

連載第21回 赤ワインの色 (アントシアニン) と渋味 (タンニン) の話

text : 後藤 奈美

はじめにクイズです。次のうち、正しいものはどれでしょう？

- A. ブドウの色素 (アントシアニン) もタンニンも、ブドウの実が熟す時に一緒に増える。
- B. ブドウが完熟すると、種子のタンニンが重合して渋味が丸くなる。
- C. ワインが熟成すると、タンニンが重合するので、さらに渋味は丸くなる。
- D. 赤ワインが熟成するとアントシアニンとタンニンが結合するので、色が強くなって安定化する。

全部正しいんじゃないの?と思われる方、ぜひ続きを読んでください。答えは、正しいものは「なし」(A、B、Cは間違い、Dはもっと複雑)です。今回の話は、今すぐ役には立たないかもしれませんが、へえそうなの、と思っただければ幸いです。

●▲■アントシアニンとタンニンは兄弟?

アントシアニンは、ブドウの他、リンゴ、ブルーベリーなどの果物や、赤～紫～青の花の色素成分です。一方、ブドウの渋味成分であるタンニンは、プロアントシアニジンとも呼ばれ、アントシアニンと似た構造の成分(カテキン類)がいくつかつなげたような構造をしています(図1)。

アントシアニンやタンニンのような構造をもった化合物はフラボノイドと呼ばれ、ワインブームの時に話題になったポリフェノールの一種です。

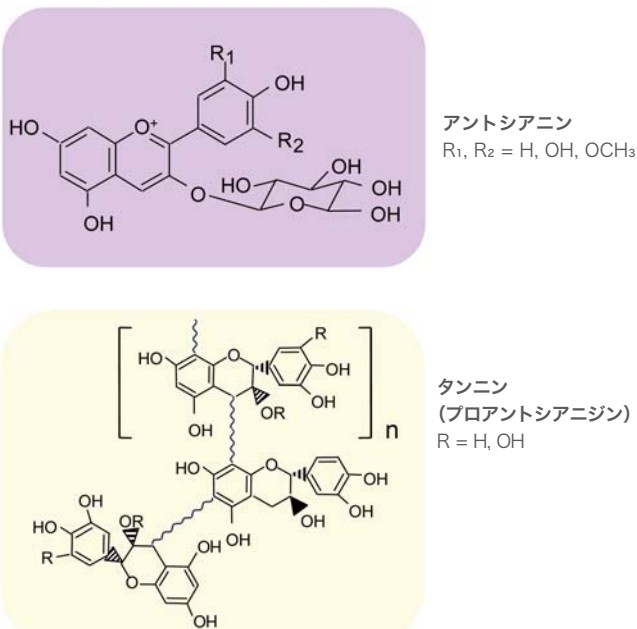


図1 ブドウのアントシアニンとタンニンの構造

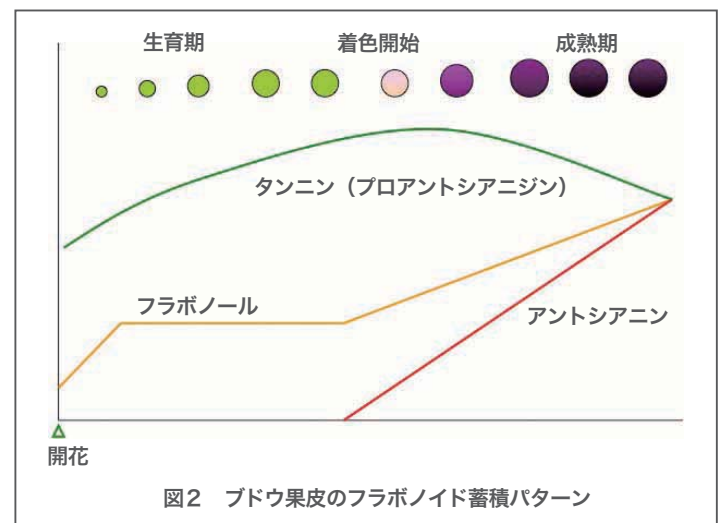
(注) プロアントシアニジンという名前はアントシアニンと紛らわしいので、ここではタンニンと呼びます。タンニンには、樽材のタンニンなどブドウのタンニンとは種類が異なる物も含まれますが、ここではブドウのタンニンだけについてお話します。

似たような構造から予想できるように、これらの成分は、植物のなかで共通の経路で作られる兄弟のような関係にあります。また、色の濃い赤ワインほど、タンニンの多い、フルボディタイプのもので多いことから、アントシアニンもタンニンも同じようにブドウに蓄積されると思われていました。

●▲■タンニンはブドウの成熟期前に蓄積する(図2)

しかし、タンニンの量を正確な方法で計ってみると、ブドウの果皮と種子のタンニンは、ブドウの実が青くて硬い頃から蓄積して、ブドウが色づき始める時期かそのちょっと後にピークになり、成熟期後半には逆に減少することが明らかになりました。つまり、アントシアニンとタンニンは、異なる時期に異なる場所(タンニンは種子と果皮、アントシアニンは果皮だけ)に蓄積することになります。以前は、タンニンだけを計ることが、意外に行われていなくて、A280やフォーリン法で総フェノールを測定し、タンニン量を推測することがよくありました。そうすると、ブドウの成熟中に果皮の総フェノールが増加するのですが、実はこれはアントシアニンや、別のフェノール化合物であるフラボノールが増加するのを見ていたこととなります。総フェノール量が成熟中に増加することを示したグラフは、ワイン醸造学の教科書にも出ていて、これも誤解を広めた一因かと思います。(Aが間違っている理由)

タンニンが成熟期後半に減少する理由については、正確には分かっていませんが、酸化・重合したり細胞壁に結合したりして、抽出されなくなっているのではないかと考えられています。よく、ブドウの種を噛んだときの渋味で種が完熟したかを調べる、と言われ、ブドウが完熟するとタンニンが重合して渋味が丸くなる(質的に変化する)、と考えられていましたが、抽出されるタンニンの量が減少することの影響も大きいようです。(Bが間違っている理由)



ブドウのアントシアニンは、雨が多かったり、成熟中の気温が高すぎたりすると十分に蓄積しませんが、タンニンにはあまり影響しないようです。残念ながら、高温多湿の日本の夏は、赤ワイン用ブドウにとっては本当に困った条件と言えます。

●▲■ワインが熟成するとタンニンが分解する (C が間違っている理由)

ワインの熟成中にタンニン成分が高分子化し、分子が大きくなるとタンパク質との反応性が低下し、渋味が丸くなるのだらう、という説があり、私も紹介したことがあります。しかし、フランス・モンペリエの研究グループが、ブドウの果皮と種子のタンニンを抽出して分子量で分け、同濃度 (w/v) で官能検査を行ったところ、逆に分子量が大きい画ほど渋味が強いことが分かりました。さらに、タンニンはワインのような弱酸性のエタノール溶液中では徐々に分解し、カテキン類のモノマー (単体) やアントシアニンと結合し、低分子化することも明らかにされました。他のタンニン分子と結合して高分子化する可能性もゼロではありませんが、タンニンの反応性はモノマーよりもはるかに低いため、全体としては低分子化してオリゴマー (2~数個の重合体、ポリマーより小さい) が増えることになるそうです。このような高分子のタンニンの減少とオリゴマーの増加は、熟成中の渋味の減少を説明できます。一方、低分子のタンニンは渋味は少ないが苦味が強いと報告されていて、熟成のピークを過ぎた赤ワインに苦味を感じるのこれが原因かもしれません。

●▲■熟成中のアントシアニンの変化 (D がもっと複雑な理由)

遊離のアントシアニンは、実はワインの pH では 5~25%だけが赤色を示し、残りは水和した色のない状態で存在しています。赤ワインの色は、コピグメンテーションとアントシアニンからの他の色素物質 (誘導体) 生成の2つのプロセスで安定化されると考えられています。

まず、コピグメンテーションとは、アントシアニンとフラボノールなどの他の物質が会合して色が濃くなる現象です。若い赤ワインでは、赤色の30~50%がコピグメンテーションによると報告されています。

アントシアニンから生成する他の色素物質には色々な種類があって複雑ですが、図3に示すピラノアントシアニンや、タンニンと結合した高分子色素などが知られています。高分子色素は、アントシアニンとタンニンの

直接の反応と、アセトアルデヒドを介した反応で、生成します。アセトアルデヒドは酵母が生産するほか、ワインが酸化条件に置かれた場合にも生じます。これらの色素物質のうち、ピラノアントシアニン (オレンジ色、ワインの pH で 100%発色) と、アセトアルデヒドを介した (ethyl-linked) 高分子色素 (紫、50%以上が発色) の生成が、熟成したワインの色に貢献していると考えられています。色素が高分子化することで、色を強めるとともに安定化するという説もありましたが、実際はもう少し複雑で、アントシアニンとタンニンの直接の結合は色の強度には影響せず、構造によっては無色のものもあります。また、ethyl-linked 高分子色素は酸加水分解されやすいことが報告されています。

●▲■種子のタンニンと果皮のタンニン

アントシアニンが果皮だけに含まれるのに対し、タンニンは果皮と種子に含まれます。最近、タンニンを分解して HPLC 分析する方法が用いられるようになり、果皮と種子のタンニンは構成成分の割合が異なることが明らかにになりました。モンペリエの研究グループは、タンニンの構成成分と渋味の関係を明らかにし、「果皮のタンニンは心地良い渋味を与えるが、種子のタンニンは荒々しい」という経験的な知見を裏付けました。

また、この構造の違いを利用して果皮と種子のタンニンを識別することが可能になりました。赤ワインの醸し発酵中、果皮のタンニンは発酵初期に多く抽出されますが、種子のタンニンは徐々に抽出されることが報告されています。当所の小山は、タンニンだけでなく、果皮に含まれるフラボノールやアントシアニンも発酵初期に抽出され、果皮より種子に多く含まれるカテキン類のモノマーは徐々に抽出されることを見だしました。硬い種子に含まれるフラボノイドは、果皮に含まれるものに較べて抽出に時間がかかり、アルコール分が高くなると抽出が増えるようです。また、醸し発酵初期に低温条件を保つ初期低温醸し (コールドマセレーション) を行うと、果皮から抽出されるフラボノイドの割合が高くなることを示し、醸し発酵中の温度経過を変えることで、抽出されるタンニンの量だけでなく、質をコントロールできることが明らかになりました。

タンニンの性質が色々分かってきたことで、醸造方法の検討が進んでいます。Delestage と呼ばれる、赤ワイン醪から発酵液を完全に引き抜いてエアレーションし、また元のタンクに戻す (rack-and-return) 醸造方法は、フルーティな香り、ソフトなタンニンと色の安定性が特徴とされていますが、酸素供給とともに液抜きの際に種子を除くことも重要な要素と考えられています (www.winebusiness.com/html/MonthlyArticle.cfm?dataid=27894)。また、タンクの底に沈む種子を取り除く醸造方法も報告されていますが、種子を除くと赤ワインの色が薄くなることも報告されています。ブドウの品種や成熟の程度などによって適した方法を探す必要があるようです。 (Text. N.Goto)

主な参考文献: V. Cheynier et al., Am. J. Enol. Vitic., 57, 298-305 (2006).

後藤 奈美 (ごとうなみ 旧姓 山本)

(プロフィール)

1983年 京都大学大学院農学研究科修士課程 (食品工学)

修了 同年国税庁醸造試験所入所 (東京 滝野川)

1985年 大阪国税局鑑定官室

1988年 国税庁醸造試験所第3研究室研究員

1991年 東京大学農学博士 同年ワイン醸造学の研究のため、ボルドー大学にフランス政府給費留学生として1年間留学

1997年 国税庁醸造研究所が東広島市に移転

1998年 酒類理化学研究室主任研究員

2001年 独立行政法人酒類総合研究所に改組

2007年から、醸造技術基盤研究部門副部門長

QA? 本稿に関するご質問・ご意見等は、きた産業 (info@kitasangyo.com) にご連絡ください。筆者に転送いたします。

