

ワインの品質とフェノール化合物

横塚 弘毅*

Wine Quality and Phenolic Compounds

Koki YOKOTSUKA*

* *The Institute of Enology and Viticulture, Yamanashi University Kofu, Yamanashi 400*

1. ワインにおけるフェノールの重要性

天然のフェノールの多くは二つ以上のフェノール性水酸基をもつ、いわゆるポリフェノールである。ワインフェノールもまた例外ではなく、ほとんどすべてのフェノールはポリフェノールで、以前からタンニン物質として知られてきた。赤、白、ピンク、琥珀色などの色調や苦味や渋みなどの呈味の違いで代表されるワインの多様性の大部分はフェノール化合物に由来する。

‘におい’のあるフェノールもワインにごく少量存在するが、ほとんどのフェノールはにおい成分ではない。すなわち、ワインを木樽内で発酵したり、貯蔵したりするときを除いて、ワインのにおいに直接寄与することは希で、フェノールがワインの品質に直接関与するのはそのフレーバー、色調及び濁り^{1)~4)}の面である。フレーバーは、口中におけるにおいや味で構成される総合的なものであるが、ワインの味とフレーバーを明確に区別するのは難しい。苦味と渋みはフェノールがワインのフレーバーで果たす最大の役割である。これらは大抵の場合同時に感じられ、相互に関連している。苦味や渋みは酸味と密接に関連し、ワインの酸味が少ないと容易に識別できる。しかし、ワインのpH(2.8~4.0)ではフェノールの水酸基はイオン化せず、またフェノールはカルボキシル基をもたないので酸味や塩味に直接に関与することはない⁵⁾。苦味はブドウ果汁中のフェノール酸や果皮・種子から溶出したフラボノイドタンニンからも生じるが、渋みは主として後者に由来する。渋み(本当の味で

はない)は口中の感覚で、唾液中の糖タンパク質が一種の収斂剤である渋み物質、タンニンによって不溶化され、唾液の粘性が減少し、口内表面の滑らかさを失わせるために起こる現象である⁶⁾⁷⁾。タンニンの重合度は苦味や渋み、またタンパク質との反応性に深く関わっている。重合度が低い(分子サイズの小さな)フェノール化合物はあまりに小さいので反応性が弱く、一方高度に重合したタンニンは分子サイズが大きすぎて不溶化するか、あるいはタンパク分子と適合せず結合を起こさない。最大の渋みは中間的なサイズのタンニンから生まれ、テトラマーが最も強い渋みをもつ^{7)~9)}。フラボノイドダイマー(プロシアニジンB)は渋みをもち、タンパク質を沈殿させる最小の単位であり²⁾³⁾、これ以上の分子サイズのものをタンニンと呼ぶ。タンニンとタンパク質との結合の程度はタンパク質分子のサイズにも影響され^{1)~3)}、両者の物理的、化学的な性質が適合したとき最大の凝集を生む。

苦味や渋みの程度は、ワインを飲むときの温度に左右される。温度が低いとき、より強く苦味や渋みを感じる。例えば、同じ赤ワインを10°C、18°C、22°Cで飲んだとき、10°Cでは十分なコクと強い渋みに、18°Cでは柔軟でスムーズな味に、22°Cではホットで薄い味に感じられる¹⁰⁾。これが、多量のタンニンを含む赤ワインは室温近くでサービスされるという理論的根拠の一つになっている。

我々が、ワインをグラスに注ぎ、まず初めに評価するのは、ワインの外観である。白ワインの黄色、黄金色、

* 山梨大学発酵化学研究施設(〒400 山梨県甲府市北新1丁目13-1)

赤やロゼワインのピンクや赤色は、消費者を最初に魅了するファクターであるが、その主役をつとめることができるのはフェノールだけである。フラボノイドが酸化されると高分子ポリマー（タンニン）となり、フェノール自身が沈殿を始め、またそれらは重酒石酸カリウムやタンパク質などと結合し、混濁を形成し、沈殿する^{1)~3) 11)~13)}。

2 ワインフェノールの起源

ワインフェノールは、フラボノイド型と非フラボノイド型フェノールとに大別される。ワインの色やフレーバーは、これらの二つのフェノール群で説明できることが多く、またそれらの含量は、ブドウ品種自身の性質やブドウ樹の生育の状態、ワインの醸造条件や熟成の状態、あるいはワインの製造法と密接に関連している^{14)~16)}。酸性ホルムアルデヒドはフラボノイド A 環の電子に富む 6-または 8-位の炭素と結合し、二つのフラボノイド A 環の間でメチレン架橋を形成し、沈殿となる。このとき、A 環をもたない非フラボノイド型フェノールはホルムアルデヒドと反応しないので、反応後に溶存しているフェノールが非フラボノイド型フェノールである。よって、280 nm での吸収やフォーリン-シオカ

ルト法等で全フェノール量を測定しておけば、フラボノイドと非フラボノイド型フェノールの含量を知ることができる¹⁷⁾。

表 1 に示すように、赤ブドウのフェノール含量の平均は 5631 mg kg^{-1} (本稿では全て没食子酸換算で示す)¹⁸⁾、白ブドウのそれは 3893 mg kg^{-1} である⁸⁾。大部分のフェノールは種子と果皮にあり、赤ブドウでそれぞれ約 63% と 33%、白ブドウで 71% と 23% で、ジュース中には 2~5% が存在する程度である⁸⁾。

白ブドウを圧搾した後、すぐに流下させ（フリーラン果汁）、清澄化したジュースからつくった白ワインは最も全フェノール含量が低く、 $50\sim350 \text{ mg l}^{-1}$ 、平均 250 mg l^{-1} しかない⁸⁾。アリカント・ブーシェ、ルバイヤードなどの赤色ジュースをもつブドウや、パルプ中にかなり多くのタンニンを含む数種のブドウからつくったワインを除けば、ジュースからつくったワインはほとんどフラボノイドを含まず、少量の（数 10 mg）カテキンやエピカテキンを含むだけで、大部分非フラボノイド型フェノールである。白ワインの製造中にブドウの固形物との接触時間を長くすると、全フェノール含量が増し、フレーバー、特に苦味や渋みが増加することはよく知られてきた^{15) 16)}。ライトな白テーブルワインにおいてフェ

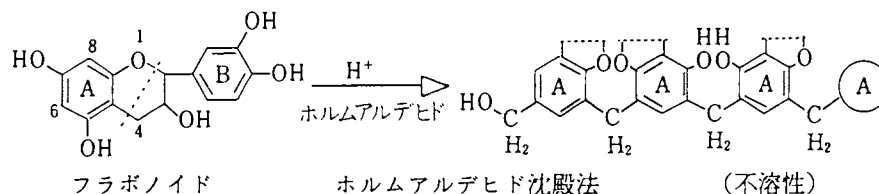


表 1 ブドウ及びテーブルワインの全フェノール含量

ワイン用 組 織	ワイン用ビティス・ビニフェラブドウの全フェノール含量 [mg · kg ⁻¹ ベリ (没食子酸換算)] ⁸⁾	
	白ブドウ	赤ブドウ
果皮	904	1859
圧搾パルプ	35	41
ジュース	176	206
種子	2778	3525
計	3893	5631

試料数	ワインの全フェノール含量 [平均値, mg · l ⁻¹ (没食子酸換算)] ^{19)~21)}	
	白ワイン	赤ワイン
国産白ワイン	129	303
国産赤ワイン	85	1338
国内市販カリフォルニア白ワイン	171	412
国内市販フランス白ワイン	24	270
国内市販フランス赤ワイン	23	1953

ノール含量が増すことは、通常ワインの品質が劣化することを意味する。この場合渋みのための全フェノールの弁別閾値は 100 mg l^{-1} である²⁴⁾。

赤ブドウ中には全種類のフェノールが含まれ、それらの生合成は遺伝的な支配を受けるが、量的組成はブドウ品種やその生育環境で変わり、特にアントシアニン量で顕著に見られる^{8) 25)~27)}。ほとんどの赤ブドウのアントシアニンは果皮組織に局在し、果皮から液体部分へフェノールを遊離させなければ、ジュースやワインにアントシアニンが含まれることはない。これはアントシアニン以外の他のフラボノイドでも同様である。ブドウ種子もまたフラボノイドの供給源で、ワイン中には主としてプロシアニジンの形で存在する。赤ワインの全フェノール含量の範囲は広く、渋みの程度も様々である^{8) 28)}。穏やかな渋みをもつ赤ワインは 1300 mg l^{-1} 以下の全フェノール含量をもち、コクのある赤ワインに 1400 mg l^{-1} が含まれ、 2000 mg l^{-1} を越えるとほとんどの人にとって渋すぎるワインとなる。正常な赤ワインの渋みの弁別閾値は約 250 mg l^{-1} である⁸⁾。近年、消費者の好みはライトで渋みの少ない赤ワインであるが、プレミアムな、あるいは熟成によって酒質を上げることのできる赤ワインの場合には、 1400 mg l^{-1} 以上のフェノール含量が要求される。このようなワインをつくるには果皮や種子との醗し発酵時間を若干長めにする必要がある^{8) 15) 16) 29)}。

このように、ワインフェノールの主要な起源は、原料としたブドウであるが、ブドウ以外からも若干のフェノールがワインに加わる。ワイン発酵中、酵母によって非フェノール物質、チロシンがフェノール誘導体であるチロソールとなる。チロソールは苦味があり、赤ワイン中に平均約 29 mg l^{-1} 、白ワイン中に約 22 mg l^{-1} が含まれ³⁰⁾、15% エタノール水溶液中に 14 mg l^{-1} のチロソールがあれば苦いと感じられる³¹⁾。

オークの木樽中で発酵あるいは貯蔵したとき、樽壁から非フラボノイド型フェノールがワインへ移行す

る^{17) 32) 33)}。230 l-容のヨーロッパオークの新樽に1年間ワインを貯蔵すると約 250 mg l^{-1} の非フラボノイド型フェノールがワインに加わる³⁴⁾。オークフェノールには主成分としてリグニン分解物やエラールグタンニンがある^{35) 36)}。エラールグタンニンは加水分解型タンニン（酸、アルカリあるいはタンナーゼで加水分解されるフェノールをいう）の一種で、通常のワイン製造条件では見いだされない。1 l のワインにヨーロッパオーク固形物 25 mg が抽出されればオークの香味の閾値に達する。この中には約 13 mg の（フラボノイドではなく）非フラボノイド型フェノールが含まれる^{17) 34)}。従って、新樽中に1年間貯蔵すれば閾値をはるかにこえるオークフレーバーがワインに与えられることになる。

以上のように、ブドウの破碎や圧搾の度合い、マストの清澄化やスキンコンタクトの程度などによってプロシアニジンやアントシアニン、タンニンポリマー、色素ポリマーなどの含量は著しく異なる^{15) 16)}。また、ワイン製造工程における酸化（空気との接触、亜硫酸の添加、瓶詰め時の窒素ガスの封入の有無）、殺菌（加熱充填、添加剤の種類と量及び添加時期）、熟成（温度、光、湿度などの環境、ステンレススチール製タンク、木樽あるいはガラス瓶などの容器の種類と貯蔵期間）などによってもフェノール組成は変化を受け、ワインの色調やフレーバーが異なってくる^{15) 16)}。

3. 非フラボノイド型フェノール

若い赤及び白ワイン中の非フラボノイド型フェノール量は比較的一定（約 200 mg l^{-1} ）と報告³⁷⁾されている。この量は清澄化された新鮮なジュースのフェノール量とほぼ一致する^{8) 37) 38)}。筆者の日本産ワインについての非フラボノイド型フェノールの分析値はこれより高いが、ある限られた範囲にはある^{19)~21)}。基本的にはワインへ移行する果皮や種子のフェノールはフラボノイドであり（果皮液胞には高濃度のヒドロキシシナム酸塩が存在

表 2 赤テーブルワインの色素パラメータ

試料	試料数	Color Density ($A_{520} + A_{420}$)	全アントシアニン ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	全フェノール ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
国産マスカット・ベリー A ^{a)}	15	3.7	215	1 038
国産カベルネ・ソービニオン ^{a)}	15	6.0	156	1 145
豪州産カベルネ・ソービニオン ^{b)}	79	7.6	366	1 567
豪州産シラズ ^{b)}	103	7.6	355	1 567

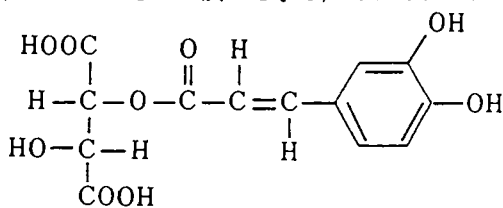
a) 1989~93年産。1994年に分析^{20)~22)}

b) 1976年産。1983年に分析²³⁾

するが³⁹⁾、これらの組織からワインへ移行する非フラボノイド型フェノールとして、アントシアニンの糖に結合しているヒドロキシシナム酸アシルグループ (*p*-クマール酸とコーヒー酸) を挙げることができる^{25) 40) 41)}。フラボノイドが加熱あるいは微生物の作用で非フラボノイド型フェノールに転換する例はあるが、ワインの品質に影響を与えるほどではない^{8) 42)}。

におい成分となっているフェノールは、揮発性で、小さな分子であり、有機溶媒に容易に抽出される単純フェノールに属する。バニリンやメチルサリシレートのような個性的なにおい、フェノール、クレゾール、グアイアコール、オイゲノールのようなピリッとした刺激のある、スモーキーなおいが揮発性フェノールの代表的なものである。多くの揮発性フェノールは、それらの濃度によってワインに異なったフレーバーを与える。例えば、低濃度ではスパイシーと感じられても、高濃度では刺激的で荒々しいにおいになる。若いワイン中の全揮発性フェノール含量は非常に低く、フェノール換算で1.5~3.2 mg l⁻¹であり⁴³⁾、一般に閾値^{44) 45)}以上には存在するものは少なく、それらがワインのフレーバーに果たす役割は付加的なものである。

サリチル酸、バニリン酸、ゲンチシン酸、プロトカテキュ酸、シリング酸、没食子酸は安息香酸誘導体である。これらもまた重要な非フラボノイド型フェノールであるが、個々の成分の含有量は少なく、それらのほとんどは閾値以下の濃度でしか存在せず、赤ワインには合計50~100 mg l⁻¹、白ワインには1~5 mg l⁻¹含まれる程度である⁴⁶⁾。これらのフェノールは不揮発性で、一般に苦味があり、またあるものは渋みを示し、それぞれのフェノー

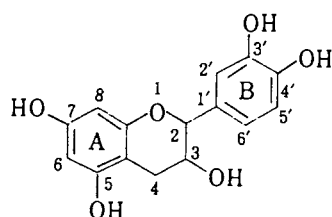


カフタリック酸 (ヒドロキシシナム酸塩)

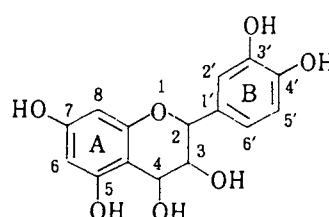
ルのビール中における閾値は、一般に、10~50 mg l⁻¹であり、水中ではその半分の値となる⁴⁷⁾。

今まで述べた非フラボノイド型フェノール量は、ワインの全非フラボノイド型フェノール (約200 mg l⁻¹) の約1/4であり、残りの約3/4 (約150 mg l⁻¹) はヒドロキシシナム酸類に属する^{48)~52)}。ヒドロキシシナム酸の中で、ワインに最も多量に含まれるのは、コーヒー酸と酒石酸のエステルであるカフタリック酸 (caftaric acid) である。次いで*p*-クマール酸と酒石酸のエステルであるクータリック酸 (coutaric acid) あるいはコーヒー酸とキナ酸のデブシードであるクロロゲン酸が多く含まれる^{53) 54)}。コーヒー酸の代わりにフェルラ酸や*p*-クマール酸がキナ酸と結合した同族体の報告もある^{54)~56)}。クロロゲン酸類は一般に苦味を有する。市販の230点の白ワインを調べた結果、コーヒー酸として17~130 mg l⁻¹、平均64 mg l⁻¹ (カフタリック酸として110 mg l⁻¹) が含まれた⁵⁷⁾。ジュース中のヒドロキシシナム酸塩濃度は約60~310 mg l⁻¹で、このフェノールのブドウでの生合成は遺伝的にコントロールされているらしい⁵⁸⁾。これらのシナム酸塩、特にカフタリック酸は白ワインの色調やフレーバーにとって重要で、トランス型とシス型があるが、トランス型が安定で量的にも多い⁵⁸⁾。シナム酸塩は、ジュースのわずかなエアレーションにも敏感に反応し、またポリフェノールオキシダーゼによる酵素酸化を受けキノンとなるが^{59)~64)}、ジュース中のグルタチオンと結合してグルタチオニル誘導体を形成し、あるいは酵素分解され遊離のシナム酸となり、エチルエステルを生成する。

ヒドロキシシナム酸には穏やかな苦味があり、コーヒー酸やフェルラ酸には苦味とともに渋みもある。これらのフェノールを舌の上に直接にのせて呈味をみたとき、閾値はかなり低く数 mg l⁻¹であるが、ワイン中では数10 mg l⁻¹と上がり、結局多量に含まれるカフタリック酸がワインのフレーバーに影響すると考えられる⁶⁵⁾。



カテキン (フラバン-3-オール)



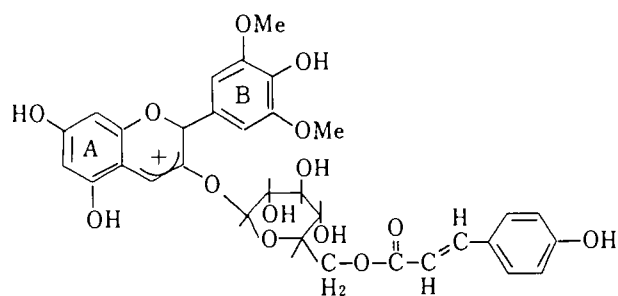
ロイコシアニジン (フラバン-3,4-ジオール)

4. フラボノイド

フラボノイドは二つのベンゾール核 A 環と B 環が一つのピラン環でつながった基本構造をもつ一連の化合物で、ブドウやワイン中には、カテキン（フラバン-3-オール）、フラボノイドタンニン、フラボノール、フラバノン、フラバノール、フラベン、カルコン、アントシアニンが知られている。A、B 両環には多くの水酸基があり、A 環はフロログルシン型のものが大部分で、B 環は 4'-モノフェノール、3', 4'-ジフェノール、3', 4', 5'-トリフェノールのものや、水酸基がメトキシ基で置換されているものも多い。清澄化した果汁のフラボノイド含量は非常に低く、このような果汁から製造した白ワインはフラボノドをほとんどもたないが、一般には白ワインはブドウの破碎・圧搾のとき果皮や種子から溶出した 0~200 mg l⁻¹ の範囲のフラボノイド（主にカテキン、エピカテキン、プロシアニジン）を含み⁶⁶⁾、赤ワインは醸し発酵中に多量のフラボノイドを果皮や種子から獲得する。SINGLETON と NOBLE によれば⁵²⁾、若い赤テーブルワインが 1400 mg l⁻¹ の全フェノールをもつとしたら、没食子酸換算で、200 mg l⁻¹ の非フラボノイド、120 mg l⁻¹ のアントシアニン、多分 50 mg l⁻¹ のフラボノール、250 mg l⁻¹ のカテキン類、750 mg l⁻¹ のアントシアノーゲン（フラボノイド）重合体をもつ。これらのフラボノイド重合体の濃度はそれらの閾値の 5~10 倍であり、ワインに渋みと苦味を与えていることは間違いない。

4-1 アントシアニン

典型的なワイン用ブドウのアントシアニン含量は、約 500~1000 mg l⁻¹ であるが⁶⁷⁾、ブドウの全てのフェノールがワインに移行するわけではない。果皮アントシアニンは、発酵によって生じたアルコールによってワインへ抽出され、通常発酵開始後一週間以内に最大の色素抽出量が得られる。同時に渋みのあるフラボノイドが抽出され、その抽出はさらに続くので⁶⁸⁾、醸し発酵期間はワイ



マルビジン-3-β-(6-p-クマロイル)-D-グルコシド

ンのフレーバーにとって重要である^{15),16)29)}。非常に若いワインには 200~500 mg l⁻¹ のアントシアニンが含まれ^{8)69)~71)} (表 2)、熟成が進むにつれて徐々に減少し、10 年後にアントシアニンモノマーが含まれることはなく、アントシアニンと他のフェノールとが縮合した、黄色みを帯びた赤色、赤褐色あるいは褐色の色素オリゴマーやポリマーが存在する^{22)72)~74)}。ブドウやワインのアントシアニンは、シアニジン、ペオニジン、ペチュニジン、マルビジン、デルフィニジンの 5 種のアントシアニジン誘導体として含まれる^{25)75)~77)}。アントシアニンは、ブドウにはアントシアニジンの形では存在せず、すべてそのグルコシドとして見いだされる。ワイン中でアントシアニンから加水分解によってグルコースがとれたアントシアニジン（アグリコン）は不安定で、そのままでは長く存在しない。ヨーロッパブドウとして知られているビティス・ビニフェラのアントシアニンは 3-グルコシドのみで、アメリカ系ブドウであるビティス・ラブルスカなどには 3, 5-ジグルコシドもまた含まれる。赤の 2, 3 品種を例外として、アントシアニンの 3 位の炭素に結合したグルコースのかなり多くは、酢酸、p-クマール酸、コーヒー酸などでアシル化されている⁸⁾²⁵⁾⁷⁸⁾⁷⁹⁾。

若いワインにおいてさえ、大部分のアントシアニン色素は色素ダイマーあるいはさらに大きな分子となっている^{80)~83)}。アントシアニンの 4 位の炭素とプロシアニジン（タンニン）の 6 位あるいは 8 位の炭素間で結合が起こる。また、あるフェノールはワインの熟成中に分子状酸素と反応し、相当するキノンと過酸化水素を形成し、後者はエタノールを酸化してアセトアルデヒドにする⁸⁴⁾。アセトアルデヒドの存在でアントシアニジンとタンニン前駆体との間で付加反応が起こり、色素の安定化が起こる。このときすでにタンニンの分子量が大きければアントシアニジンをさらに付加したポリマーは不安定となり沈殿する^{80)~83)}。

アントシアニンのフレーバーは穏やかな（明確でない）ものであるが、ワインのコクあるいは芳醇さには間違いなく貢献している。若い赤ワインが渋くて苦いのは、アントシアニンとともに果皮（種子よりも早く抽出される）や種子から抽出される他のフェノール（主にプロシアニジン⁶²⁾）や、アントシアニンとは別のフラボノイドとの縮合したポリマーによる^{80)~83)}。従って、アントシアニンのワインの品質における役割の主なものは赤ワインやロゼワインの色調に関することである。これらについては後に述べる。

4-2 フラボノールとフラバノール

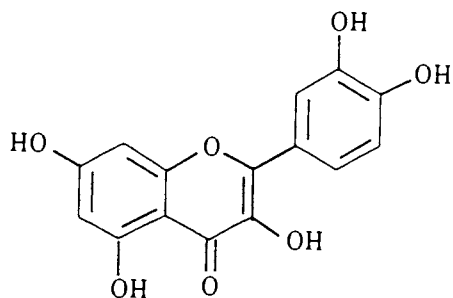
4位にケトンをもつフラボノイドは語尾にオンをつけて呼び、フラバノン、フラボン、フラバノール、フラボノールが知られているが、ブドウやワイン中にはフラボンやフラバノンは全くないか、あるいは数 mg l^{-1} しか存在しない⁸⁵⁾⁸⁶⁾。ブドウにはフラボノールであるケンフェロールやケルセチンが3-グルコシドとして存在し、一方ライトな白ワイン中にはフラボノールはほとんどないが、赤ワインには20~100 mg l^{-1} が含まれ、これは容易に加水分解されるので、アグリコンの形で見いだされる⁶⁷⁾。5%エタノール水溶液中での苦味の閾値は、ケンフェロールで20 mg l^{-1} 、ケルセチンで10 mg l^{-1} である⁸⁷⁾。普通ケルセチンが最も多量に含まれ、ケンフェロール(3'-デオキシケルセチン)やミリセチン(5'-ヒドロキシケルセチン)はごく少量である。一方、フラバノールは3-ラムノシド形のジヒドロケルセチンやジヒドロケンフェロールが存在するが、量的には少ない⁸⁸⁾⁸⁹⁾。

4-3 カテキン類(フラバノール、フラバン-3-オール)

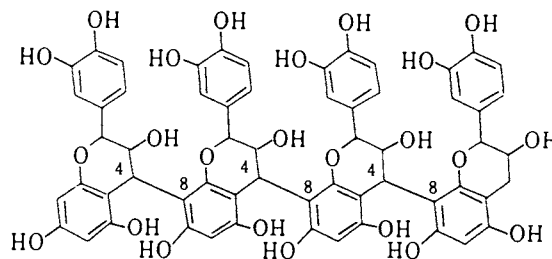
フラバン-3-オールには、B環につく水酸基の種類によってアフェレキ、カテキン、ガロカテキンがある。ブドウ中には主として(+) -カテキン(2, 3H-トランス)と(-) -エピカテキン(2, 3H-シス)がある。これに加えて、少量の(+) -ガロカテキン(2, 3H-トランス)と(-) -エピガロカテキン(2, 3H-シス)の3-ガラレートエステルを含む⁹⁰⁾⁹¹⁾。カテキンとエピカテキンは同程度含まれ、赤ワインには100 mg l^{-1} 以下⁹²⁾、白ワインには痕跡量~約50 mg l^{-1} が含まれる⁸⁸⁾。カテキンの配糖体は知られていない。カテキンは苦味をもち、5%エタノール中での閾値は20 mg l^{-1} であるが、渋みはない⁸⁷⁾⁹³⁾。

4-4 フラバン-3, 4-ジオール, アントシアノーゲン, プロ(アント)シアニジンと縮合型タンニン

フラバン-3, 4-ジオールであるロイコアントシアニジン



ケルセチン (フラボノール)



縮合型タンニン (フラボラン)

ンモノマーはブドウやワイン中にないので、アントシアノーゲン(容易にアントシアニジンに変わる)はダイマーあるいはそれ以上大きなフラボランとして存在する^{94)~97)}。フラバン-3, 4-ジオールの4位の炭素とこれとは別のフラボノイドの6位か8位の炭素とが共有結合する²⁵⁾。もしも結合物の4位の炭素に反応性があるならば縮合反応は続き、3~4あるいはそれ以上のポリマーができる。ほとんどのワインタンニンはロイコアントシアニジンのポリマーで、カテキンと反応すれば4位の炭素は反応性がなく、縮合反応はダイマーの段階で安定化される²⁵⁾⁹⁸⁾。普通、このような縮合型タンニン(ときどきフラボランと呼ばれる)は、エピカテキンの繰り返しユニットよりなり、カテキンユニットで終わる。この重合体構造は酸と加熱されたとき分解され、少なからぬシアニジン(もしもガロカテキンユニットならばデルフィニジン)といくらかのカテキン(少なくともターミナルユニットであるカテキン)を生じる。これらのタンニンはアントシアノーゲンあるいはプロシアニジンであり、ブドウ種子や果皮の主要な成分である⁸⁾⁹⁾⁹⁹⁾。

カテキン、フラバン-3, 4-ジオール、フラボノール、タンニンは相互に反応し、より大きな分子量の化合物となる。タンニンと呼ばれるダイマー(約500)~デカマー(約3000)位までの渋み(収斂性)のあるポリフェノールは、タンパク質を沈殿させることができる^{94)~97)}。さらに大きな分子量のタンニンはワインに溶けない。タンニンには縮合型と加水分解型があるが、タンニン酸と処理したり、木樽中で熟成等しない限り加水分解型タンニンがワインに存在することはない。

カテキンは苦味があるが、渋みはない⁸⁸⁾⁹⁴⁾。これに対して、フラボノイドダイマー~オリゴマー、ポリマー(また苦味をもつが渋みの少ないフロバフェンも含む)は渋みと苦味をもつ。苦味の閾値は、カテキン類が200 mg l^{-1} 、オリゴマー(ダイマーはかなり渋く、テトラマーは最も渋い)⁹⁾が120 mg l^{-1} 、高分子タンニンとフロバフェンが12 mg l^{-1} 、全フェノールが80 mg l^{-1} であ

り¹⁰⁰⁾, 大きな重合体になるほど単位重量あたりの苦味が増すことが分かる。

5 ワインの色調

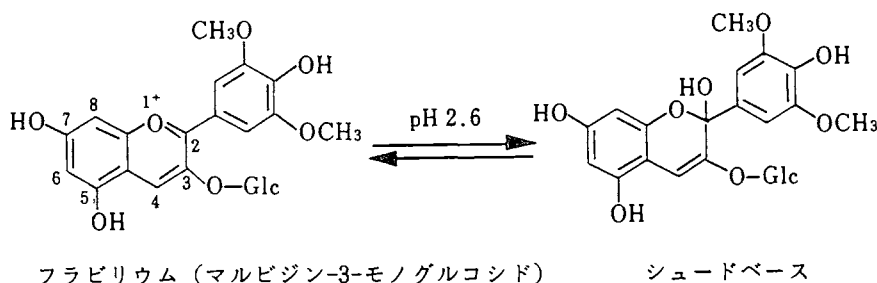
新鮮なブドウ果汁はほとんど無色であるが、白ワインはその醸造中や熟成中に薄い黄色～黄金色あるいは褐色の色合いを増す。黄色～黄金色は、ヒドロキシシナム酸塩やフラボノイドから酸化的に生じた白ワインの正常な色である。一方、褐色は、ワインの貯蔵中の過剰な酸化によって生成した主にフラボノイドポリマーに由来し、ネガティブと感じられる色合いとなるばかりか、ワインのフレーバーに悪い影響を与える¹⁰¹⁾。これらとは別にワイン製造中に生成され、ポリビニルピロリドンにも吸着しない黄色色素があるが、その化学構造は知られていない。

赤ワインの赤色はブドウ果皮から溶出したアントシアニンに由来し、若いワインの色調は熟成・貯蔵中に变化する。この色調の変化はワインの貯蔵中にアントシアニンが様々な化学変化を受け、その組成が変わるからである。非常に若い赤ワインの全アントシアニン量(全フェノール量ではない)は約100～1000 mg l⁻¹の範囲にあり、フルボディーの赤ワインでは500 mg l⁻¹位である¹⁰²⁾。全フェノールと全アントシアニン量はほぼ比例し、また赤色の薄い赤ワインは貯蔵中に酸化され易く、品質の劣化がはやい^{22) 23)}。これに対してコクのある赤色の濃いワインは熟成すると渋みが減少し、スムーズな呈味となり、長期の貯蔵に耐える²²⁾。アントシアニン濃度の減少は温度、空気との接触の程度、pH、遊離の亜硫酸濃度などによって影響される^{22) 62)}。

若い赤ワインの赤色は主にアントシアニンモノマーによる^{22) 73) 74)}。それぞれのモノマーには特有の色合いがある。例えば、デルフィニジン色素は青みがかった赤色で、ペオニジンやマルビジンはより純粋な赤色である。しかし、若い赤ワインの色調とこれに含まれている各アントシアニンの純粋な標品からつくった色素混合溶液のそれとは必ずしも一致しない。製造後数年以上経った赤ワイ

ンの色調はいつでもアントシアニンモノマーだけによるのではない^{22) 74) 103) 104)}。ワインの熟成が進むにつれてモノマー量が減少し、アントシアニン(アントシアニン)のヘテロサイクリック環の4位のカルボニウムイオンとプロシアニジンやカテキンの求核性の6位あるいは8位の炭素との相互作用によって生成した色素オリゴマーやポリマーの色調がワインの主要な色調となり、醸造後6～10年もするとモノマーが存在することは滅多にない^{22) 80) 83)}。熟成されるとともに、すなわち酸化が進むと赤色の520 nmでの吸光度(A₅₂₀)が減少し、褐色の420 nmの吸光度(A₄₂₀)が増加する。よってA₄₂₀/A₅₂₀の比はワインの酸化の度合いを示す一つの尺度となる¹⁰⁵⁾。若いワインではこの比は0.5付近にあり、酸化されたワインは1をこえる²²⁾。色素オリゴマーやポリマーはワインのpH変化や亜硫酸の存在によって比較的に影響を受け難いのに対して、アントシアニンモノマーは過剰の亜硫酸(例えば0.3%)の添加によって漂白される^{22) 73) 74)}。またワインの酸性が強まるにつれてアントシアニンは明るい色になり、フラビリウムカチオンの割合が増え、逆にpHが上昇するにつれて無色のカルビノール-シュードベース、青色のキノイダルベース、ほぼ無色のカルコンに変わる。すなわち、アントシアニンのpKaは2.6(マルビジン-3-グルコシドの場合)にあり¹⁰⁴⁾、ワインのpH 3～4では無色のアントシアニン形が多い。亜硫酸はアントシアニンの4位に結合し、赤色を無色にするが、アセトアルデヒドの存在で再び赤色となる^{73) 74)}。

若い赤ワインの赤色は、それに含まれるアントシアニンと同じ種類の、同じ濃度のものを溶解したモデル溶液の赤色よりも濃い。これは、カチオン形のアントシアニンの自己会合⁹⁴⁾や無色のフェノールやアミノ酸等とのコピグメンテーションによる着色現象である。自己会合は低いpHで強く現れ、コピグメンテーションは高いpHでより現れる¹⁰⁶⁾。ワイン発酵が進み、エタノールが生成されたり、あるいはアントシアニン濃度が減少すると、これらの効果は少なくなる。従って、赤ワインのpHが低く、酸が高く、赤色の濃いワインは、そのワインに



相当する濃度のアントシアニンを含む溶液より赤色が濃い。しかし、熟成が進んで、上記の効果が少なくなると、ワインの色は濃い紫-赤色から深紅色へと微妙に変化する¹⁰⁷⁾。

6. ワインの酸化とフェノール化合物との関連

ワインに溶けている酸素は30℃、約6日間で全て消費され、温度が低ければ酸素消費速度は遅くなる¹⁴⁾。室温、大気圧で空気からワインへ溶解する酸素量は6 ml l⁻¹あるいは8 mg l⁻¹で、温度が5℃下がるごとに10%増加し、明るい所の方が暗い所よりもワインへの酸素吸収量は多い¹⁰⁰⁾。ワインが吸収できる酸素の量はライトな白ワインで少なく、ヘビーな赤ワインで多い(約60~600 ml l⁻¹の範囲)¹⁴⁾。酸素は、アスコルビン酸(ブドウには約100 mg l⁻¹含まれるが、マストの段階までにはほとんど酸化されてしまう)や二酸化イオウ(第二鉄イオンの存在下で酸素と反応)¹⁰⁸⁾とも反応するが、実際に吸収できる全酸素量を説明できず、結局フェノールとの反応が主となる。一般にスキンコンタクトせずにつくった白ワインよりも、十分なスキンコンタクトを経てつくった芳醇な赤ワインの方が長期の熟成や酸化に耐えるのは、後者のフェノール含量が非常に高く、酸素受容能力にすぐれるからである。

フェノールは非常に弱い酸であるが、水の約1万倍強い酸性を示す。ほとんどの天然のフェノールのpKaはpH9~10にあるが、ワインのpHでさえ、わずかではあるがフェノレートイオンが存在する。しかし、pH3.0のワインはpH4.0のワインの1/9倍のフェノレートイオンしか存在せず、よってフェノールの自動酸化速度は1/9倍しかない¹⁰⁹⁾。これが高い酸度のワインに良質なものが多く理由の一つとなっている。ワインへ急激に空気を入れたり、あるいはアルカリ性にして、急速に酸化するよりは、通常のワインのpH(酸性下)でゆっくりと酸化する方が、また赤ワインよりも白ワインの方がフェノールの単位モルあたりの酸素吸収量はずっと大きい^{14) 100) 110)}。前者の理由はよく分からないが、後者は、ワインに含まれるフェノールの種類により酸化され易さが異なり、赤ワインに含まれるフェノールの方が酸化され難い(例えばマルビジン-3-モノグルコシド)ためのようである。

白ワインの褐変の度合いは、全フェノールや非フラボノイド型フェノール(主にヒドロキシシナム酸塩)よりもフラボノイド型フェノールと密接に関連している^{66) 100) 111) 112)}。またモノフェノールよりも隣接する2つ

の水酸基をもつフェノールの方がずっと酵素によって酸化され易く、また多くの無色のフェノールは酸化後には有色(黄色~赤色)になる⁶²⁾。しかし、生じたキノンはブドウ中のグルタチオンやその他の還元性物質でトラップされたり、あるいはワイン中の非フラボノイド型フェノール量はどのワインでもほぼ同程度なので、白ワインの酸化や褐変の度合いは、結局スキンコンタクトの程度によって種子や果皮から溶出したカテキン類やプロシアニジン量の差異に依存する。

文 献

- 1) YOKOTSUKA, K., NOZAKI, K. and KUSHIDA, T.: *J. Ferment. Technol.*, 61, 413 (1983).
- 2) YOKOTSUKA, K. and SINGLETON, V.L.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 199 (1987).
- 3) YOKOTSUKA, K. and SINGLETON, V.L.: *Am. J. Enol. Vitic.* (1995) (印刷中).
- 4) 横塚弘毅・中西載慶・松土俊秀: *日食工誌*, 33, 674 (1986).
- 5) SHALLENBERGER, R.S.: *Gustation Olfaction, Internatl. Symp.*, 1970, p. 126, Academic Press, New York (1971).
- 6) CONNELL, D.W.: *Flavour Ind.*, 1, 677 (1970).
- 7) JOSLYN, M.A. GOLDSTEIN, J.: *Advan. Res.*, 13, 197 (1964).
- 8) SINGLETON, V.L. ESAU, P.: *Phenolic Substances in Grapes and Wine, and Their Significance*. p. 41, Academic Press, New York and London (1969).
- 9) LEA, A.G.H. and ARNOLD, G.M.: *J. Sci. Food. Agric.*, 29, 478 (1978).
- 10) PEYNAUD, E.: *The Taste of Wine*, p. 113, The Wine Appreciation Guild Ltd., San Francisco (1987).
- 11) PILONE, G.J. and BERG, H.W.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 195 (1965).
- 12) BALAKIAN, S. and BERG, H.W.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 19, 91 (1968).
- 13) YOKOTSUKA, K., EBIHARA, T. and SATO, T.: *J. Ferment. Bioeng.*: 71, 248 (1991).
- 14) SINGLETON, V.L.: *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 69 (1987).
- 15) 横塚弘毅: *ワイン学*, p. 83, 125, 産調出版(東京) (1991).
- 16) 横塚弘毅: *ワインの製造技術*, 山梨日々新聞社 (1994).
- 17) SINGLETON, V.L.: *Chemistry of Winemaking*, A. D. WEBB ed., *Advan. Chem.*, 137, 184, 254 (1974).
- 18) SIEGRIST, J.: *Rev. Oenol.*, 11, 11 (1985).
- 19) 横塚弘毅: *調理科学*, 22, 29 (1989).

- 20) 横塚弘毅・櫛田忠衛：山梨大発研報告・18・43 (1983).
- 21) 横塚弘毅・松土俊秀・野崎一彦・櫛田忠衛：山梨大発研報告・18・51 (1983).
- 22) 横塚弘毅：日醸協誌・90 (1995) (印刷中).
- 23) SOMERS, T.C., EVANS, M.E., and CELLIER, K.M. : *Vitis*, **22**, 348 (1983).
- 24) SINGLETON, V.L., SIEBERHAGEN, H.A., DeWET, P. and Van WYK, C.J. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **26**, 62 (1975).
- 25) RIBÉREAU-GAYON, P. : Chemistry of Winemaking, p. 50, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1974).
- 26) 野崎一彦・横塚弘毅：山梨大発研報告・19・29 (1984).
- 27) 野崎一彦・横塚弘毅：山梨大発研報告・21・1 (1986).
- 28) 横塚弘毅・中西載慶・松土俊秀：日食工誌・33・679 (1986).
- 29) 横塚弘毅：ワイン学入門・p. 83・山梨大学ワインセミナー実施委員会・山梨日々新聞社 (1994).
- 30) SAPI, J.C. and RIBÉREAU-GAYON, P. : *Ann. Technol. Agr.*, **18**, 221 (1969).
- 31) ASO, K., NAKAYAMA, T. and MAKI, M. : *J. Ferment. Technol.*, **31**, 43 (1953).
- 32) 横塚弘毅：日醸工誌・69・447 (1991).
- 33) YOKOTSUKA, K., MATSUNAGA and M., SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**, 11 (1974).
- 34) SINGLETON, V.L., SULLIVAN, A.R. and KRAMER, C. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **22**, 161 (1971).
- 35) HENNIG, K. and BURKHARDT, R. : *Weinberg Keller*, **9**, 223 (1972).
- 36) MARCHE, M., JOSEPH, E., GOIZET, A., AUDEBERT, J. and LAFON, J. : *Rev. Francaise Oenol.*, **15** (57), 1 (1975).
- 37) KRAMLING, T.E. and SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**, 86 (1969).
- 38) AMERINE, M.A., KUNKEE, R.E., OUGH, C.S., SINGLETON, V.L. and WEBB, A.D. : The Technology of Wine Making, p. 231, AVI Publishing Co., Inc., Westport, Connecticut, USA (1980).
- 39) MOSKOWITZ, A.H. and HRAZDINA, G. : *Plant Physiol.*, **68**, 686 (1981).
- 40) GUEFFROY, D.E., KEPNER, R.E. and WEBB, A.D. : *Phytochemistry*, **10**, 813 (1971).
- 41) WULF, L.W. and NAGEL, C.W. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **29**, 42 (1978).
- 42) BERGER, W.G. and HERRMANN, K. : *Z. Lebensm.-Unters.-Forsh.*, **147**, 1 (1971).
- 43) DZHAKHUA, M. Ya., DRBOYLAV., E.S. and DZHAPARIDZE, M.A. : Vinodel. Vinograd. USSR (1), 50 (1975).
- 44) WILLIAMS, A.A. : *J. Inst. Brew., London*, **80**, 455 (1974).
- 45) BRULE, G. : *Ann. Technol. Agr.*, **22**, 45 (1973).
- 46) SINGLETON, V.L. : Proc. of the 11th Wine Industry Tech. Symp. p. 17, San Francisco (1985).
- 47) DADIC, M. and BELLEAU, G. : *Am. Soc. Brew. Chem. Proc.*, p. 107 (1973).
- 48) ONG, B.Y. and NAGEL, C.W. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **29**, 277 (1978).
- 49) FANTOZZI, P. and BERGERET, J. : *J. Ind. Aliment. Agr.*, **90**, 731 (1973).
- 50) RAPP, A. and ZIEGLER, A. : *VITIS*, **12**, 226 (1973).
- 51) SINGLETON, V.L. and ESAU, P. : Phenolic Substances in Grapes and Wine, and Their Significance. p. 91, Academic Press, New York and London (1969).
- 52) SINGLETON, V.L. and NOBLE, A.C. : Phenolic, sulfur and nitrogen compounds in food flavors. Amer. Chem. Soc., WASHINGTON D.C., Am. Chem. Soc. Symp. Ser. **26**, 47 (1976).
- 53) HENNIG, K. and BURKHARDT, R. : *Weinberg Keller*, **5**, 542, 593 (1958).
- 54) MASQUELIER, J. and RICCI, R. : *Qualitas Plant Mater. Vegetabiles*, **11**, 244 (1964).
- 55) PIFFERI, P.G. : *Ind. Agrar., (Florence)*, **4**, 475 (1966).
- 56) BURKHARDT, R. : *Mitt (Klosterneuburg)*, **15 A**, 80 (1965).
- 57) SOMERS, T.C. and ZIEMELIS, G. : *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1275 (1985).
- 58) SINGLETON, V.L., ZAYA, J. and TROUSDALE, E.K. : *Phytochemistry*, **23**, 2127 (1986).
- 59) SINGLETON, V.L., ZAYA, J., TROUSDALE, E.K. and SALGUES, M.J. : *Vitis*, **23**, 113 (1984).
- 60) SINGLETON, V.L., SALGUES, M.J., ZAYA, J. and TROUSDALE, E.K. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 50 (1985).
- 61) YOKOTSUKA, K. : *J. Ferment. Bioeng.*, **70**, 15 (1990).
- 62) YOKOTSUKA, K., SHIMIZU, T. and SHIMIZU, T. : *J. Ferment. Bioeng.*, **71**, 156 (1991).
- 63) 横塚弘毅・野崎一彦・櫛田忠衛：山梨大発研報告・18・1 (1983).
- 64) 中西載慶・牧野 普・横塚弘毅：山梨大発研報告・22・1 (1987).
- 65) HERRICK, I.W., NAGEL, C.W. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 95 (1985).
- 66) SIMPSON, R.F. : *Vitis*, **21**, 233 (1982).
- 67) BOURZEIX, M. : *Rev. Francaise Oenol.*, **14** (49), 15 (1973).

- 68) YOKOTSUKA, K. and NISHINO, N. : *J. Ferment. Bioeng.*, **69**, 328 (1990).
- 69) SINGLETON, V.L. : The Chemistry of Plant Pigments, C.O. CHICHESTER, ed., p. 143, *Advan. Food Res.*, Suppl. 3, Academic Press, New York (1972).
- 70) JURD, L. : The Chemistry of Plant Pigments, C. O. Chichester, ed., p. 123, *Advan. Food Res.*, Suppl. 3, Academic Press, New York (1972).
- 71) MARGHERI, G. and FALCIERI, E. : *Vini Ital.* **14**, 501 (1972).
- 72) SOMERS, T.C. and EVANS, M.E. : *Vitis*, **25**, 31 (1986).
- 73) SOMERS, T.C. and EVANS, M.E. : *J. Sci. Food, Agric.*, **25**, 1369 (1974).
- 74) SOMERS, T.C. and EVANS, M.E. : *J. Sci. Food, Agric.*, **28**, 279 (1977).
- 75) SINGLETON, V.L. and EASU, P. : Phenolic Substances in Grapes and Wine, and Their Significance. p. 50, Academic Press, New York and London (1969).
- 76) WULF, L.W. and NAGEL, C.W. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **29**, 42 (1978).
- 77) BAKKER, J. and TIMBERLAKE, C.F. : *J. Sci. Food Agric.*, **36**, 1315 (1985).
- 78) YOKOTSUKA, K., NISHINO, N. and SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 288 (1988).
- 79) YOKOTSUKA, K., NOZAKI, K. and KUSHIDA, T. : *J. Ferment. Technol.*, **62**, 477 (1984).
- 80) RIBÉREAU-GAYON, P. : *Vitis*, **12**, 119 (1973).
- 81) TIMBERLAKE, C.F. and BRIDLE, P. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **27**, 97 (1976).
- 82) SINGLETON, V.L. and GUYMON, J.F. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **14**, 129 (1963).
- 83) SINGLETON, V.L., BERG, H.W. and GUYMON, J.F. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **15**, 75 (1964).
- 84) WILDENRADT, H.L. and SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **25**, 119 (1974).
- 85) REVILLA, E., CARPENA, O. and MATAIX, J.J. : *An Edafol. Agrobiol.*, **44**, 787 (1985).
- 86) DRAWERT, F., PIERNETZ, H., LEUPOLD, G., ZIEGLER, A. : *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.*, **6**, 131 (1980).
- 87) DADIC, M. and BELLEAU, G. : *Am. Soc. Brew. Chem., Proc.*, p. 107 (1973).
- 88) SINGLETON, V.L. and TROUSDALE, E. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **34**, 27 (1983).
- 89) TROUSDALE, E. and SINGLETON, V. L. : *Phytochemistry*, **22**, 619 (1983).
- 90) SU, C.T. and SINGLETON, V.L. : *Phytochemistry*, **8**, 1553 (1969).
- 91) SINGLETON, V.L. : Proc. of Grape and Wine Centennial Symposium, ed. A.D. Webb, p. 215 (UC Davis)(1980).
- 92) NAGEL, C.W. and WULF, L.W. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **30**, 111 (1979).
- 93) FISCHER, U. and NOBLE, A.C. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **45**, 6 (1994).
- 94) SOMERS, T.C. and EVANS, M.E. : *J. Sci. Food Agric.*, **30**, 623 (1979).
- 95) YOKOTSUKA, K., TAKAHASHI, Y., YOSHII, M. and KUSHIDA, T. : *J. Ferment. Technol.*, **56**, 121 (1978).
- 96) YOKOTSUKA, K., SHINKAI, S. and KUSHIDA, T. : *J. Ferment. Technol.* : **58**, 107 (1980).
- 97) YOKOTSUKA, K. and AJIMURA, K. : *J. Ferment. Technol.*, **64**, 487 (1986).
- 98) RIBÉREAU-GAYON, P. : *C.R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 341 (1965).
- 99) RIBÉREAU-GAYON, P. and GLORIES, Y. : Proc. of the Sixth Australian Wine Industry Technical Conference, ed. T. Lee, p. 247, Adelaide, South Australia, Australian Publishers (1987).
- 100) ROSSI, J.A., Jr. and SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **17**, 240 (1966).
- 101) 横塚弘毅・松土俊秀・櫛田忠衛 : 山梨大発研報告・**17**・47 (1982).
- 102) SOMERS, T.C. : *Bull. O.I.V.*, **56**, 172 (1983).
- 103) BAKKER, J., PRESTON, N.W. and TIMBERLAKE, C.F. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **37**, 121 (1986).
- 104) SOMERS, T.C. : *Phytochemistry*, **10**, 2175 (1971).
- 105) SUDRAUD, P. : *Ann. Technol. Agric.*, **7**, 203 (1958).
- 106) TIMBERLAKE, C.F. and BRIDLE, P. : *Sensory Quality in Food and Beverages*, Chichester Ellis Horwood, p. 140 (1983).
- 107) SOMERS, T.C. : Pro. Sixth Aust. Wine Ind. Tech. Conf., p. 14, July 1986, Adelaide, SA, Australia, Aust. Wine Res. Inst. and Aust. Soc. Vitic. and Enol. (1987).
- 108) RIBÉREAU-GAYON, J. : *Application à l'Étude de Vieillessement et des Casses*. p. 213, Delmas, Bordeaux (1933).
- 109) SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 69 (1987).
- 110) SINGLETON, V.L., TROUSDALE, E. and ZAYA, J. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **30**, 49 (1979).
- 111) SINGLETON, V.L. : Wynboer (455), 13 (1969).
- 112) YOKOTSUKA, K., MAKINO, S. and SINGLETON, V.L. : *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 293 (1988).

(平成6年11月30日受理)