

# ブドウ・ワインに含まれる機能性成分

## ワインのポリフェノール

山梨大学ワイン科学研究センター 久本雅嗣

“ポリフェノール”とは芳香族化合物の1つであり、分子中のベンゼン核 (C<sub>6</sub>, phenyl) に水酸基 (-OH) が1つあるいはそれ以上を有するフェノール性化合物群の総称である。ブドウやワインにも多数のポリフェノールが含まれていることが知られており、色調、呈味などワインの特徴となる感覚・嗜好的な機能を示すだけでなく、様々な生活習慣病予防に資する重要な生理活性成分であることが見出されている。一方、加工や保存中に酵素的あるいは非酵素的酸化により、褐変や味・香りの劣化等を引き起こす原因となり、商品の品質や安全性の問題で影響を及ぼす。

ブドウやワインに含まれる重要なフェノール化合物は生合成または化学構造上の特徴からフラボノイド(フラバン-3-オール(プロアントシアニジン)、アントシアニン、フラボノールなど)と非フラボノイド(フェニルプロパノイド、スチルベノイドなど)に大きく分類される(図1)。これらの化合物はブドウの二次代謝産物としてシキミ酸経路により生合成されるものや、酢酸-マロン酸経路との複合経路で生成されるものが存在する。

フェニルプロパノイドはシキミ酸経路によりL-フェニルアラニンあるいはL-チロシンから脱アミノ化を経て順次生合成される一連の化合物群であり、C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>の炭素数9の基本骨格からなる。フェニルプロパノイドはブドウ中には主に果肉・果皮中に存在し、シンナム酸類と酒石酸とのエステル体の形で多く存在し、遊離の状態では比較的少ない。その酒石酸エステルの中で中心となる化合物はCaffeoyl tartaric acid (Caftaric acid) や *p*-Coumaroyl tartaric acid (Coutaric acid) であり(図2)、これらは酸化を受けやすく、白ブドウの果汁やワインの褐変を引き起こす原因の1つである。

フラボノイド(Flavonoid)はC<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>の炭素数15を基本骨格に持ち、遊離または配糖体として植物に広く分布し、植物色素の重要な化合物群である。酢酸-マロン酸経路由来のA環とシキミ酸経路由来のB,C環との縮合によって生合成される。C環の置換様式によって、化学構造上いくつか分類され、アントシアニジン、フラボノール、フラバノール及びこれらの重合体である縮合型タンニンに細分化される(図3)。アントシアニジンは図3に示すように酸性下ではフラビニウムイオンになっており、その配糖体をアントシアニンと称し、赤ブドウやワインの色調に影響を及ぼす最も重要な水溶性色素である。赤ブドウやワインではマルビジン(Mv)の配糖体やさらにシンナム酸類とアシル化した状態で多く存在する。*V. vinifera*ではMv 3-*O*-glucosideの形で存在する。アントシアニンはpHに大きく依存し、その平衡状態によりいくつかの形態として存在し、その相対的

赤ワインの総ポリフェノール  
約 2,000-3,000 mg/L

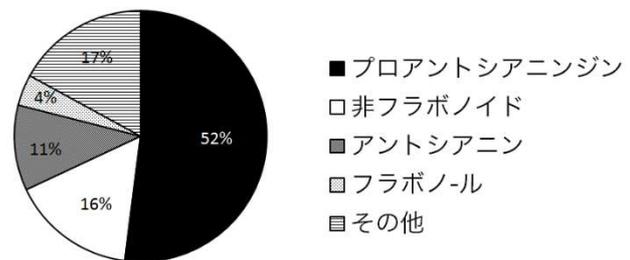


図1 赤ワインに含まれる主要なポリフェノール

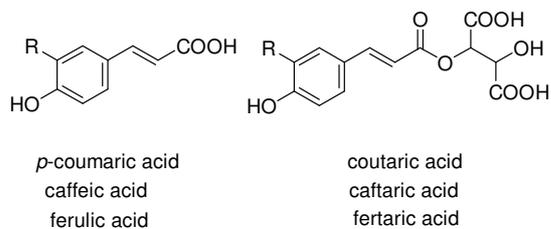


図2 ブドウ・ワイン中に含まれるフェニルプロパノイド

な割合は溶液の色に大きく影響する。pHが1~2では、フラビリウムカチオンとして存在し、強い赤色を呈する。フラビリウムカチオンは、正に帯電しているため強い求電子性を持ち、そのC2およびC4位はワイン中に存在する求核剤と反応しやすく、フラビリウム形態の赤色が失われ、無色のヘミアセタールとなる。

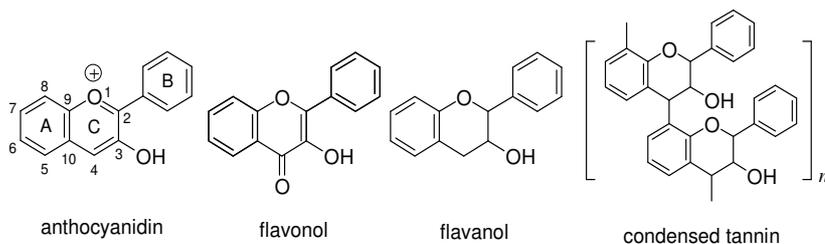


図3 ブドウ・ワイン中に含まれるフラボノイド

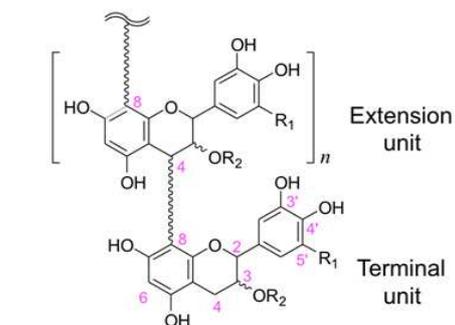
溶液のpHが上昇すると、フラビリウムカチオンは主に水やSO<sub>2</sub>と反応してヘミアセタールの割合が多くなる。フラビリウム/ヘミアセタールのpKaは2.7であるので、典型的な赤ワインのpH3.7付近では、アントシアニンのほとんどが無色化されている。この間にアントシアニンは、スタッキングなどによるコピグメンテーションや、他の化合物との間で新しい誘導体を形成して、ワインの色調は紫色や輝きのある赤色から澄んだルビー、ガーネット、レンガ色へと変化し、赤ワインの色調を安定化に寄与している。これらの色素体にはピラノアントシアニンのオレンジ系色素やフラバニル-ビニルピラノアントシアニンの青系色素、アントシアニン-フラバン-3-オール重合体のような高分子色素重合体の赤褐色系色素などがある。

フラボノールは遊離または配糖体として植物界に最も広く分布するフラボノイドである。ブドウやワインではケンフェロール、ケルセチン、ミリセチンやその配糖体が含まれる。

フラボノール (Flavanol) でブドウに多く含まれるものはカテキン類で主に種子に多く含まれ、その成分は(+)-カテキンと(-)-エピカテキンである。

タンニンタンパク質、塩基性物質、金属などに強い親和性を示し、それらと難溶性沈澱を生成する高分子ポリフェノール群の総称である。化学構造上の特徴から加水分解型タンニン (Hydrolyzable Tannin) と縮合型タンニン (Condensed Tannin) に大別される。ブドウやワインでは縮合型タンニンが多く含まれており、カテキン類がC-C結合で縮合した基本構造を有し、プロアントシアニジンやプロシアニジン、Flavan-3-olsと呼ばれている(図4)。ワインの渋味成分であり、高度に重合すると不溶化し、ワインの苦渋味は減少する。プロアントシアニジンは、ブドウおよびワインにおける品質の指標の1つであり、以下に示すようないくつかの重要な役割が報告されている:

- モノマー (カテキン類) は苦味があり、が増すと渋みが増加し、苦味が減少する。
- プロアントシアニジンの分子量が大きいほど渋味が強い。
- 果皮由来のプロアントシアニジンは、心地良い渋味を与えるが、種子由来のプロアントシアニジンは荒々しい → 果皮・種子由来のプロアントシアニジンは構成成分の割合が異なる。
- 一般に種子由来プロアントシアニジンは重合度が低く、エピカテキンガレート (ECG) の割合が高い。一方、果皮由来のプロアントシアニジンは、伸長鎖や末端にエピガロカテキン (EGC) を含まれ、そのサブユニットの割合であるプロデルフィニジン含有量 (%P) は、渋味と負の相関がある。
- 高分子色素重合体の形成にはキノン類やアセトアルデヒド類が大きく関与する。



Flavan-3-ols	Configuration	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(+)-Catechin (C)	2R, 3S	H	H
(-)-Epicatechin (EC)	2R, 3R	H	H
(-)-Epigallocatechin (EGC)	2R, 3R	OH	H
(-)-Epicatechin-3-O-gallate (ECG)	2R, 3R	H	Galloyl

図4 ブドウのプロアントシアニジンの化学構造