

〔山梨大発研報告 15 9~13 1980〕

甲州種白ワインのプロファイル分析による 品種特性の研究

米山智恵子・櫛田忠衛

Quality characteristics of Koshu white wine tested by chromatographic profile analysis.

CHIEKO YONEYAMA and TADAE KUSHIDA

In order to find the quality characteristics of Koshu white wine the procedure of chromatographic profile analysis was examined.

The best resolution of the UV absorption profile of the white wine was obtained by the Sephadex G-10 column chromatography, and 8 varieties of white wines were tested by this method.

From the profiles the characteristics of Koshu white wine were found as follows: 1. The first peak (protein-tannin complexes and peptides) was the smallest among all samples and protein content was the least. 2. The peaks 2, 3, and 4 (nucleic acid related compounds) were smaller than those of European and American wines and nearly equal to those of varieties crossed with the Koshu variety. 3. The peak 7 (cinnamate derivatives) was the largest among all samples, and either p-coumaroyl-tartaric acid and caffeoyl-tartaric acid was contained over the threshold value of bitterness and astringency.

著者らは、数年来、我国を代表するワインである甲州種白ワインに含まれる成分に関する研究¹⁻³⁾を続けてきたが、一方、このワインを他の品種から作られた白ワインと酎酒によって比較した場合、飲んだ時のあと口に特有の雑味が感じられること、欧州系品種と比べ、こくが少なく水っぽいこと等が特徴とされている。しかし、これらの品種特性は、従来の一般分析によるデータではほとんど知ることはできないので、簡単に感度が高くしかも客観的な新しい分析法が必要と思われる。

ところで波多野⁴⁾は、きわめて類似した成分を持つ物質相互の相違を知る手段として、パターン分析あるいはプロファイル分析の有効性を強調している。この方法を白ワインに用いた例としては、Somersら⁵⁾の報告があるが、そのパターンは成分相互の分離が悪く、プロファイル分析に十分とはいえない、そこで本報で

は、この手法による分析条件をまず検討し、設定した条件下に種々の白ワインのプロファイルを求め、これらを互いに比較検討することによって、甲州種白ワインの品種特性を明らかにすることを目的とした。

供試料及び実験方法

供試料 実験に用いたワインは、当研究施設の育種試験地で栽培したブドウを原料とし、常法通り試験してビン詰め後地下室に貯蔵しておいた新酒で、我国を代表する甲州種の他、米国系のデラウェア、欧州系のリースリング、セミヨン、シャルドンネ及びソービニオン・ブラン、日本で交配されたリースリング・リヨン（甲州三尺×リースリング）とサントリー・ブラン（甲州三尺×カベルネ・ソービニオン）の計8種の白ワインである。これらの白ワインの一般分析⁶⁾の結

Table 1. General compositions of white wines tested.

Wines	Alc. (Vol.%)	Ex. (g/l)	T. A. ¹⁾ (g/l)	V. A. ²⁾ (g/l)	R. S. ³⁾ (g/l)	pH
Koshu	12.9	25.5	6.1	0.78	1.28	3.38
Delaware	12.7	22.9	7.2	0.37	2.16	3.12
Riesling	13.4	21.3	5.8	0.78	1.10	3.38
Semillon	13.3	18.5	5.7	0.97	1.85	3.45
Chardonnay	12.6	33.8	5.3	0.54	1.74	3.82
Sauvignon Blanc	12.8	25.0	5.1	0.67	2.03	3.56
Riesling Lion	13.1	24.7	4.0	0.41	4.86	3.37
Suntory Blanc	13.4	25.8	4.7	0.28	1.93	3.78

1) Total acids as tartaric acid.

2) Volatile acids as acetic acid.

3) Reducing sugars as glucose.

果は表1に示した通りである。

カラムクロマトグラフィーによるUV吸収物質の分画法

試料ワイン20mlを35℃以下、窒素置換下にエバポレーターで約2mlまで濃縮し、これを2.2×48cmのセファデックスG-10, G-15, G-25 (fine), LH-20を各々つめたカラムに添加し、蒸留水で溶出し、溶出液を5mlずつ取り、270と330nmでの吸収を測定して、各々の充填剤によるUV吸収物質のパターンを得た(図1)。図からわかるようにG番号の小さいものほどピーク数が多くなりプロファイルをとらえるのに良いと考えられたので、この実験ではG-10を用いることにした。

各ピークに含まれる主要成分の検討 各ピークは集めて濃縮後、前報で述べた各種の溶媒系でペーパークロマトグラフィーを行ない、紫外線下の蛍光、ニンヒドリン発色、ジフェニルアミン・アニリン試薬、塩化第二鉄反応、バニリン塩酸反応などで検出を行なった。また、必要に応じてスポットの溶出液のUV吸収スペクトルを測定した。蛋白質量は試料を透析後、セミマイクロゲル法で定量した。

桂皮酸誘導体の分離・定量 330nmで吸収を持つ桂皮酸誘導体は、セファデックスG-10カラムに試料を注加した後、初めに0.2%酢酸500mlで溶出し、その後蒸留水で溶出することによりまとまった一画分として他のUV吸収物質と分離できた。この画分を濃縮後、1.5×70cmのLH-20カラムに注加、0.2%酢酸で分画し、10gずつ集めて330nmでの吸収を測定し得られたピークを集めてFolin-Ciocalteu法¹¹⁾で定量し没食子酸に換算して表わした。

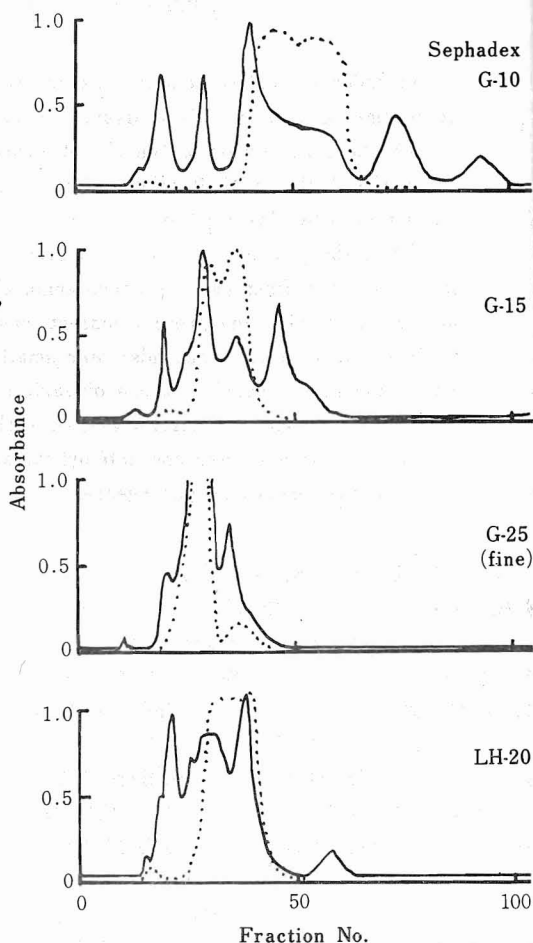


Fig. 1. Chromatograms of Koshu white wine concentrates with Sephadex G-10, G-15, G-25 (fine) and LH-20.

— 270nm 330nm

Table 2. General properties and main substances of each peak.

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 5	Peak 6	Peak 7
λ max. (nm)	280	255	260	260	268	278	315, 325
Color reaction							
Ninhydrin	+	+	-	-	-	-	-
Ferric chloride	+	-	-	-	-	+	+
Vanillin chloride	+	-	-	-	-	-	-
Diphenylamine-aniline	-	+	+	-	-	-	-
Main substances	Protein-tannin peptides	Nucleic acid related substances	Nucleic acid related substances	Adenine	Xanthine	Tyrosol	Cinnamates

実験結果及び考察

1. 各ピーク中に含まれる主要成分 甲州種白ワインの各ピークの一般的性質及びそれらから推定される物質を表2に示した。ピークNo.1は、ニンヒドリン陽性、塩化第二鉄及びバニリン・塩酸反応共に陽性で、このカラムのvoid-volume であることから、分子量の大きい蛋白質-タンニン複合体の存在が示された。また、このピークをそのままケータール分解すると粗蛋白質量は45 mg/l であったが、流水に対して18時間透析後には、3.1 mg/l となった。それ故、このピーク中には透析膜外に出る窒素成分（ペプチド）も含まれていることが推定された。ピークNo.2, 3, 4 及び5は、各々活性炭に吸着させ、水洗後、1.4% アンモニア50%エタノール溶液で溶出すると260~270 nm で強い吸収を有し、塩化第二鉄反応はないところから核酸の関連物質を含むと考えられた。ピークNo.4は本カラムでの溶出位置及び濃縮物のペーパークロマトグラム上の位置が標準物質と同一であることからアデニンと推定された。また、前報で報告したようにピークNo.5はキサントシン、ピークNo.6はチロソールであった。ピークNo.7は、270 nm (330 nm で桂皮酸誘導体の混合物であり、既報の通り、LH-20 カラムで再クロマトすると3つのピークにわかれ、これらは、各々cis及びtrans-P-coumaroyl-tartaric acid (p-coumaric acid) とtrans-caftaric acid (caftaric acid) であった。また、白ワイン中にはコーヒー酸やp-クマル酸が微量(2~3 mg/l) 含まれているが、本カラムクロマトグラフィーの条件下では、これらの標準物質は溶出されないため、ピークNo.7はこの両物質を含まないと考えられる。

2. 各種白ワインのプロファイル分析 各種白ワインのプロファイルを図3に示した。これらのプロファイルを比較して、甲州種白ワインの特徴と考えられるのは次の三点であった。A: 第1ピークが他の品種と比べてきわめて小さいこと。B: 第2, 3, 4ピークは、デラウェア及びリースリング、セミヨン、シャルドンネ、ソービニヨンブランに比べてかなり少なく、リースリング・リヨン等と同様であること。C: 桂皮酸誘導体によるピークNo.7は、他のどの品種より大きくそのパターンは独特でほぼ台形をしており、欧州系の4品種が示す形と日本での交配種の二つが示す形及びデラウェアのほぼ三角形の形のいずれとも異なっていた。

第1ピークは蛋白質及びペプチドを、第2, 3, 4は核酸関連物質を含むと思われる、いずれもワインの味、特に“こく”に影響していると考えられており¹²⁾、これらがいずれも少ない甲州種白ワインが水っぽく、こくが足りないといわれていることと良く一致している。また、このワインの第1ピーク中の粗蛋白質量は3.1 mg/l と少なく、この内の約50%がフラボノイドと結合していると考え¹³⁾と、甲州種白ワインは、いわゆる蛋白混濁の最も起きにくい品種であると思われる。また、330nmの吸収ピークは桂皮酸誘導体によるものと思われるが、これらは貯蔵により減少するので³⁾、品種間の比較をする場合は同一年度産のワインを用いなければならない。実験に用いた8種の白ワインに含まれる桂皮酸誘導体の総量と、cisとtrans-coumaric acid、及びtrans-caftaric acid の量は表3に示したとおりであった。岡村¹⁴⁾らによれば、水溶液中でcoumaric acid は25 mg/l 以上で、また、caftaric acid は

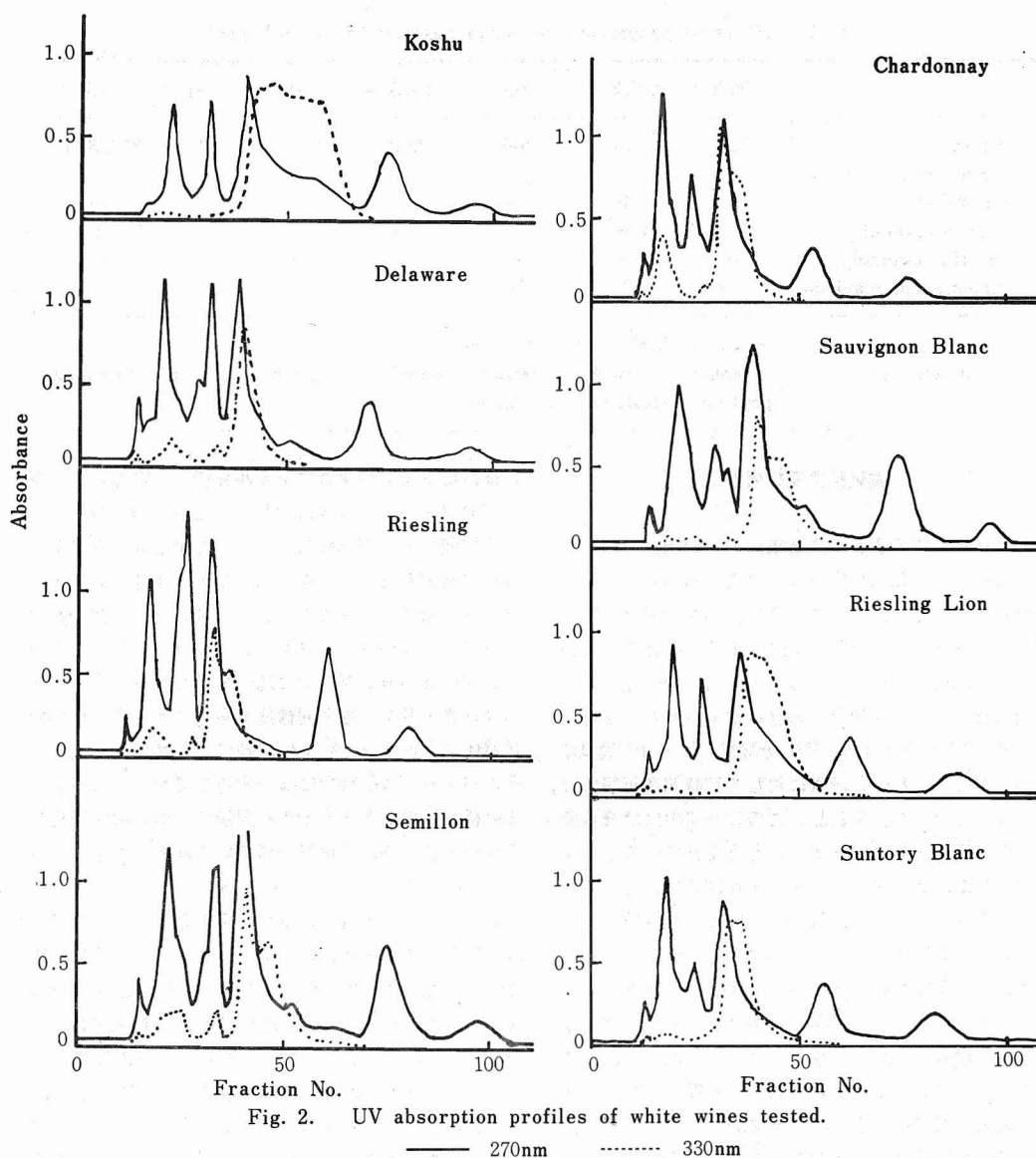


Fig. 2. UV absorption profiles of white wines tested.

— 270nm 330nm

50 mg/l 以上で苦味と収れん味を呈するとされているので、これらの総量が多く、両者共をその閾値以上を含む甲州種白ワインは、刺酒においてそのあと口に雑味を強く感じるという品種特性は、以上のことから説明することも可能なことと思われた。

要 約

甲州種白ワインの品種特性を化学的に明らかにする

目的で、白ワイン中に含まれるUV吸収物質のプロファイル分析の条件を検討し、設定した条件下で8種の白ワインのUV吸収パターンを測定した。得られたプロファイルを比較検討し、品種特性を示す画分についてはさらに分離・同定・定量を行なって以下の結果を得た。

1. 第1ピーク(蛋白-タンニン複合体及びペプチド)は、測定した8品種中最も小さく、粗蛋白質量は3.1 mg/lときわめて少なかった。

Table 3. Contents of cinnamates of white wines tested.

Wines	Total cinnamates (ppm)	<i>cis</i> - contaric acid (ppm)	<i>trans</i> - contaric acid (ppm)	<i>trans</i> - caftaric acid (ppm)
Koshu	154	25	26	103
Delaware	52	8	8	32
Riesling	32	5	5	22
Semillon	30	4	4	22
Chardonnay	39	5	6	28
Sauvignon Blanc	36	8	7	21
Riesling Lion	75	21	12	42
Suntory Blanc	66	18	11	37

2. ピークNo.2, 3, 4 (核酸関連物質) の量は、欧州系及び米国系品種と比較すると少なく、わが国での交配品種 (リースリングリオン, サントリーブラン) と同程度であった。

3. ピークNo.7 (桂皮酸誘導体) を8品種中一番多く含み、苦味や収れん味を有する *coutaric acid* や *caftaric acid* をいずれもその閾値以上に含有していた。

終わりに、ソービニオン・ブランを御呈供下さった株式会社サドヤ醸造場に感謝の意を表します。

文 献

- 小泉, 櫛田: 山梨大発研報, **14**, 1 (1970)
- 米山, 櫛田: 食品工誌, **26**, 38 (1979)
- 米山, 櫛田: 食品工誌, 投稿中
- 波多野監修: 応用高速液体クロマトグラフィー, p.1, 南江堂 (1976)
- Somers, T. C., Ziemelis, G.: *J. Soc. Food Agric.*, **23**, 441 (1972)
- 村上監修: 国税庁所定分析法注解, p.32, 日本醸造協会 (1974)
- Toennies, G., Kolb, J.: *Anal. Chem.*, **23**, 823 (1951)
- Bailey, R. W., Bourne, E. T.: *J. Chromatogr.*, **4**, 206 (1960)
- 中林, 木村, 加藤: 食品の変色とその化学, p.10 光琳書院 (1967)
- Ei-Sayed, A.S., Lve, B.S.: *J. Food Sci.*, **30**, 1016 (1965)
- Singleton, V. L., Rossi, J. A., Jr.: *Amer. J. Enol. Viticult.*, **16**, 144 (1965)
- 渡辺, 橘田, 田崎, 中村: 醸協誌, **65**, 1083 (1970)
- Somers, T. C., Ziemelis, G.: *Amer. J. Enol. Viticult.*, **24**, 47 (1973)
- 岡村, 渡辺: 昭和55年度農芸化学会大会要旨集, p.154 (1980)