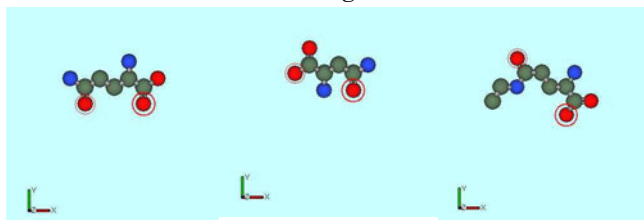
2 次の等温線にもヒステリシスがあることから, 水蒸気の水和は 1 次のみでは十分でないと推測される。

図 14 に, Winmoster¹⁸⁾ で描画した EGCg およびアミノ酸類分子の 3D 構造を示す. EGCg のような大きな分子で, ガレート基を持つものは, アミノ酸類に比べ, 急須表面の鉄の酸素欠陥や凹凸と選択的に結合しやすいと考えられる。

同様に, Winmoster¹⁸⁾ を使って van der Waals 面積および体積を計算シミュレーションした結果を表 2 に示す. EGCg は, アミノ酸に比べて倍以上大きな値を持つことがわかった。



(a)EGCg

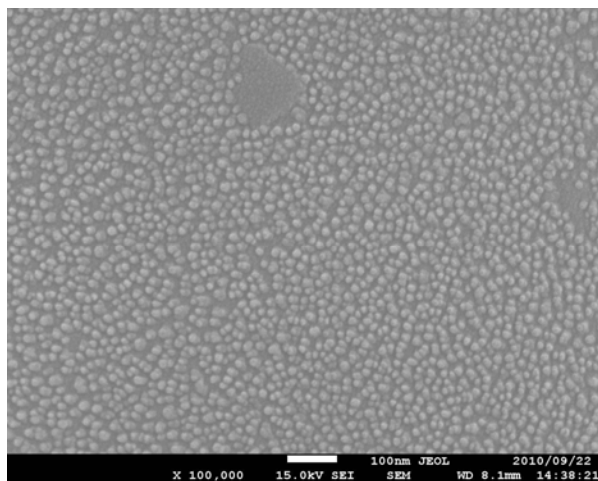


(b)グルタミン (c)アスパラギン (d)テアニン

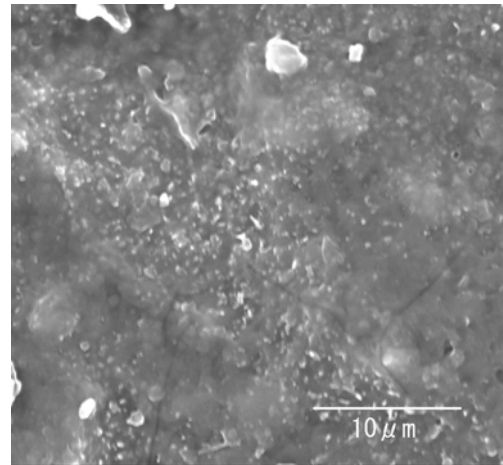
図 14 Winmoster¹⁸⁾で描画した EGCg およびアミノ酸類分子の 3D 構造

表 2 EGCg およびアミノ酸の van der Waals 分子表面積および分子体積

分子名	表面積(x10 ² nm ²)	体積(x10 ² nm ³)
EGCg	4.34	3.66
グルタミン	1.80	1.32
アスパラギン	1.58	1.15
テアニン	2.17	1.64



(a)紫泥急須



(b)炭化急須

図 15 紫泥急須と炭化急須の SEM 像

図 15 に紫泥急須の SEM 像を示す．急須内面に 10nm 程度の微粒子が析出しており、大きな分子である EGCg の吸着に寄与しているものと考えられる．炭化急須は、焼成時間が長く、大きな熱履歴を受けているため、表面がガラス化し、気孔も少ない．そのため、EGCg の吸着が減少したものと考えられる．

緑茶タンニンは、モノマーが主で、紅茶、ウーロン茶のような発酵過程を経た酸化重合がおこらない．そのため、急須表面の鉄イオンとの親和性がよいと考えられる．

4. まとめ

萬古急須のような高含鉄せつ器粘土は、焼成雰囲気により表面の鉄の価数が変化し、還元性雰囲気ガス分圧の上昇とともに酸素欠損を持つ鉄が増加した．しかし、素地内部は酸化焼成を除き、鉄コーゼライト(Sekaninaite)が生成した．

物理吸着と化学吸着を比べた場合、物理吸着の影響の方が大きいことがわかった．

急須表面の吸着は、ポリフェノールのような van der Waals 力の大きな分子が選択的に吸着された．アミノ酸類はグルタミン、アルギニン、テアニンとともに、鉄の価数や表面の凹凸状態、材質の影響を受けなかった．

せつ器質の急須で茶を入れた場合、カテキン類ポリフェノールのような渋味成分が選択的に吸着されるが、うまみ成分であるアミノ酸類の減少がほとんど無いことがわかった．そのため、茶のう

ま味成分であるアミノ酸類の含有量が見かけ上増加する。

茶のおいしさは、呈味成分のみであらわされるものではないが、萬古焼のようなせつ器質の急須でお茶を淹れるとおいしく感じられる傍証が得られた。

謝辞

ESR および XPS の分析には、京都工芸繊維大学竹内准教授および塩野准教授にご指導いただいた。テアニンの分析は、(財)食品分析開発センター-SUNATEC に協力いただいた。ここに記して感謝します。

参考文献

- 1) 岩崎邦彦：“緑茶のマーケティング - 茶葉ビジネスからリラックス・ビジネスへ - ”。(社)農産魚村文化協会 (2004)
- 2) Takehiko Yamamoto ed. et al.：“Chemistry and Application of Green Tea”. CRS Press (1997)
- 3) 山内善正ほか編：“おいしさの科学”。朝倉書店 (2004)
- 4) 稲垣順一ほか：“急須の材料が緑茶の渋味強度へ及ぼす影響の考察”。三重県科学技術センター工業研究部研究報告書，31，p125-128 (2007)
- 5) N. Hayashi et al.：“Techniques for Universal Evaluation of Astringency of Green Tea Infusion by Use of a Taste Sensor System”. Biosci. Biotechnol. Biochem. 70 (3), p.626-631 (2006)
- 6) N. Hayashi et al.：“Evaluation of the Umami Taste Intensity of Green Tea by Taste Sensor”. J. Agric. Food Chem., 56, p7384-7387 (2008)
- 7) M. Wakamatsu et al.：“Influence of Kiln Atmosphere on Color and Sintering Properties of Red Clay Containing Iron”. Yogyo-Kyokai-Shi. 93. [7]. P349-356 (1985)
- 8) Yuzo Mizukami et al.：“Simultaneous Analysis of Catechins, Gallic Acid, Strictinin, and Purine Alkaloids in Green Tea by Using Catechol as an Internal Standard”. J. Agric Food Chem, 55, p4597-7964 (2007)

9) 池ヶ谷賢次郎ほか：“茶の分析法”。茶業研究報告．71, p53-74 (1980)

10) 茶業技術研究所化学研究室：“茶の公定分析法”。茶業試験場研究報告, 6, p168-172 (1970)

11) 木幡勝則：“緑茶研究と分析化学”。BUNSEKI KAGAKU, 51, 7, p479-485 (2002)

12) 竹富和美ほか：“茶の製法と形状の違いが茶浸出成分に与える影響”，永原学園西九州大学・佐賀短期大学紀要，36，p41-46 (2006)

13) Yoshihiro Kusano et al.：“Microstructure and Formation process of the Characteristic Reddish color Pattern Hidasuki on Bizen Stoneware: Reaction Involving Rice Straw”. Chem. Mater., 16, p3641-3646 (2004)

14) Private contact .

15) J. S. Orton: “Electron Paramagnetic Resonance”, Pitman. London (1968)

16) 若松盈ほか：“酸化鉄 8wt%を添加した鉄釉の色調に炉内雰囲気を与える影響”。日本セラミックス協会学術論文誌，96, 6，p677-680 (1988)

17) 石田信吾ほか：“高濃度の鉄分を有する赤色粘土とその焼成物の ESR による研究”。Yogyo-Kyokai-Shi . 92 . 6 . P78-83 (1984)

18) 千田範夫：“分子計算支援システム Winmoster の開発”。出光技報．49. 1. P106-111 (2006)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)