

[連載講座]

ワイン中の単糖、オリゴ糖、および多糖成分

中西載慶（東京農大・醸造）

ワインは、味、香、色等それぞれかなり異なり、非常にバラエティーに富んだ酒であり、それがまた大きな魅力の1つでもある。一般に消費者が、自分の好みにあったワインを買い求める場合、各人それぞれにいろいろな選択基準によりワインを決定しているものと思われるが、ワインの甘味度もその選択の1つの重要な因子であると思われる。最近、日本のワインメーカーでも、甘口、辛口などの表示をおこなっているが、厳密に統一された規定はないようである。ただし、EC諸国において、ドライワインについては、残糖分 4g/l 以下か、残糖分 9g/l 以下で総酸との差が 2g/l 以下のものと規定され^{1, 2)}、OIV主催の国際ワインコンクールでは、白ワインの場合ドライ 0~4g/l、セミドライ 4~12g/l、セミスイート 12~50g/l、スイート 50g/l 以上赤ワインの場合には、ドライ 0~4g/l、ノンドライ 4g/l 以上と規定されているようである^{1, 3)}。

ワインの甘味度は、ワイン中の糖含量（残糖量）の差異に大きく影響されるが、共存する有機酸量やフェノール量などとも密接に関係するといわれている。また、糖含量が低い場合には、有機酸は糖の甘味をマスキングするとも言われている。それゆえ、ワインの官能的な甘さをワイン中の糖含量あるいはその他の成分量などにより規定することは、かなり難しいことと思われる。しかし、官能的なワインの甘さとワイン中の糖成分（あるいは他の成分も考慮して）との明確な相関性を見いだすことができれば、ワイン生産者や消費者においても極めて好都合のことと思われる。このような観点から、大塚ら⁴⁾は、ワイン中の還元糖量、グルコース・フラクトース量、総酸量などから、白ワインの甘味度推定式を、荻野ら⁵⁾は、エキスと総酸で表わす白ワインの甘味度推定式を提案している。

ワイン中の糖成分は、上述のように、ワインの酒質、特に甘味に関係する重要な成分であることから、古くからよく調べられている。そこで、今回はまず、ワイン中の糖成分の種類や含量、ならびに分析法などを中心に簡単にまとめてみた。

1. ワイン中の糖成分

ワイン中の主要な糖成分は、グルコースとフラクトース（ワイン中の残存

還元糖のほとんどを占める)であるが、その他種々の単糖、オリゴ糖および多糖などの存在が知られている。これまで報告されている糖の種類とその分析法を以下にまとめた(なお分析法については後述する)。

ワイン中のグルコースとフラクトース量については、ワインの甘味と最も密接に関係することから、これまで極めて多くの分析例が報告されているが、それ以外の糖成分に関する報告は非常に少ない。しかし、辛口の白ワインや赤ワインにおいては、残糖のほとんどは、非発酵性の糖類であるが、これらの糖類とワインの酒質との関係については、未だ明らかにされていない。また、多糖類はワイン中にコ

ロイドとして存在し、ワインの濁りと深く関係し、膜濾過によるワインの清澄化や安定化、あるいは除菌処理において阻害因子となることなどが知られている。一方、最近オリゴ糖や多糖に生理機能のあることなども明らかにされつつある。以上のことを考慮すれば、ワイン中の糖成分は、甘味成分としてばかりではなく、ワインの品質にとって重要な因子であるものと思われる。それ故、グルコースとフラクトース量と同様にこれら微量糖成分についても分析することは興味あるところと考えられる。

(1) グルコース、フラクトース量

これらの糖類に関する分析例は多いが、ここでは、最近報告されている国産市販ワインの分析結果をまとめた。なお、分析されたワインの種類、価格製造年、ならびに分析法等、詳細については原著を参照されたい。個々のワインによりその分析値はかなり異なっているが、その平均値は、いずれのワインともそれ程大きな差はない。分析結果をまとめてみると、日本

表1 ワイン中の糖類とその分析法

糖類	方法
単糖類	
グルコース、フラクトース、ガラクトース	PPC, TLC, GC, HPLC
マンノース、アラビノース、キシロース	酵素
ラムノース、リボース、フコース	
オリゴ糖類	
マルトース、イソマルトース、ラクトース	PPC, TLC, GC, HPLC
セロピオース、シュークロース、メリピオース、ラフィノース、トレハロース、スタキオース、ラミナリピオース、ゲンチオピオース	酵素分解、酸分解
多糖類	
ベクチン、マンナン、アラビノガラクトン	Phenol-H ₂ SO ₄ , Carbazol-H ₂ SO ₄ etc. アルコール沈殿 酵素分解、酸分解後 PPC, TLC, GC, HPLC

国内で製造、販売されている白ワインの平均的グルコース含量は 0.5% 程度、フラクトース含量は 1.0% 程度であるものと思われる。また G/F比は、かなり広い範囲に分布しているようである。赤ワインの場合、グルコースは平均 0.03%、フラクトースは平均 0.10% 程度であると思われる。なお、フラクトースの甘味は、温度により多少異なるが、グルコースの 2~2.5 倍であるといわれている¹⁾。

表2 国産白ワイン中のグルコースとフラクトース含量

研究者	サンプル	グルコース(G) (%)	フラクトース(F) (%)	G/F
乙黒ら ⁶⁾	41	0~2.05(0.50)	0~5.31(1.00)	0~9.73
大塚ら ⁷⁾	44	0~1.83(0.46)	0.05~1.71(0.58)	0~6.20
大塚ら ⁸⁾	46	0.04~1.43(0.43)	0.07~2.24(0.77)	0.11~1.40
横塚ら ⁹⁾	45	0~2.67(0.49)	0.01~4.49(1.13)	0~7.60

() 内は平均値を示す

表3 国産赤ワイン中のグルコースとフルクトース含量

研究者	サンプル	グルコース(G) (%)	フラクトース(F) (%)	G/F
乙黒ら ⁶⁾	24	0~0.35(0.04)	0~0.39(0.11)	0~1.00
清水ら ¹⁰⁾	33	- (0.03)	- (0.09)	-
横塚ら ⁹⁾	24	0~0.29(0.03)	0~0.10(0.04)	0~2.50

() 内は平均値を示す

(2) 微量単糖類

非発酵性単糖類（酵母が全く資化しないという意味ではない）として、ガラクトース、ラムノース、アラビノース、キシロース、等の存在が知られている（表1参照）。これら糖類の分析値は少なく、特に日本産ワインでの報告は非常に少ない。ここでは、これまでに報告されている国産ワインおよび2、3の外国産ワインにおける分析結果をまとめて表4に示した。上記4種の糖の含量は、各ワインにおいてかなり幅があるが、いずれの糖も 0.10% を越えることはなく、また赤および白ワインにおける差も明確ではない。これら4種の各糖の含量は国産および外国産ワインによりかなり異なるものの

4種の糖の総量の平均値は、日本産ワインと外国産ワインにおいて顕著な差はなかった。しかし、これらのワインについては、製造法や分析法が異なっていることや、分析例が少ないことから、これら非発酵性単糖類のワイン中における含量の比較などについては、かなり困難である。これら微量糖類は主に熟成中のワインにおいて、ワインの褐変やマロラクチック発酵などに関係する可能性があるとも言われているが、それらに関する詳しい検討はなされていないようである。以上の単糖類は、いずれもブドウ果汁中に存在し、ワインに移行することが知られている。

なお、これらペントースやヘキソースの他に糖アルコールとして、マンニトール、ソルビトール、イノシトールなどについても調べられているが、これらの含量については、ここでは述べないこととする。

表4 国産および外国産ワイン中の微量単糖類の含量

ワイン	ガラクトース (%)	ラムノース (%)	アラビノース (%)	キシロース (%)
日本産	0~0.100	0~0.004	0~0.005	0~0.120
アメリカ産	-	0.020~0.040	0.050~0.100	trace
イタリア産	0~0.012	0~0.002	0~0.013	0~0.002
ハンガリー産	0.008~0.249	0.011~0.121	0.021~0.242	0.011~0.146
日本産 ⁹⁾ アメリカ産 ¹¹⁾ イタリア産 ¹²⁾ ハンガリー産 ¹³⁾				

(3) 単糖類の分析法

単糖類の分析法としては、これまで極めて多くの方法が報告されており、成書¹⁴⁾にもまとめられているので、目的に応じて分析法を選択することができる。これらの方法の中で最も簡便に正確・迅速に分析するためには、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いるのが最適である。HPLCによるワイン中の単糖類の分析法は概ね確立されており、糖分析用のカラム (アルコール、ある種の有機酸などが同時に分析できるカラムもある) は種々の会社より多くの種類が販売され、それらの特徴や利点などが、カタログに詳しく述べられている。またワイン中の糖成分の分析に特に適した装置およびカラムなどは特定できないのでここでは割愛する。ただし、グルコースやフラクトース含量の高いワインの場合は、HPLCにおいて、その他の微量単糖類をも同時に正確に分析することは難しい。

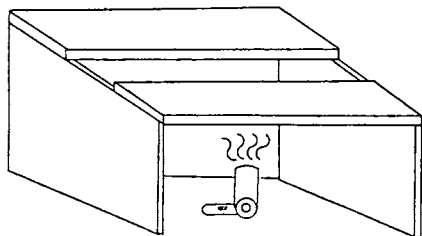
ここでは、最も基本的な簡単な分析方法として、ペーパークロマトグラフ

イー (PPC) による定性分析法と、ワイン中の残糖量 (還元糖量) の定量分析法についてのみ紹介する。

(a) ペーパークロマトグラフィー

この方法においても、展開溶媒、発色剤等種々あるが、筆者らが、簡便法としてよく用いている方法をまとめた。

我々は下図のような簡単な木台を作成し使用しているが、非常に便利である。この台に東洋口紙 No. 51 を紙でとめ、マイクロシリンジでサンプルを数 μl ずつ (台の下からヘアードライヤーにより温風をあてながら) ペーパーにつける。5~10 μl 位がやりやすいのでサンプルの糖濃度が高い場合は希釈し、低い場合は濃縮したほうがよい (糖濃度は数 μg ~数10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲が適当である)。なお、展開槽は適当なものでよいが、展開温度は出来るだけ一定のほうがよい (20~30℃の恒温室があればなおよい)。室温で展開する場合、特に冬期などの気温の低い時は各糖の分離が悪い時があり、再現性が劣る場合もある。展開溶媒と各糖の Rf 値をまとめて表に示した。なお、アラビノースとマンノースが共存する場合は、その部分を抽出後、別の溶媒 (フェノール:水=5:1) で展開するとよい。



(b) 還元糖の定量法¹⁵⁾

アルコール蒸留残物を
用いた分析法の試薬、実
験操作等、できるだけわ
かりやすく以下にまとめた。

糖	溶媒		
	A	B	C
L-ラムノース	0.51	0.68	0.61
L-フコース	0.38	0.57	0.65
D-リボース	0.43	0.60	0.60
D-キシロース	0.37	0.56	0.47
L-アラビノース	0.30	0.48	0.55
D-フルクトース	0.29	0.50	0.52
L-ソルボース	0.28	0.47	0.42
D-マンノース	0.30	0.48	0.44
D-グルコース	0.25	0.42	0.36
D-ガラクトース	0.20	0.37	0.41
D-グルクロノラクトン	0.62	0.76	0.60
D-グルクロン酸	0.04	0.09	0.07
D-ガラクトン酸	0.05	0.09	0.12
D-グルコサミン-HCl	0.18	0.31	0.17
D-ガラクトサミン-HCl	0.15	0.28	0.18
ショ糖	0.18	0.35	0.39
マルトース	0.14	0.28	0.35
ラクトース	0.11	0.22	0.36
ラフィノース	0.07	0.17	0.27

A: n-ブタノール:ベンゼン:ピリジン:水 (5:1:3:3, 上層)

B: n-ブタノール:ピリジン:水 (6:4:3)

C: フェノール:水 (5:1)

試薬

フェーリング液-A・・・硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 34.64gを蒸留水に溶かしメスフラスコで500mlとした後濾過したもの。

フェーリング液-B・・・ロッセル塩 (173g)とカセイソーダ (50g)を蒸留水に溶かしメスフラスコで500mlとした後暫らく静置し濾過したもの。

ソクスレー試薬・・・・・・上記2試薬を同量ずつ混合したもの。

標準糖溶液・・・・・・0.50%グルコース溶液

その他・・・・・・飽和中性酢酸鉛溶液、1%メチレンブルー溶液
酢酸、活性炭、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4)

実験操作

ブランクの測定

- (1) 300ml容の三角フラスコに標準糖溶液20mlとソクスレー試薬25mlを入れる。
- (2) ビューレットに標準糖溶液25mlを入れる。
- (3) (1)をバーナーにより3分間煮沸する。煮沸を続行し、フラスコを振りながら(2)のビューレット中の糖液を青色がわずかに残るまでフラスコ中に滴下する。
- (4) 1%メチレンブルー溶液を5滴加えた後、(3)の糖液滴下を続け、青色が完全に消えた時を終点とし、その時のビューレットの目盛り(滴下溶液量)を読み取る。この値(ml)をブランクの滴定値とする。滴下を開始してから終了するまで3分以内で行なうようにする。

ワイン中の還元糖の測定

- (1) ワイン100mlを蒸留しアルコール分を求めた時の、蒸留残留物を100mlのメスフラスコに入れ、ついでフラスコを10mlの蒸留水で2回洗浄しその洗液も同フラスコに加える。
- (2) (1)に飽和中性酢酸鉛溶液5mlを加える。これに白ワインでは活性炭0.1gを、赤ワインでは0.5gを加え、ついで酢酸を2滴加えよく攪拌する。10分間放置後、このメスフラスコに蒸留水を加え100mlとする
- (3) 300ml容の三角フラスコに2gの Na_2HPO_4 を入れた後、このフラスコにロートをつけ(2)の溶液を濾過する。濾過中は攪拌子で攪拌しながら

- 行なう。濾液中に少量の Na_2HPO_4 を加え鉛を完全に沈殿させる。
- (4) (3)を濾過し、この濾液を試料液とする。
 - (5) 前に述べたブランクの測定における、糖標準液の代わりに(4)の試料液20mlを用いてブランクの測定と同様な操作により、滴定する。
 - (6) ブランクの滴定値と(5)の滴定値より以下の式により還元糖量を算出する。

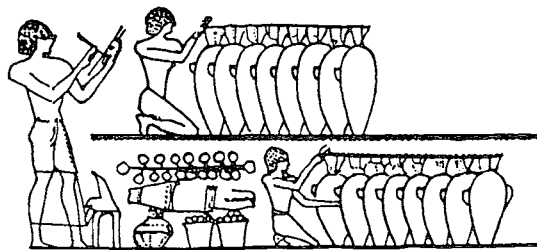
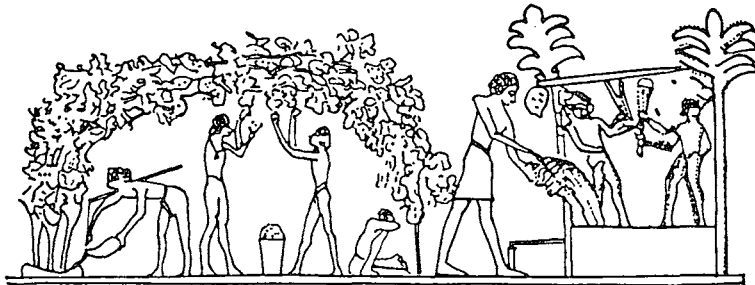
$$\text{還元糖量 (g/100ml)} = (A - B) \times 0.05 \times 100 / V$$

A ; 試料の滴定値 (ml)

B ; ブランクの滴定値 (ml)

V ; 使用したワインの液量 (ここでは20ml)

(以下次号につづく)



古代ワイン醸造

(大塚謙一編著；醸造学より引用)