

[J. Inst. Enol. Vitic. Yamanashi Univ. 20 1~15 1985]

## 32ブドウ品種の種子及び果皮から分離したフェノール化合物のペーパークロマトグラフィー\*

野崎 一彦\*\*・横塚 弘毅

### Paper Chromatography of Phenolic Compounds from Seeds and Skins of 32 Grape Varieties.

KAZUHIKO NOZAKI and KOKI YOKOTSUKA

*Laboratory of Wine Chemistry, Institute of Enology and Viticulture, Yamanashi University, Kofu 400*

Phenolic compounds were extracted with 50 % ethanol from the seeds and skins of 32 grape varieties produced in the Institute vineyard. The phenolic compounds were separated by two-dimensional descending paper chromatography with the upper layer of n-butanol, acetic acid, and water (4 : 1 : 5, v/v) and 2 % acetic acid. The individual compounds on the chromatograms were characterized by R<sub>f</sub> values, fluorescence under UV light, and vanillin-HCl reaction. The chromatograms of the skin phenols were more complex than those of the seed phenols. There were apparent differences in the chromatograms between the seeds and skins. The chromatograms varied considerably with the varieties, but some phenolic compounds including catechin and epicatechin were observed on most of the chromatograms.

ブドウを原料とするワインには、その香味や色調に関与する多種の成分が含まれ、各成分の含量はワインの品質を決定する重要な因子となる。これらの成分中で渋味、苦味、収れん味を示す物質はフェノール化合物であるが、これはワイン中に 40 ~ 2,400 mg/l 含まれている<sup>1,2,3)</sup>。フェノール化合物は果汁に含まれているが、また原料ブドウの搾汁工程やその後のかもし発酵中に主にブドウの種子や果皮からマストまたはワイン中に溶出する<sup>4,5)</sup>。

我々は先に33ブドウ品種の種子及び果皮中の全フェノール、タンニン、フラボノイドおよびカテキン、エピカテキンを定量した<sup>6)</sup>。その結果、フェノール成分はほとんどの品種において果皮よりも種子に多く含まれ、また、種子と果皮の全フェノールおよび各フェノール成分の含有量は品種間でかなりの差があることが明らかとなった。一方、Singletonら<sup>7)</sup>は果皮に含まれるフェノール化合物の品種間の組成にはかなり差があることを示した。このようにブドウ品種間のフェノール成分に量的、質的な差があるため、同じ醸造法を用いて製造したワインでも原料ブドウの品種に由来す

\*Chemical Studies on Coloring and Flavoring Substances in Japanese Grapes and Wines (XXV).

\*\*Present address : Asama Chemicals Co., Ltd., 20-3 Kodenma-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103

\*日本産ブドウとワインの呈味と色調に関する化学的研究 (第25報)

\*\*現在アサマ化成株式会社 (東京) : 東京都中央区日本橋小伝馬町20-3

るフェノール成分によりワインの香味や色調に違いが生じる。

本報では *Vitis vinifera*, *Vitis coignetiae*, 交配種の各ブドウ品種の種子及び果皮からエタノールを用いてフェノール化合物を抽出し、種子及び果皮フェノールの2次元ペーパークロマトグラフィーを行ない、各品種の種子と果皮のフェノール組成の違いおよびブドウ系統間の相違を検討したので報告する。

### 実験方法

**供試ブドウ** 当研究施設付属育種試験地で栽培されている32品種 (*Vitis vinifera* 13品種, *Vitis coignetiae* 3品種, 交配種16品種, Table 1) を用いた。各ブドウ品種はそれぞれ1983年の7月中旬から10月中旬にかけて1~3 kg 収穫した。

**ブドウからの種子及び果皮の分離** 各ブドウ品種は収穫後果房から果粒をとり、ガーゼを用いて搾汁し、果汁を分別した後、ガーゼ内の残渣から流水中で種子と果皮を分離した。種子は水中に沈んだものを用い、果皮は果肉をもみ出した後、水洗したものを用いた。種子、果皮とも1夜風乾後エタノール抽出の試料とした。

**フェノール化合物の抽出** 種子及び果皮からのフェノール化合物の抽出は前報<sup>2)</sup>に従ってエタノールを用いて行なった。すなわち、種子あるいは果皮1 g 当たり2 ml の99% エタノールを加え、ワーリングブレンダーで18,000 rpm, 5~10 min 破碎攪拌後、遠心分離し、抽出液を得た。沈殿はクロロホルムで油脂成分を除去後、再度上記と同様に99%エタノールで抽出し、さらに2倍量の50%エタノールで攪拌抽出した。3回のエタノール抽出により得られた抽出液を合わせ、こ

れを減圧濃縮して脱アルコールを行ない、濃縮液を凍結乾燥した。得られた乾燥物(1~3 g)を窒素置換し、4°Cの暗所に保存した。乾燥物中の全フェノール量は当研究室で試作した全フェノール自動定量装置を用い没食子酸換算値(GAE)として求めた。全フェノール定量の試料には凍結乾燥物50mgを50%エタノール50 mlに溶解し、メンブランフィルター(東洋TM-2P, 0.45µm)で濾過した濾液を用いた。

**ペーパークロマトグラフィー** Singletonら<sup>7)</sup>の方法に準じた。各品種の種子あるいは果皮フェノール200µg(GAE)を含む50%エタノール溶液をWhatman No.1 濾紙(40×40cm)にスポットした。一次元は使用直前に調製したn-ブタノール:酢酸:水(4:1:5, v/v, BAW)の上層を用いて、25°Cで約12時間下降法で展開した。風乾後、二次元は2%酢酸(2% AcOH)を用いて、25°Cで約4時間下降法で展開した。展開が終了し、風乾した濾紙に1%フェリシアン化カリウム水溶液と1%塩化第二鉄水溶液の1:1混液(使用直前に2液を混合したもの)を噴霧した。3分間放置後、0.5 N 塩酸に濾紙を浸して反応を停止させると共に過剰の発色剤を除去し、さらに水に浸して塩酸を除去後風乾した。青色を呈した各スポットは透過光の下で青色の濃さを6段階に判定した<sup>7)</sup>。フラボノイドは同一試料を別の濾紙に上記に従って二次元展開し、バニリン-塩酸試薬<sup>8)</sup>を噴霧して紅赤色を呈する部分とした。

### 結果及び考察

本実験に用いたブドウ品種はすべて当研究施設付属育種試験地で栽培されたもので、気候、土壌などの自

Table 1. Grape varieties used.

#### *Vitis vinifera*

White Wine types: Chardonnay; Koshu; Koshu Sanjaku; Pinot Gris; Riesling; Saint Emilion; Sauvignon Blanc; Semillon; Sylvaner  
Red wine types: Arumena; Cabernet Franc; Cabernet Sauvignon; Pinot Noir

#### *Vitis coignetiae*

Red wine types: Ikeda-wild grape; Misaka-wild grape; Tomioka-wild grape

#### Hybrids

White wine types: Egri Csillagok No.26; Egri Csillagok No.28; Egri Csillagok No.34; Egri Csillagok No.40; Ezer Furtu; Jubileum 75; Suntory Blanc; Zala Gyöngye

Red wine types: Bailey Alicante A; Bujtur; Cabernet Suntory; Csaba 162; Egri Csillagok No.7; Muscat Bailey A; Seibel 8745; Zweigelt Rebe

然条件は同一とみなせる, しかし, 収穫時期は各々の品種がワインの仕込みに最も適する時期いわゆる適熟期とした。

Fig. 1はKoshuとMuscat Bailey A(MBA)の種子及び果皮のペーパークロマトグラムである。紫外線の照射により蛍光を発した部分を点線で表わし, 1%フェリシアン化カリウム-1%塩化第二鉄溶液で青色に発色した部分は実線で, バニリン-塩酸試薬により紅赤色を呈した部分を一点砂線でそれぞれ示した。実線部分の濃淡は青色に発色した部分の濃度の強弱を描写

したものである。各クロマトグラフィーに用いたフェノール量はすべて没食子酸換算で200 $\mu$ gとした。従ってクロマトグラムにより各試料間のフェノール組成の比較が可能となる。クロマトグラム上の各フェノール成分は種子, 果皮それぞれについて記号および番号を付けた。Fig. 1に示した4つのクロマトグラム中で, O<sub>0</sub>はBAWおよび2%酢酸のどちらの溶媒でも移動せずバニリン-塩酸反応陽性であることから不動性の高分子フラボノイドポリマーであることが推定される。原点から2%酢酸で移動するO<sub>2</sub>は比較的分子量の大き

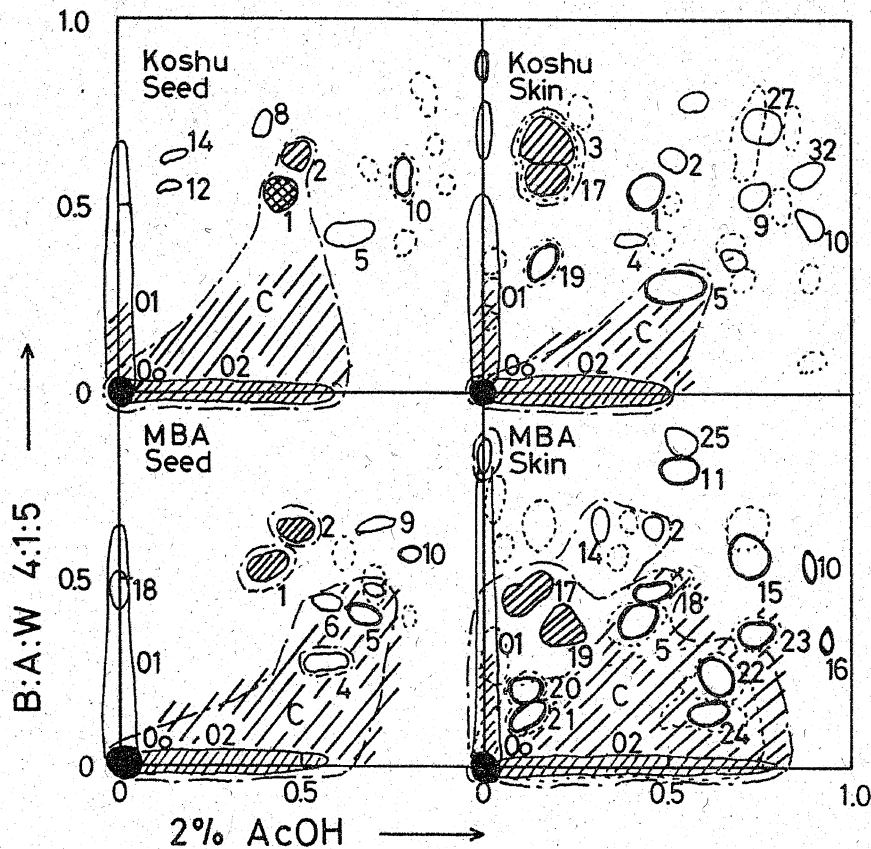


Fig. 1. Two-dimensional paper chromatographies of phenolic compounds from seed and skin extracts of Koshu and Muscat Bailey A grapes.

A sample containing 200  $\mu$ g of gallic acid equivalent in 50 % ethanol were spotted on Whatman No.1 papers (40 X 40 cm). Two-dimensional paper chromatography was carried out at 25°C by descending development with the upper layer of n-butanol, acetic acid, and water (4 : 1 : 5, v/v) for 12 hr in the first dimension, and then with 2 % acetic acid in the second dimension. Phenolic compounds were detected under UV light (---) and by spraying with the ferric chloride-potassium ferricyanide reagent<sup>7)</sup> (—) and the vanillin-HCl reagent<sup>8)</sup> (— — —).

い水溶性の移動型フラボノイドポリマーと考えられ、4試料ともBAWで移動するO1より含有量が高かった。スポット1 (No.1) とスポット2 (No.2) は種子及び果皮とも同じR<sub>f</sub>値 (Table 2, 3) を示し、バニリン-塩酸反応陽性であった。これらのスポットはSingletonら<sup>7)</sup>が同定したE<sub>1</sub> (*l*-epicatechin, R<sub>f</sub>値: BAW-2%酢酸=0.57-0.34), E<sub>2</sub> (*d*-catechin, R<sub>f</sub>値: BAW-2%酢酸=0.68-0.39) にほぼ一致した。KoshuとMBAの2つの品種とも種子よりも果皮に多種のフェノール成分が含まれ、また両品種の種子フェノールはNo.1 (*l*-epicatechin) とNo.2 (*d*-catechin) の占める割合が高く、果皮フェノールはそ

の他のフェノール成分の占める割合が高い。

他のブドウ品種の種子と果皮フェノールについても同様に2次元ペーパークロマトグラフィーを行った。Table 2は種子フェノールについてペーパークロマトグラフィーを行った時、各フェノール成分のR<sub>f</sub>値、バニリン-塩酸反応、紫外線照射による蛍光反応、青色の強さ及び各スポットが検出された品種数についての結果を示したものであり、Table 3には果皮フェノールの結果を示した。O<sub>0</sub>, O1, O2, C以外に32ブドウ品種を併せて検出されたスポットの数は種子が22, 果皮が38であり、果皮は種子の約2倍のスポット数となった。各スポットの発色度合から各成分の含有量は

Table 2. Characteristics of the 32 grape seed phenolic compounds oxidized with ferric chloride-ferricyanide on two-dimensional paper chromatograms.

Spot no.	BAW-HOAc R <sub>f</sub>	Mean value of relative intensities of blue color <sup>a</sup>	Vanillin HCl	Fluorescence in UV	No. of varieties exhibiting
O <sub>0</sub>	O-O	6.00	+	-	32
O1	S-O	2.40	-	-	32
O2	O-S	3.75	+	-	28
C1	S-S	2.94	+	-	32
1	.52-.33	4.36	+	-	32
2	.63-.39	3.70	+	-	30
3	.28-.39	1.18	+	+	18
4	.23-.53	1.18	+	-	20
5	.37-.61	1.64	+	+	26
6	.36-.48	1.33	+	-	20
7	.38-.29	0.27	-	-	9
8	.67-.27	0.76	-	-	14
9	.61-.58	0.76	-	-	19
10	.47-.69	1.33	-	+	24
11	.49-.51	0.27	-	-	6
12	.51-.13	0.12	-	-	4
13	.61-.09	0.21	-	-	6
14	.29-.72	0.18	-	-	4
15	.21-.07	0.09	-	-	3
16	.00-.43	0.06	-	-	2
17	.51-.00	0.06	-	-	2
18	.77-.34	0.55	-	-	8
19	.35-.40	0.30	-	-	3
20	.23-.27	0.06	-	-	2
21	.71-.61	0.15	-	-	4
22	.71-.74	0.03	-	-	1

<sup>a</sup> 6=very dark, 5=dark, 4=medium, 3=light, 2=faint, 1=very faint, 0=absent.

Table 3. Characteristics of the 32 grape skin phenolic compounds oxidized with ferric chloride-ferricyanide on two-dimensional paper chromatograms.

Spot no.	BAW-HOAc Rf	Mean value of relative intensities of blue color <sup>a</sup>	Vanillin HCl	Fluorescence in UV	No. of varieties exhibiting
O <sub>0</sub>	O-O	6.00	+	-	32
O1	S-O	2.36	-	-	30
O2	O-S	4.39	+	-	32
C1	S-S	2.48	+	-	32
1	.50-.33	1.84	+	-	24
2	.58-.40	2.54	+	-	27
3	.52-.17	3.09	+	+	28
4	.41-.34	0.70	+	+	16
5	.27-.42	1.52	+	+	20
6	.27-.55	0.76	+	-	11
7	.33-.64	0.45	-	-	11
8	.47-.52	0.76	+	+	12
9	.57-.67	0.48	-	+	12
10	.50-.91	0.54	+	-	9
11	.79-.49	0.82	-	-	16
12	.86-.00	1.39	+	+	23
13	.65-.57	0.64	-	-	12
14	.64-.28	1.21	-	+	15
15	.45-.69	0.67	+	+	14
16	.20-.97	0.18	-	-	3
17	.41-.15	1.91	+	+	17
18	.38-.45	0.27	+	+	7
19	.30-.22	1.64	+	+	14
20	.19-.10	0.24	+	+	3
21	.12-.06	0.33	+	+	2
22	.21-.58	0.70	+	+	6
23	.30-.75	0.36	+	+	5
24	.15-.63	0.36	+	+	3
25	.89-.51	0.18	-	-	4
26	.81-.15	0.12	-	-	3
27	.67-.69	0.36	-	+	7
28	.35-.00	0.21	-	-	2
29	.71-.41	0.36	-	-	8
30	.58-.00	0.12	-	-	2
31	.70-.00	0.06	-	-	2
32	.56-.78	0.15	-	-	4
33	.77-.59	0.06	-	-	1
34	.41-.92	0.12	-	-	1
35	.61-.20	0.03	+	-	1
36	.91-.66	0.09	-	-	1
37	.87-.75	0.09	-	-	1
38	.83-.75	0.09	-	-	1

<sup>a</sup> 6=very dark, 5=dark, 4=medium, 3=light, 2=faint, 1=very faint, 0=absent.

Table 4. Relative amounts<sup>a</sup> of individual phenols in 200  $\mu$ g of the total phenol of seed extracts for the 32 grape varieties.

Varieties	Spot number										
	O <sub>0</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	1	2	3	4	5	6	7
	F <sup>b</sup>		F		F	F	F	F	F	F	
					EC <sup>c</sup>	C <sup>d</sup>					
Aruménia	6	5	4	3	5	5	1				
Bailey Alicante A	6	1	4	3	4	5	2	2	2	2	
Bujtur	6	1	5	4	5	4		1			
Cabernet Franc	6	1	3	3	3	4	2	2	2	1	1
Cabernet Sauvignon	6	1	4	4	3	4	2	2	2	1	1
Cabernet Suntory	6	3	4	3	5	5			2	2	
Chardonnay	6	1		3	3	4	2		2	6	
Csaba 162	6	3	4	3	5	5	2				
Egri Csillagok No. 7	6	2	5	4	5	5		1	1	2	
Egri Csillagok No.26	6	2	4	3	5	2					
Egri Csillagok No.28	6	3	5	4	5			2	2	1	
Egri Csillagok No.34	6	3	4	3	5			3	2	3	
Egri Csillagok No.40	6	4	5	4	5	4			4	4	
Ezer Furtu	6	4	5	5	5	5	3	2			
Ikeda-wild grape	6	3	4	2	5	4			3	3	
Jubileum 75	6	3	5	3	5	2	4		2		
Koshu	6	5	4	3	5	3			1		
Koshu Sanjaku	6	1	4	3	3	2			1	2	1
Misaka-wild grape	6	4	2	1	5	1					
Muscat Bailey A	6	1	5	2	4	4		1	2	2	
Pinot Gris	6	3	4	4	5	5	3	2	2		
Pinot Noir	6	1		3	5	5	3	3	2	2	1
Riesling	6	1		2	3	3	2	2	2	2	1
Saint Emilion	6	4	4	4	5	5		3	3		
Sauvignon Blanc	6	2		2	3	4	2	1	1		1
Seibel 8745	6	5	5	2	5	5	1	1	2	1	
Semillon	6	1	4	3	3	3	2	2	2	2	1
Suntory Blanc	6	3	4	3	5	5	2	3	3	3	
Sylvaner	6	2	5	2	4	4	2	2	2		1
Tomioka-wild grape	6	3	4	3	3	3	2	2	2	2	1
Zala Gyöngye	6	1	4	2	4	5	2	2	2	2	
Zweigelt Rebe	6	1	5	1	5	5			2	4	

<sup>a</sup> 6=very dark, 5=dark, 4=medium, 3=light, 2=faint, 1=very faint, 0=absent

<sup>b</sup> F : Vanillin-HCl-reaction-positive

<sup>c</sup> EC : Epicatechin

<sup>d</sup> C : Catechin

Spot number														
8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
3	2												1	
	1	1							1					
		4				2	1			3				
1	1	1					1							
1	1	1												
	1	2				1								1
		1		1										
1	1	3				2								
	1				1					3				
3		4												
2	4	4	1		2									
2	1	1										1		
3	1	2		1	1						4		1	
		1						1						
		2												
	1	1								1	4		1	
1		1		1	1									
	1	1												
2	1	1	1							1			2	
	1	1												
	1	3												
1		1									2			
	1									2				
2		1			1			1						
	2	3		1	1				1					1
1		1												
		1				1	1				4		1	
1	1													
		2												
	2													
										1				
										3				

Table 5. Relative amounts<sup>a</sup> of individual phenols in 200  $\mu$ g of the total phenol of skin extracts for the 32 grape varieties.

Varieties	Spot number																
	O <sub>0</sub>	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	F <sup>b</sup>		F		F	F	F		F	F		F					
					EC <sup>c</sup>	C <sup>d</sup>	A <sup>e</sup>										
Aruménia	6	3	5	2		2	5			1	1		2		1	2	
Bailey Alicante A	6	4	4	2	2	3	3		2		1		1				
Bujtur	6	4	5	2	5				4			4			3		
Cabernet Franc	6	2	5	2	2	3	4	1	3	3		1	2		1	2	
Cabernet Sauvignon	6	1	5	2	1	3	3	1	2	2	1	2	1		1	2	
Cabernet Suntory	6	4	4	2	4	2	5								2		
Chardonnay	6	1	5	4	4	4	4	2		3	1	3		1		2	2
Csaba 162	6	4	5	4		2	5			1		1	2		1		
Egri Csillagok No. 7	6	1	5	2	1	3	5						1		3		1
Egri Csillagok No. 26	6	3	4	3	1	4	5		3							2	
Egri Csillagok No. 28	6	1	4	1	3	4	5		1							2	
Egri Csillagok No. 34	6	1	5	2	1	2	5	1								2	1
Egri Csillagok No. 40	6	3	5	2	2	2	5		2								
Ezer Frutu	6	4	3	3	2	2	5					2	1			3	3
Ikeda-wild grape	6	5	5	3			2	1	3		1	1		4	2		
Jubileum 75	6	1	5	2		2	5	1	1						2	3	
Koshu	6		4	2	2	1	4	1	2		1		1	1	1	2	
Koshu Sanjaku	6	1	5	2	4	4	4	2	3		3					1	
Misaka-wild grape	6	4	5	2			1		4			4	1				
Muscat Bailey A	6	4	4	3		1			4					2	1	1	
Pinot Gris	6	3	4	4	5	5	2			3	1	1				2	3
Pinot Noir	6	1	5	1	3	5			2	2	2		1	1	2	1	2
Riesling	6	1	5	3	2	4	3	1	2						1	3	
Saint Emilion	6	4	5	4			2						1			2	1
Sauvignon Blanc	6	1	3	2	3	4	2	1	3	3						2	
Seibel 8745	6	4	4	3					1						1	2	2
Semillon	6	1	4	2	1	3	3	1	2	2		2		1	1	2	2
Suntory Blanc	6	3	4	3	1	4	1	1								2	1
Sylvaner	6		5	2	2	3	3	1		3		1					1
Tomioka-wild grape	5	4	4	3	1	2	1	1	4		1			3	2	2	
Zala Gyöngye	6	1	5	3	3	4	4	1	2	2	1		1	2		2	
Zweigelt Rebe	6	4	2	2	5	5	5	5				3	3		2	2	

<sup>a</sup> 6=very dark, 5=dark, 4=medium, 3=light, 2=faint, 1=very faint, 0=absent

<sup>b</sup> F: Vanillin-HCl-reaction-positive

<sup>c</sup> EC: Epicatechin

<sup>d</sup> C: Catechin

<sup>e</sup> A: Anthocyanin





種子, 果皮とも原点に留まる不動性のフラボノイドポリマーが最も高く, 全品種に検出された。その他, 種子では O1, O2, C, No.1 が, 果皮では O2, C1 の各成分が全品種に含まれており, 比較的含有量も高い。これらは全品種に含まれるフェノール成分である。果皮には, 10品種以下の比較的少数の品種にしか見出せない多くのフェノール成分が存在した。バニリン-塩酸反応陽性のスポットとして種子フェノールには9個, 果皮フェノールには22個が見出された。

次に, 32品種の種子及び果皮に検出されたすべてのスポットを1枚のクロマトグラムに表わしたのが Fig. 2 である。スポットの数は種子フェノールより果皮フェノールの方に多く認められ, また種子フェノールのカーテン部分 (C) は主に2%酢酸で移動する1方向に広がっているが, 果皮フェノールのCは主にBAWと2%酢酸を用いた展開方向に移動する2つのグループに分けられる。この果皮フェノールの2つのカーテン内部に位置するフェノール成分 (No. 3, No.17, No.19, No.20, No.21, No.22, No.23, No.24, No.35) はすべてバニリン-塩酸反応陽性でいずれも赤色系の色を呈するスポットであり, アントシアニン

と推定される。これらのうち紫外線の照射により No. 3, No.17, No.19, No.35 は紅赤色 (シアニジン系<sup>9)</sup>), No.20, No.21, No.22, No.24 は紫赤色 (デルフィニジン系<sup>9)</sup>) を呈した。

Table 4 および Table 5 には 32ブドウ品種の種子及び果皮フェノールのクロマトグラムから得られた各スポットの青色の強度を示した。各品種の種子と果皮フェノールからはすべて異なったクロマトグラムが得られた。各ブドウ品種の種子全フェノールのスポット数は8から19の間に分布し, 平均のスポット数は約12であった果皮フェノールのスポット数は9から21の間にあり, 平均約15であった。種子フェノール成分スポットの中で全てのブドウ品種に含まれるものは4つ, 32品種の75~99%の品種に含まれるものは4つ, 50~74%の品種に含まれるものは3つ, 25~50%に含まれるものは2つ, 24%以下の品種にしか含まれないものは12のスポットであった。果皮フェノールの場合には全ての品種に含まれるスポット数は3つ, 75~99%の品種に含まれるものは4つ, 50~74%に含まれるものは3つ, 25~40%に含まれるものは9つ, 24%以下にしか含まれないものは20のスポットであった。これらの

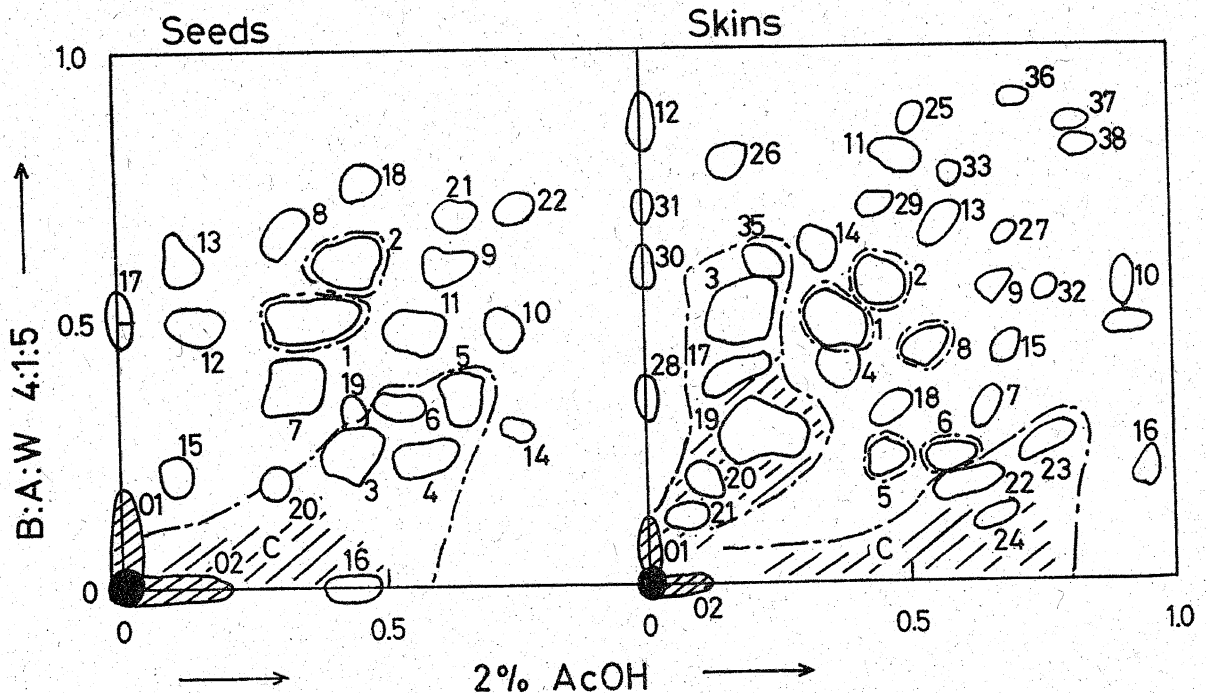


Fig. 2. Combined paper chromatographic maps of seed and skin phenolic compounds from 32 prape varieties.

- : Ferric chloride-potassium ferricyanide reaction.
- - - : Vanillin-HCl reaction.

ことから、果皮フェノールは種子フェノールより多種の成分を含み、また果皮フェノールマップの品種間の差は、種子フェノールのそれよりも大きくなる傾向が認められた。

以上の結果より各品種の種子と果皮はそれぞれ特有のフェノール組成をもち、そのフェノール成分のうち種子あるいは果皮に共通に含まれる成分とそれぞれの品種にのみ含まれる成分があることが分った。

そこで、従来から用いられているブドウの分類法に基づいて、アジア西部原産種 (*Vitis vinifera*) 13品種、アジア東部原産種 (*Vitis coignetiae*) 3品種、および交配種16品種について各クロマトグラフィーで得られたフェノール成分の青色の強度を平均した。そ

の結果を Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。 *Vitis coignetiae* の種子および果皮とも No. 13, No. 14, No. 15, 及び No. 16 の各スポットが欠けていた。また、この系統は *Vitis vinifera* 及び交配種の果皮に相当多く含有される No. 3 と No. 17 が比較的少ない。この2つのスポットは主に BAW で移動した赤色系色素である。一方、果皮フェノールにおいて主に 2% 酢酸で移動した赤色系色素である No. 22, No. 23, No. 24, 及び無色のフェノールである No. 27, No. 28 の各スポットは *Vitis coignetiae* にはかなり含まれていたが、*Vitis vinifera* にはほとんど検出されなかった。このようにブドウ系統間でフェノール組成に差異があり、特に果皮フェノールにおいては顕著な差異が認められた。

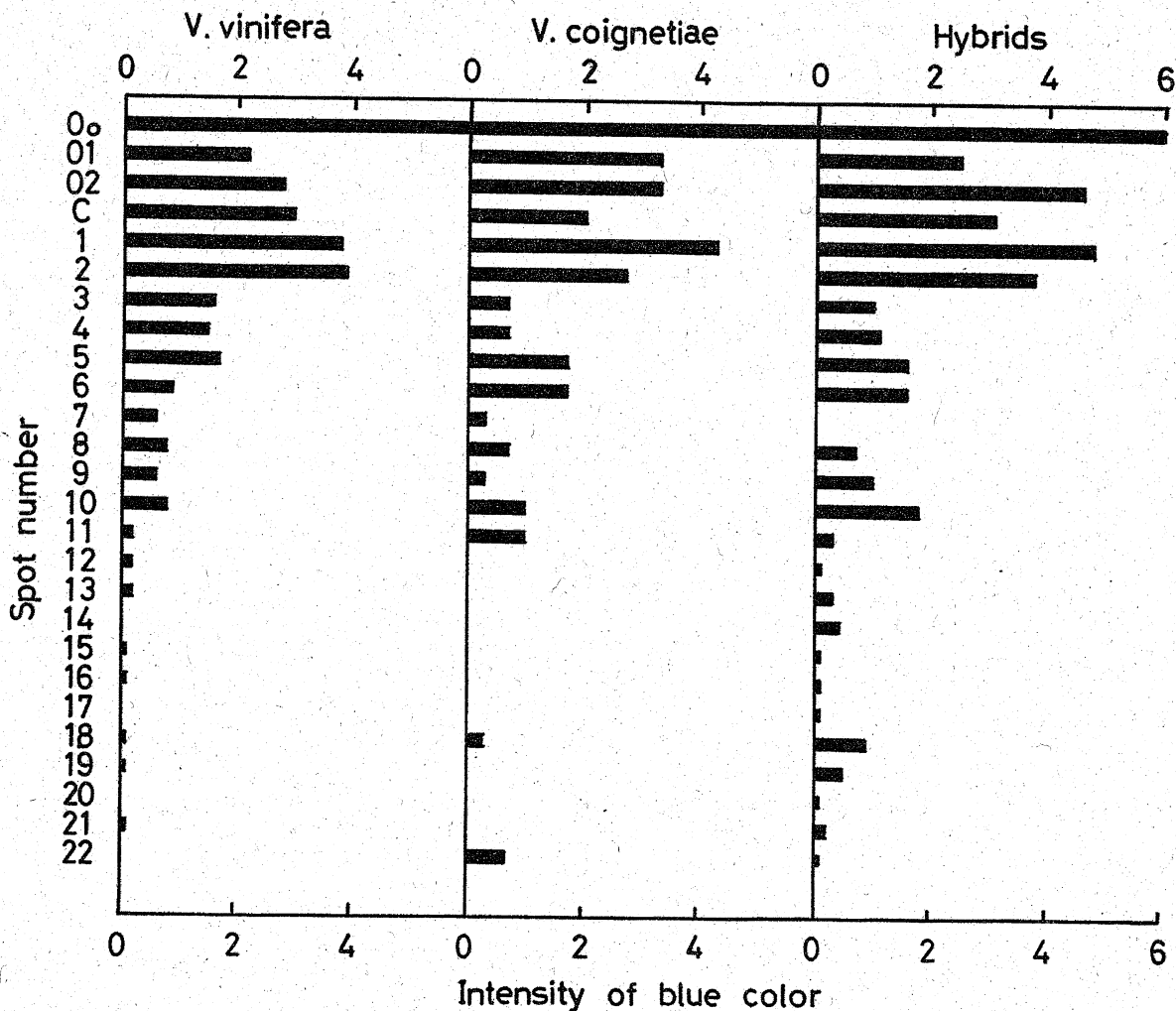


Fig. 3. Compositions of seed phenolic compounds from *V. vinifera*, *V. coignetiae*, and hybrids. The numbers on the abscissa (intensity of blue color) indicate the means of the relative amounts of the corresponding spots on the chromatograms of the seed phenols. See Table 4.

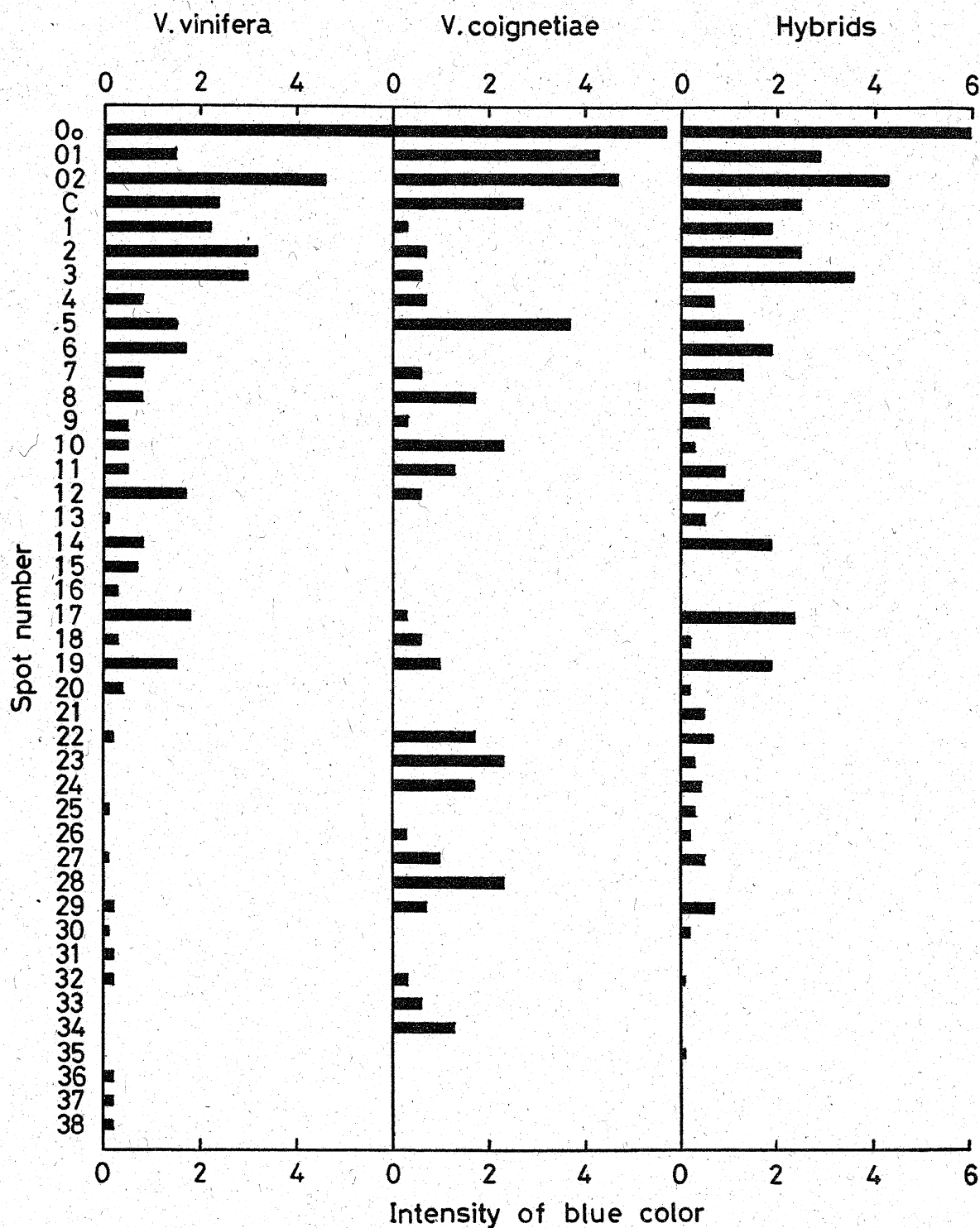


Fig. 4. Compositions of skin phenolic compounds from *V. vinifera*, *V. coignetiae*, and hybrids.

The numbers on the abscissa indicate the means of the relative amounts of the corresponding spots on the chromatograms of the skin phenols. See Table 5.

ワイン原料として主に白ワインに用いられるブドウ品種と赤ワインに用いられるブドウ品種について各フェノール成分(各スポット)の平均値をとった(Figs. 5, 6). 種子フェノールには大きな差はみられないが, 果皮フェノールでは白ワイン用品種には高分子タンニン成分と思われるスポット以外では No. 1, No. 2, No. 3, No. 12, No. 14, No. 16 が多く, 赤ワイン用品種では No. 1, No. 2, No. 3, No. 5, No. 17, No. 19, No. 22 などのフェノール成分が多く含まれていた.

これらの結果は, Singletonら<sup>7)</sup>が12ブドウ品種(Petite Sirash, Calzin, Grenache, Catawba, Delaware, Muscat of Alexandria, Sémillon,

Emerald Riesling, Aligoté, Pinot blanc, Sauvignon blanc, French Colombard) のブドウ果実のフェノール組成を調べた結果と次の点で一致した. すなわち, 種子のフェノールマップ中, *d*-catechin と *l*-epicatechin に相当するスポットを検出し, これらのスポットは, ほとんどのブドウ品種にかなり多く含有された. しかし, epicatechin gallate に相当するスポットは検出できなかった. Singletonら<sup>7)</sup>によれば, epicatechin gallate の含量は, ブドウ果実が未熟な時期に多く, 果実の成熟にともなって減少する傾向がある. 本実験ではブドウ果汁の糖度が16~20° Brix に到達した成熟ブドウ果実を用いたため epicatechin gallate の含量が少なくなり検出できなかったものと推定する.

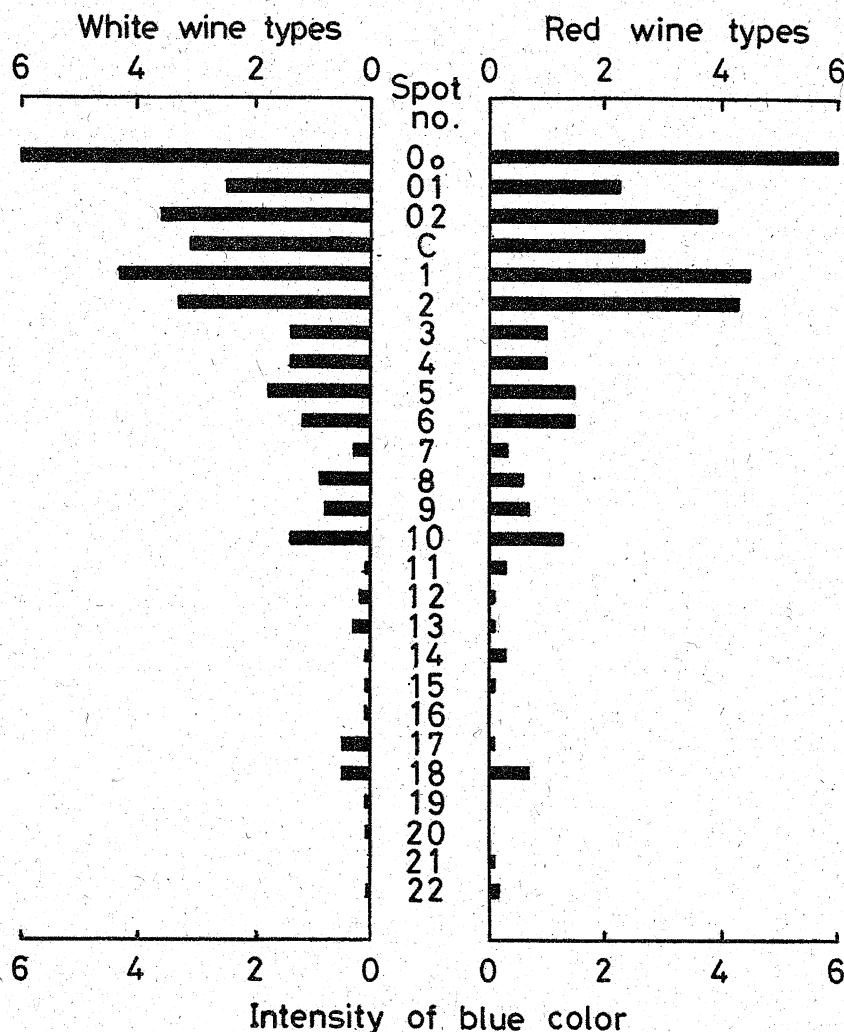


Fig. 5. Compositions of seed phenolic compounds of white wine type-grapes and red wine type-grapes.

The numbers on the abscissa are the same as given for Fig. 3.

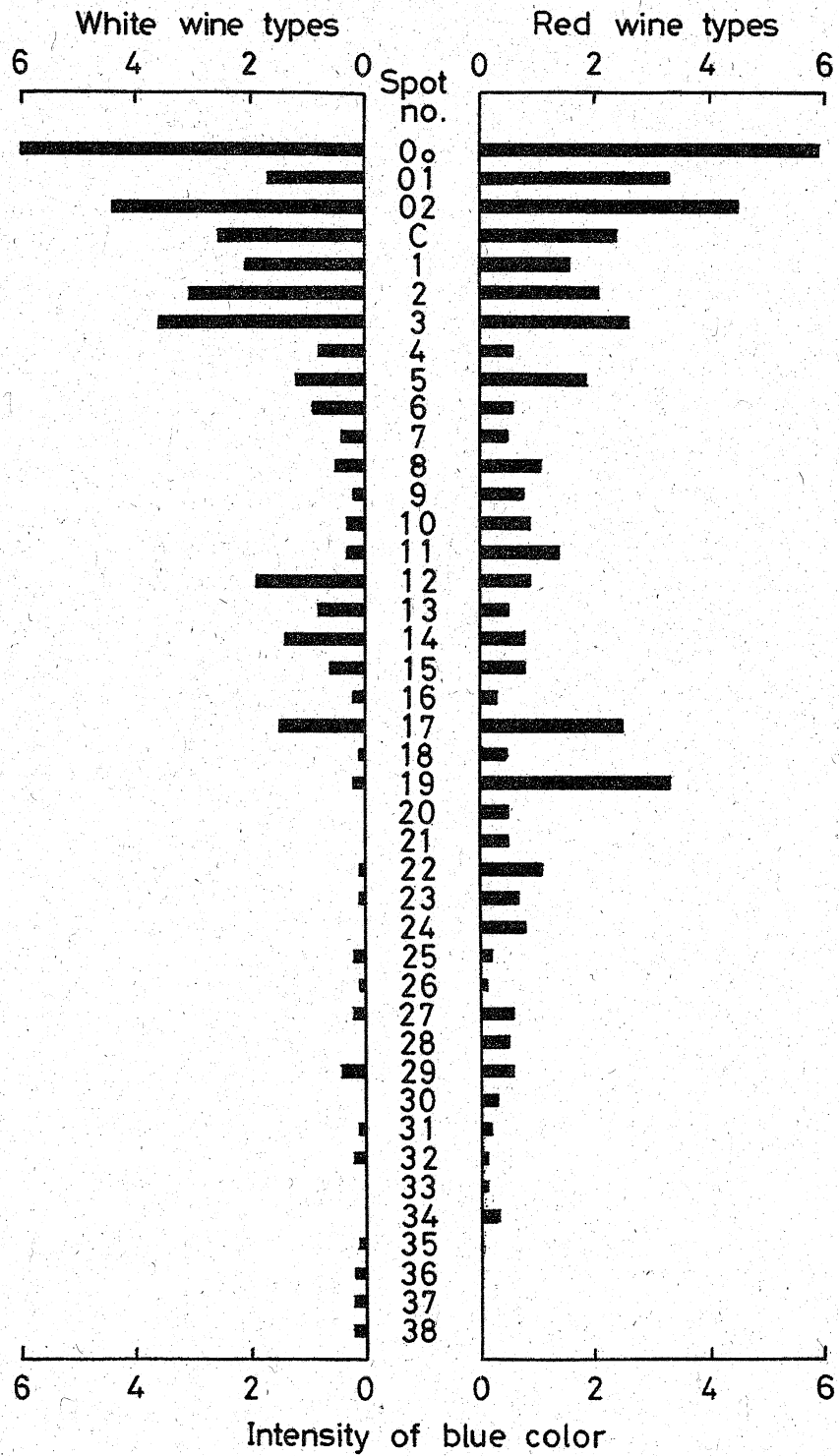


Fig. 6. Compositions of skin phenolic compounds of white wine type-grapes and red wine type-grapes.

The numbers of the abscissa are the same as given for Fig. 4.

種子、果皮とも用いたブドウ品種の全てに含有されるフェノール成分と品種特有のフェノール成分があった。種子のフェノール組成は品種間で類似し、系統間あるいは白ワイン用品種と赤ワイン用品種の間においても種子のフェノール組成はかなり似ていた。果皮は種子よりも多くのフェノール成分をもち、品種間でかなり差があった。

以上より、種子及び果皮フェノールの2次元ペーパークロマトグラフィーを行うことにより、その品種特有のクロマトグラムが得られ、ブドウ品種の類縁関係を明確にする上で果皮フェノールの成分を比較検討することが有力な手段となると考えられる。

### 要 旨

32ブドウ品種の種子及び果皮から50%エタノールを用いてフェノール化合物を抽出し、これらのフェノール組成を2次元ペーパークロマトグラフィーにより調べた。各品種の種子及び果皮にはそれぞれ特有のフェノール成分が含まれ、果皮は種子よりも多種のフェノール成分を含有した。タンニンは全品種の種子と果皮に、エピカテキン及びカテキンは大半の品種の種子と果皮に含まれ、全フェノール量に対する含有量の割合も高かった。その他のフェノール成分は、ある程度限られた品種に検出された。果皮フェノールは種子フェノールよりもブドウ系統間でクロマトパターンがより異なったことから、ブドウの果皮のフェノール組成を

比較検討することによりブドウ品種間の類縁関係の推定が可能であると考えられる。

終りに、ブドウの品種名について助言をいただきましたサントリー株式会社酒類研究所、ブドウ栽培研究室の北尾幸吉雄氏及び山梨大学発酵化学研究施設 山川祥秀博士に深謝します。

### 文 献

- 1) 横塚弘毅, 櫛田忠衛: 山梨大醸研報告, **18**, 43 (1983).
  - 2) 横塚弘毅, 松土俊秀, 野崎一彦, 櫛田忠衛: 山梨大醸研報告, **18**, 51 (1983).
  - 3) 横塚弘毅, 野崎一彦, 松土俊秀: 山梨大醸研報告, **19**, 39 (1984).
  - 4) Amerine, M. A., Winkler, A. J.: *Hilgradia* **15**, 493 (1944).
  - 5) Singleton, V. L., Draper, D. E.: *Am. J. Enol. Vit.*, **15**, 34 (1964).
  - 6) 野崎一彦, 櫛田忠衛, 中島智恭, 矢嶋瑞夫, 横塚弘毅: 山梨大醸研報告, **19**, 29 (1984).
  - 7) Singleton, V. L., Draper, D. E., Rossi, Jr. J. A.: *Am. J. Enol. Vit.*, **17**, 206 (1966).
  - 8) El Sayed, A. S. Lue, B. S.: *J. Food Sci.*, **30**, 1016 (1965).
  - 9) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通: 食品の変色とその化学 p. 37, 再版 (光琳書院) (1972).
- (1985. 9. 5 受理)