

[連載講座]

官能検査 3

官能評価用語とその技術的要因

サントネージュ (株) 北野 一好

ワインのように人間の嗜好に係わる製品の品質を評価する場合、人間の五感に頼らざるを得ないところがある。この点、製品の性能や品質が規格化され一定の尺度で明瞭に示すことが出来る工業製品とは性質を異にする。

官能検査の結果に関して、特に欠点を指摘されたような場合、メーカーでは、その技術的背景を把握して適切な処置を施すことが必要となる。こうした場合、経験に頼るだけでなく、官能評価の結果を裏付ける成分等の客観的な内容を把握することが好ましいが、人間の感覚を数値化することは非常に困難を伴うことが多い。その理由としては、ワインを構成する成分は数千にも及ぶといわれているが、こうした多種多様な成分が存在するうえ、「ワインは生きている」といわれるように、これらの成分が常に変化している状況ではその全容を捉えることが極めて難しいこと、また、人間の感覚器官は複雑で、微量でも非常に鋭敏に感ずる成分もあれば、余り刺激を与えない成分もある。また、適量では好ましいと評価されても、過剰となれば逆に欠点として評価されることもあり、必ずしも人間の感覚と成分量が比例しないこと、更に、人間にとってはひとつの言葉で表される刺激であっても実際には複数の成分によるものであったり、こうした成分が相互に影響しあう場合も少なくない。

ここでは官能評価とその技術的背景について述べるにあたり、比較的研究が進んでいる香りの分

野について述べてみたい。香りはワインの品質を評価するうえで最も重要な要因であること、また、香気成分は揮発性を有する物質で分子量が小さく分析が比較的容易なこと、併せて、分析機器の進歩により微量成分についても取扱いが可能となったこと等の技術的背景がある。

香気物質は前述のように、ワインの成分のうち人間の嗅覚器官に作用する揮発性成分を指す。ワインの場合も他の食品と同じく数百からなる香気成分が含まれており、その量によりワインの香りが規定される。

ワインの香気成分量は、概ね 0.8 ~ 1.2 g/L とされており、そのうち高級アルコールが最も多く、全体の約半分を占めるが、前述のように、各々の香気成分が人間の嗅覚に与える刺激の強さは必ずしもその量に比例しない。この為、人間がその物質に対して刺激を受ける最低濃度 = 閾値 がその指標となる。香気成分の閾値は著しい差異があるが、多くは 10^{-4} ~ 10^{-12} g/kg の範囲にある。特にある種の硫黄化合物は極めて微量でも臭いを感じ、例えば 1-*p*-メンテン-8-チオールは 10^{-13} g/kg の極めて微量でも臭いとして感ずる。

ワインの香気成分に関する研究は 1940 年代からであるが、近年、分析技術の進歩、とりわけガスクロマトグラフィー、なかでもキャピラリーカラムの開発により、多種類の微量成分を高精度に分離することが可能となった。更に、これと質量分

析や核磁気共鳴の分析手法を組み合わせることにより、分離した成分の同定が容易に行えるようになった。また、これら分析機器の進歩と併せて、香気成分の抽出技術も発展し、両者を組み合わせることにより、ワインの数百にも及ぶ香気成分を分析し、その結果(アロマグラム)を比較することにより、場合によってはワインの品種特性を検出することも出来るようになった。例えば、ドイツ系品種のブドウには後述のように香気成分としてモノテルペンが含まれるが、品種の異なるブドウから造られたワインのモノテルペンの種類と量を分析することにより、代表的な品種であるリースリング、ミュラー・トゥルガウ、シルバーナーの三者の区別が可能とする報告がある。

メーカーからみた場合、高品質のワインを製造する際には、好ましい香りが適度に含まれるように管理する必要があるが、併せて好ましくない香りが認められた時には、速やかにその原因を究明し、適切な対策を講ずる必要がある。

ワインに含まれる香りの成因を製造工程からみると、次のように分類される。

- 1) 原料のブドウに由来するもの (アロマ)
- 2) 発酵の過程で生成されるもの (ブーケあるいは第二アロマ)
- 3) 熟成期間中に発生するもの (ブーケ)

アロマとかブーケとかいった表現は、主としてワインの好ましい香りに言及するときには用いられるが、いずれの製造工程においても管理が不適切な場合、好ましくない香り(臭い)の生ずることもある。

以下、官能評価で指摘される香りについて製造工程に沿いながら、その技術的背景について解説する。

1) ブドウに由来する香り (アロマ)

ワインでは、原料となるブドウ品種の特性が明

確に表現されることが高品質ワインの必要条件となっている。ワインの醸造工程は他の酒類に比べ単純で、原料処理の段階でほとんど手が加えられないため、原料由来の成分がそのまま容易に製品に移行しやすく、併せて原料処理による二次的な香気成分の付与が少ないこともワインに原料ブドウの特性が反映されやすい理由のように思われる。

ワインのアロマは原料ブドウの成分に由来することから、その良否はブドウ栽培技術に依存する。ワインの製造に際し、醸造技術にも増してブドウの栽培技術が重視されるのもこうした背景による。ワインの品種特性を決定する第一の要因はブドウ品種に依存するが、ブドウの持つ特性が十分発揮されるためには、気候、土壌等の栽培環境も極めて重要である。

ブドウの品種特性を示す香りの成分については、重要な品種や特徴のある品種を中心に研究が行われている。

赤ワインの原料ブドウとして最も広く知られているカベルネ・ソービニオンのアロマの構成成分のひとつとして、メトキシピラジン(MP、その中心的役割をなすのはメトキシイソピチルピラジン)が知られているが、最近の研究で欧州系品種の多くにMPの存在する事が明らかになった。従って、これら品種の特性香へのMPの関与はその種類と量によるものと考えられる。MPは葉草あるいは、野菜様の香りを有し、極めて微量でも影響を与える。(水溶液での閾値は2 ng/L)

MPはアミノ酸代謝の二次的産物と考えられているがその生成経路の詳細は不明である。MPはブドウの登熟に伴って減少すること、また、減少した場合でも梗の部分には残存しやすいことが知られている。この為、気候が不順でブドウの生育が遅れたり、もろみへ梗が多く混入した場合はMPが増加する可能性がある。

白ワイン用ブドウとして広く栽培されているソ

ービニオン・ブランは、葉草に似た植物的な特徴ある香りを有するが、その構成成分としてもMPが重要な役割を有することが知られており、併せて、硫黄化合物の4-メルカプト-4-メチルペンタン-2-オンの関与が知られている。この成分はブドウ果実中には見出せないことから、前駆体として存在し、醸造の過程においてこの成分に変換されるものと考えられている。この成分も0.1 µg/L (水溶液)と極めて低い閾値を有している。

マスカット香はマスカット系ブドウを特徴づける非常に華やかな香りで、この香りはテルペンに由来する。テルペン(類)は主として植物によって合成される炭素数5個からなる化合物イソプレンを基本単位とする化合物の総称で炭化水素だけでなく種々の官能基を有するものがあり、植物体に広く分布するが、マスカット香に関与するのは炭素数5個からなるモノテルペンアルコール(MTA)である。MTAは果物や花の香気成分として良く知られている。MTAにも種々の化合物が含まれるが、マスカット香に影響を与えるのは、主としてリナロール、ゲラニオールである。MTAはマスカット系ブドウのほか、ドイツ系ブドウのリースリング、ミュラー・トゥルガウやケルナー等にも含まれ、その香気に関与している。

ブドウ果実中のMTAは、香気を有する遊離型のほか、グルコース、ラムノースやアラビノースといった糖と結合した状態でも存在する。これら結合型MTAは直接には香気に影響を及ぼさないが、酵素の作用により遊離型に転換される。

全MTAは果実の成長に伴い(ベレーゾン以降)増加するが、一部のブドウ品種においては過熟状態になると遊離型MTAが減少するとの報告もある。

結合型MTAは遊離型MTAの前駆体とも考えることができるが、収穫時においてもMTAの多くが結合型として存在することから、マスカット香の増強を目的として、酵素(β-グルコシダーゼ)

を使って、人為的に結合型MTAを遊離型にする試みも行われている。また、結合型MTAの多くが果皮部分に存在することから、破碎後、すぐに搾汁しないで、暫く果皮を共存させること(スキンコンタクト)もマスカット香の増強に有効と考えられている。

なお、灰色かび病や貴腐に関与する糸状菌である*B. cinerea*は果実中のMTAを分解し香りの低下を招くことが知られている。

また、ワイン中に移行したMTAは火入れ等で一時的に遊離型が増加することもあるが、全体的には、酸化による閾値の高いポリオールへの変化等により遊離型MTAは減少し、マスカット香の低下を生ずる。

品種特性を示す香りではあるが良い評価の対象とならないものもある。その代表がフォキシーフレーバーと呼ばれるもので、米国系ブドウ(主なものは*V. labrusca*)を原料としたワインに広く認められる。米国系ブドウ、およびその雑種は、我が国では生食用ブドウの大半を占め、欧州においても、現在は一部の地域を除いてワイン用ブドウとしての栽培が禁止されているが、かつて、在来のブドウの耐病性を改善するために米国系ブドウとの雑種の利用が試みられたことがある。

米国系ブドウで代表的な品種としてコンコードがあるが、その香りの成分として、メチルアンズラニレート(MA)が知られている。MAはグレープジュースやこれを模したキャンデー等にみられる甘い香りを有する。この成分もブドウの登熟に従って増加することが知られている。

種々の米国系ブドウについてみると、フォキシーフレーバーとMA含量とが比例しない場合も多く、必ずしもMAのみを原因物質とすることは出来ないことから、別に*O*-アミノアセトフェノンの関与が指摘されている。また、米国系ブドウおよびその雑種の一部にみられる香気成分としてフラネオールがある。フラネオールはイチゴ様の甘い

香りを有し、実際にもイチゴやパイナップルに含まれる香気成分である。フラネオールは欧州系ブドウ (*V. vinifera*) には見られない成分であり、香りとして感じられない低濃度で存在する場合でもブドウ品種の識別への利用や育成したブドウの醸造適正を評価する上でも有効と考えられている。

II) 発酵に起因する香り (ブーケ/第二アロマ)

ブドウは、除梗、破碎等の原料処理を経て発酵工程に入る。発酵の中心をなすのは、酵母であり、その嫌氣的代謝による糖からエタノールへの変換である。酵母はこの際、副次的に種々の成分を生じ、これらがワインの香味へ重要な影響を与える。特に、高級アルコールとエステルは生成量も多く重要である。また、発酵管理が不適切な場合、代謝の中間体が蓄積したり、添加した酵母以外の微生物の汚染を受けたりしてワイン中に不良成分が増加し、異臭発生の原因ともなる。

高級アルコール (HA)

アルコールは分子内に水酸基を有するものの総称でもあるが、香気成分としては、揮発性を有する炭素数3から5個のアルコールが中心となる。炭素数がこれより多いものは、芳香族アルコールのようなものを除けば、生成量が少ないばかりか溶解性と揮発性の低下が著しく、香りへの影響は少ない。なお、この種の成分はフーゼル油とも呼ばれる。

HAは冒頭にも述べたように香気成分の中では含有量が最も多いが、揮発性に劣り、その閾値も高いことから香りへの影響はその量ほど多くない。しかし、その安定した香りはワインの香りの骨格をなす成分といえる。また、後に述べるエステルの合成基質としても重要である。

HAは主として二つ生成経路によってできる。ひとつはアミノ酸の脱アミノ・脱炭酸によって生ずるもので、各種アミノ酸に対応するアルコールが生成され、バリンはイソブチルアルコール、ロ

イシンはイソアミルアルコール、フェニルアラニンはフェネチルアルコールとなる。もうひとつは、糖代謝の中間体でもあるアセチル-CoAやピルビン酸からアミノ酸を合成する系の中間体であるケト酸が脱炭酸されて生成するものである。

HAは発酵時に常に生産されるが、その量は酵母の種類や発酵条件の影響を受ける。発酵温度は高い方が、また好氣的条件の方がHAの生産は多い。こうしたことから一般に白ワインよりも赤ワインの方がHA含量が高い。

エステル

エステルは、アルコールと有機酸の縮合によって得られる。ワインの場合、発酵中に酵母の持つ酵素作用により生成するものと、貯蔵中に非酵素的に生成するものがある。

前者は高級アルコールやエタノールと酢酸から生成されるものが多く、非常に華やかな果実香的な特徴を有する。後者は不揮発酸のエステルをはじめ多様なものが生成され、個々の量としては多くないが熟成香(ブーケ)の構成成分として重要である。

発酵中に酵母によって合成されるエステルは同時に合成される高級アルコールに比べ量的には劣るが、揮発性が高く、閾値も低い(空気中の濃度としては高級アルコールの百分の一程度で感知される)ことから香気成分としては、特に新酒や比較的貯蔵期間の短い場合においては重要な役割をなす。

ワイン中のエステル量は使用した酵母の種類のほか発酵温度の影響が大きい。酵母については従来からエステル生成能の高い菌株の選抜が行われてきたが、近年では、更にこうした能力に優れた酵母の育種も試みられている。発酵温度については、低温(10~15℃)で発酵させた場合、揮発性の高いエステルの生成・保留に好都合であり、これらエステルに由来する果実的香気が高くなる。一方、高温(25~30℃)では、旺盛な発酵で低沸

点成分の揮散する割合も高くなり、エステル由来する華やかな香りは弱くなる。

もろみ中ではエタノールや酢酸が多いことから、エステルの中では酢酸エチルが最も生成量が多いが、同時に揮発性の高いエステルに属する為、揮散する量も少なくない。なお、酢酸エチルは華やかな香りではあるが、濃度が高くなると刺激的で薬品的な香りとなるため、50 mg/L では好ましい効果をもたらすが、150 mg/L をこえるような場合は、異臭として感ずるようになる。このような酢酸エチルの過多は、もろみやワインが酢酸エチル生成能の高い野生酵母等の微生物によって汚染された場合にみられる。

醸造の過程ではエステルや高級アルコールのような有用な香気成分ばかりではなく時には異臭の原因となる好ましくない成分が生成することもある。以下、ワインの欠点ともなる香り(臭い)について述べる。

硫化臭

腐った卵の臭いにたとえられる香りで硫化水素(H_2S)が原因である。硫化臭は新酒の際にはしばしば認められるものの、時間の経過と共に消失するのが一般的であるが、生成量の多い場合は残留期間が長くなる。硫化臭の生成原因は、発酵中にもろみに混入した硫黄が還元されて生ずる場合と、酵母の代謝中間体として存在する硫化水素が代謝異常により蓄積される場合がある。前者では、硫黄を成分とする農薬の不適切な使用により収穫時に残留しブドウ共にもろみに混入して起きることが多い。一方、後者では、酵母は細胞内において無機の硫酸イオンを利用して含硫アミノ酸を合成する系を有しているが、その中間体として硫化水素が存在する。通常、その生成と利用は十分に制御されており、硫化水素の濃度は低レベルに保たれているが、ビタミンの不足等の原因から硫化水素が蓄積してしまうことがある。酵母の硫化水素生成能は菌株によっても違うことからワイン醸

造に使用する菌株は生成能の低いことが選択基準のひとつとなっている。

酸臭

主として酢酸がワイン中に過剰に含まれる事による。酢酸はワインの常在成分ではあるが、その濃度が0.2 g/L 以下では感じられず、1.5 g/L を超えるような場合、食酢様の刺激臭を感ずる。酢酸は各種微生物によって生産されるが、特に酢酸菌は好気条件下においてエタノールから著量の酢酸を生成する。醸造工程においてアルコール発酵が旺盛な時は発生する炭酸ガスによって嫌気状態が維持されるため酢酸菌による汚染の心配はないが、発酵の終了したもろみやワインになってから、管理の不注意によって好気条件になると汚染をまねくことがある。このほか酵母や乳酸菌も影響をあたえる場合がある。醸造用酵母には酢酸生成能の低い菌株が選ばれているが、野生酵母の汚染は酢酸増加の要因となる。また、乳酸菌も糖を代謝して乳酸のほか酢酸を生ずるものがありこれらの菌の汚染は酢酸量の増加をまねく。

Ⅲ) 貯蔵・熟成中に生ずる香り(ブーケ)

発酵が終了し出来上がったワインは、一部はブドウや発酵時の華やかな香りを生かした新酒として直ちに製品化されるが、大半は一定期間貯蔵して香味の調和を図った後に製品となる。ワインは貯蔵中においても、発酵中のような急激な変化はないものの、時間の経過と共にゆっくりと成分が変化する。これによって熟成香(ブーケ)が形成される。

貯蔵中に増加する成分のひとつとしてジメチルスルフィド(DMS)があげられる。DMSは官能評価における熟成香(ブーケ)と相関の高い成分として知られている。DMSは低濃度では青ノリ様の香りを有し、その生成は温度の影響をうける。このほか、① エステルの質的变化=発酵時に生成

した酢酸エステルの減少と不揮発酸エステルの増加。② モノテルペンアルコールの酸化による香気の低下。③ 糖分解生成物の増加等が認められる。

白ワインのうち、リースリングは貯蔵によって特徴的な香気を生ずるが、その成分として、灯油様の香りを有する1,1,6-トリメチル-1,2-ジヒドロナフタレン (TDN)、松葉様の香りを有する α -テルピネオール、樟脳様の香りを有するピテイスピラン等の増加が認められる。このうちTDNは閾値が0.02 mg/Lで、ブドウに含まれるカロチノイドの分解によって生ずる。その量は品種や果汁pH等の影響を受け、より寒い地域で栽培されたものの方が貯蔵中に生成するTDNの量が多く灯油様の香りが強くなるとの報告がある。

一方、赤ワインの場合、現在でもカシ樽での貯蔵が広く行われている。これは、カシ樽が単なる貯蔵容器以上にワインの品質に好ましい影響を与えるため、高級ワインの多くは貯蔵中の数年間をカシ樽の中で過ごす。カシ樽の中のワインはビンやタンクとは異なった環境にあり、熟成の速度が異なるばかりか、樽材に含まれる成分がワイン中に溶出し、ワインの成分として直接的影響を与える。溶出成分の多くはタンニン等の不揮発成分であるが、一部、揮発性のものもあり、これらの関与によりタル香と呼ばれる特徴が付与される。タル香の成分としては、バニリン、4-エチルフェノール、4-エチルグアヤコール等の低分子フェノール化合物のほか、 β -メチル- γ -オクタラクトン (MOL) が知られている。MOLには *cis*- と *trans*- の異性体があり、閾値が *cis*- は0.07 mg/L、*trans*- は0.8 mg/L と大きく異なる。ヨーロッパのタル材の場合、全MOLの77%が *cis*- 型である。このラクトンは、3-ヒドロキシバニリン酸と側鎖を有するオキシカルボン酸のエステルとして存在する前駆体が加水分解して出来ると考えられている。タル材に含まれるラクトンの量は産地によって異なり、*cis*- 型のラクトンについてみるとヨー

ロッパ産では、111 mg/Lであるのに対し、アメリカ産では、26 mg/L と少ない。

カシ樽は、製造時にその内面を焼くが、この際タル材中の糖からフルフラールが生成する。焼く程度が強くなるほどフルフラールの生成が多くなり、これに由来するカラメル様の焦げた香りが強くなる。

以上のような通常の製造工程で発生する香りのほか、添加物や包材等が原因で生ずるものもある。

ソルビン酸 (2,4-ヘキサジエン酸) は保存料として食品に使用される。国内での使用は少ないが、諸外国においてはワインの再発酵防止を目的として添加されることがある。こうしたワインにゼラニウム様の特異臭の発生することがある。

この臭いの成分は2,4-ヘキサジエン-1-オール、及び、これのエステルに由来するが、その生成過程は、ソルビン酸の還元によるアルコール (2,4-ヘキサジエン-1-オール) の生成。これが異性化し3,5-ヘキサジエン-2-オールとなり、エステル化した2-エトキシヘキサ-3,5-ジエンは更に強いゼラニウム様の臭いを有する。

このような変化は微生物によって促進されるが、酵母はソルビン酸による強い抗菌作用を受けるので関与する余地は少ないが、乳酸菌はソルビン酸の影響を受け難いためゼラニウム様臭の発原因となる。特に、ワインから分離される乳酸菌のうち、出現頻度の高いロイコノストック属に属するものは強い還元能を有する。亜硫酸は酸化防止作用のほか乳酸菌に対して強い抗菌作用を有するので防止策のひとつとして両者の併用がある。

ワインを入れたビンの封緘には、通常、コルク栓が使用される。コルクは気密性と適度な弾力性を有し好適な材料ではあるが、天然物であるため、一部に品質不良を生じワインを損なうことも少なくない。液漏れはコルクの材質不良からワインが漏れ外観を損なうばかりか、ビン内への空気の流

入を招き、ワインの酸化による劣化の原因となる。

コルク臭はワインにカビ様の異臭が発生するもので、実際の発生頻度はコルクの品質にもよるがかなり高く、2%とする報告もある。その原因物質として2,4,6-トリクロロアニソール(TCA)が知られている。この化合物の閾値は非常に低く10 ppt (10^{-12}) とされる。その成因については、コルク栓の製造工程でコルクに含まれるリグニンが塩素処理によって、TCAの前駆体となる2,4,6-トリクロロフェノール(TCP)を生じ、これが糸状菌の作用によりTCAに変換されるものと考えられている。しかし、これ以外にも、ペンタクロロフェノールのような農薬をTCPの前駆体とする説、原因物質をTCA以外の2-メチル-3-エチルチオピラジンや2,5-ジメチルピラジン、あるいは、土壤微生物やある種の藻類によってつくられ、上水道や魚の異臭原因物質と考えられている2-メチルボルネオールやゲオスミンとする説等もある。

参 考 文 献

1. A. Rapp, P. Pretorius and D. Kugler, in *Off-Flavor in Food and Beverages*, ed. by G. Charalambous, Elsevier Science Publishers, 485-522 (1992)
 2. J. Robinson, *The Oxford Companion to Wine*, Oxford University Press (1994)
 3. L. Nykanen and H. Suomalainen, *Aroma of Beer, Wine and Distilled Alcoholic Beverages* (1983)
 4. M. A. Amerine, R. E. Kunkee, C. S. Ough and V. L. Singleton, *The Technology of Wine Making*, AVI Publishing Company Inc., (1982)
 5. J. Marais, *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 15 (2), 41-45 (1994)
 6. K. Hashizume, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 60(5), 802-805 (1996)
-