

香気成分のGC分析と官能評価

山梨大学
時友裕紀子

Aroma Constituents by Gas Chromatographic Analysis and Sensory Evaluation

University of Yamanashi
Yukiko TOKITOMO

要 約

原料ブドウがワインの香気成分に及ぼす影響について検討するため、各種条件下で栽培された「甲州」から醸造されたワインについてGC/Oによる香気分析と官能評価を行った。ワインの香気濃縮物のGC/O分析の結果、ボルドー液散布の有無がワインの果実香とかび臭に影響を与えることが示唆された。ワイン醸造関係者をパネルとして官能評価を評点法で行ったところ、果実香、柑橘様香気、花様香気、果梗臭について、数種のワイン間に有意差が認められた。

Abstract

This study compared the aroma components of Koshu wines made from grapes vinicultured under various conditions by application of gas chromatography/ olfactometry (GC/O) and sensory evaluation. The GC/O analysis of aroma concentrates of Koshu wines indicated differences in fruity and mold-like odors of wines made from grapes sprayed and non-sprayed any agrichemicals containing copper. Using scoring test performed with wine makers and researchers, aromas of several wines were evaluated as being significantly fruity, citrus-like, flowery and stem-like.

1. 緒 言

本県の主要ブドウ品種である「甲州」を原料としたワインは、従来、果実香に乏しく、平板な味わいのものが多いとされてきた。本研究は、良質な「甲州」ワインを醸造するための、ブドウの栽培および醸造技術の確立を目的とした。

研究の初年度にあたる平成17年度は、ブドウの栽培管理や収穫時期など栽培条件の異なる「甲州」を用いて醸造されたワインについて、GCを用いた香気分析と官能評価を行うことにより、原料ブドウがワインの香気に及ぼす影響について考察することとした。県内の2ヵ所の圃場、ボルドー液散布の有無、および5収穫時期の原料ブドウから醸造されたワイン20試料について、検討を行った。

2. 実験方法

2-1 試料

本年度用いた試料は以下のような条件で栽培されたブドウ（平成17年収穫）より醸造された20種のワインで

ある。（ ）内の語句を用いてサンプル名を表現した。たとえば、「甲州-有-3」は甲府圃場にてボルドー液散布で栽培され、9月12日に収穫されたブドウを用いて醸造されたワインを示す。

- ・栽培地（2カ所）：甲府圃場（甲府）、山梨県立果樹試験場圃場（果試）
- ・ボルドー液の散布の有無：散布区（有）、無散布区（無）
- ・ブドウ収穫時期（5期）：甲府圃場；8月23日（1）、9月2日（2）、9月12日（3）、9月22日（4）、10月3日（5）、果試圃場；8月30日（1）、9月9日（2）、9月20日（3）、9月30日（4）、10月11日（5）。

2-2 香気分析の方法

(1)香気成分の抽出・分画

香気成分の抽出にはエーテル・ペンタンによる溶媒抽出法を用いた。¹⁾ワイン200mLに食塩20gおよび内部標準物質シクロヘキサノール（1%水溶液20 μ L）を加え、精製エーテル・精製ペンタン（1：1）の混合溶媒200mLで振とう抽出を2回繰り返し、10%食塩水100mLでエーテル・ペンタン層を2回洗浄後、無水硫酸ナトリウ

ムにて脱水した。これを濾過後、常圧にて蒸留濃縮し、香氣抽出物を得た。香氣抽出物は酸臭が強く、GC分析の妨害となる揮発性脂肪酸が多く含有することが判明したため、炭酸水素ナトリウム水溶液とともに振とう抽出して、これを除去した除酸部を得、上記と同様の方法で、約100 mgまで蒸留濃縮した。これを香氣濃縮物として、以下のGC分析に供した。

(2)香氣濃縮物の分析

香氣濃縮物はGC/O (Gas chromatography/Olfacto-metry) 分析により、その香氣成分の分離と評価を行った。評価にはAEDA (Aroma Extract Dilution Analysis)²⁾を用いた。香氣成分の同定、推定はGC分析における各ピーク保持時間、においの性質の標準物質との一致およびGC/MS分析より得たマススペクトルデータによって行った。GC/O分析条件は以下の通りである。

GC: Agilent 6890 Series GC System

カラム: 30m×0.32mm (i.d.), 膜厚0.25 μm (J&W製)

液相: DB-5

カラム温度: 40°C (5 min hold) → 240°C (5°C / min)

注入口: クールオンカラム注入口

注入口温度: 43°C (5 min hold) → 243°C (5°C / min)

検出器: FID (温度: 260°C), FPD (温度: 250°C)

キャリアーガス: He

試料注入量: 1 μL

におい嗅ぎ装置: OP275 (ジューエルサイエンス製), 検出器とにおい嗅ぎ口への流量は1:3に分岐し、さらにFIDとFPDへの流量は1:1に分岐した。

2-3 官能評価の方法

ワインの香氣について以下の方法で官能評価を行った。

(1)パネル 山梨県内のワイン醸造関係者

(2)評価方法 各ワインの香りをかいだ後、口に含み、トップノートと口中香を総合した印象を評点法にて評価した。質問項目は香りの強さ、果実香、柑橘様香氣、花様香氣、蜂蜜様香氣 (甘い香り)、果梗臭、フェノール臭、異臭、香りの質の9項目である。このうち、香りの強さから異臭までは、非常に強い (+3)、かなり強い (+2)、やや強い (+1)、普通 (0)、やや弱い (-1)、かなり弱い (-2)、非常に弱い (-3) の7段階評価とし、香りの質については、非常に良い (+3)、かなり良い (+2)、やや良い (+1)、普通 (0)、やや悪い (-1)、かなり悪い (-2)、非常に悪い (-3) の7段階評価とした。

(3)解析方法 ボルドー液散布の有無および収穫時期の違いについて、t検定および分散分析により、有意差検定を行った。³⁾

3. 結果

3-1 AEDA法による香氣寄与成分の比較

後述する官能評価の結果、ボルドー液散布の有無について、果試で栽培され9月9日に収穫されたブドウを用いたワインの柑橘様香氣、花様香氣、果梗臭の3項目で有意差が認められたことから、果試一有-2と果試一無-2についてAEDA法を用いたGC/O分析を行った。結果を表1に示す。表中のFDファクターは、その数値が大きいほど、そのピーク (におい物質) のワイン香氣への寄与が大きいことを示唆している。

全体的な傾向として果実様香氣を示すエステル類やミント様、蜂蜜様のβ-damascenoneの香氣が好ましく感じられた一方、3-methylbutanolの麦芽臭・不快臭やこげたにおい、煙のにおい、じゃがいも・味噌様、ほこりのようなにおい、かび臭のピークも顕著であった。強いカラメル様の香りや2-phenylethanolのバラ様の香りも顕著であった。フェノール様のにおいの箇所も数カ所あり、2-methoxy-4-vinylphenol (4-vinylguaiacol) が同定された。

両者を比較すると、果試一有-2のほうが果試一無-2に比較して、かびくさいにおいやほこりのにおいのピークが顕著であった。また、果試一無-2のほうにエステル類による果実様の芳香が強い傾向にあった。

3-mercapto-1-hexanolと推定されるピークは存在していたが顕著な香りではなかった。

3-2 官能評価結果

各ワインの香氣について、県内のワイン醸造関係者による官能評価を評点法にて実施した。

(1)ボルドー液散布の有無

ボルドー液散布の有無について、t検定により有意差検定を行ったところ、5%の危険率で以下の試料間に有意差が認められた。

- ・香りの強さ 果試一5において、無散布 (果試一無-5) が散布 (果試一有-5) より香りが強い。
- ・果実香 甲府-2において無散布 (甲府一無-2) が散布 (甲府一有-2) より香りが強い。
- ・柑橘様香氣 果試一2において無散布 (果試一無-2) が散布 (果試一有-2) より香りが強い。
- ・花様香氣 果試一2において無散布 (果試一無-2) が散布 (果試一有-2) より香りが強い。
- ・果梗臭 果試一2において散布 (果試一有-2) が無散布 (果試一無-2) よりにおいが強い。
- ・異臭 甲府-4において散布 (甲府一有-4) が無散布 (甲府一無-4) よりにおいが強い。果試一5において無散布 (果試一無-5) が散布 (果試一有-5) よりにおいが強い。

(2)収穫時期の違い

収穫時期の違うワインの官能評価の平均値を用いて分散分析を行ったところ、5%の危険率で表2に示す試料に有意差が認められた。香りの強さについては果試-無、果実香については甲府-無、果試-無、柑橘様香氣につい

ては果試-無、異臭については甲府-無、香りの質については甲府-無、果試-無に、5%の危険率で各試料間に差があるという結果であった。

表1 果試-2のGC/O分析結果

No	RT (min)*	におい嗅ぎ口でのにおい	FDファクター**		同定・推定化合物
			ボルドー無	ボルドー有	
1	1.92	麦芽臭, 不快臭, 酸臭	4096	2048	3-methylbutanol
2	3.07	果実様	4		ethyl butanoate
3	3.57	果実様	1		
4	4.34	果実様	2	4	ethyl 2-methylbutanoate
5	4.54	果実様	1	2	
6	4.91	果実様	1	1	
7	5.16	果実様	1	1	
8	5.4	果実様, バナナ	128	32	3-methylbutyl acetate
9	6.6	せんべい, 飯のこげたにおい	4	4	
10	6.99	こげたにおい, 煙のにおい	8	1	
11	7.26	果実様	8		
12	9.45	じゃがいも, 味噌様	64	32	3-(methylthio)-1-propanol (methionol)
13	9.87	じゃがいも, 味噌様	16	8	
14	9.97	果実様	32	4	ethyl hexanoate
15	11.42	ほこり, かびのにおい	8		
16	12.39	味噌, イースト	4		
17	13.63	フェノール様	1		
18	13.8	バラ様	512	512	2-phenylethanol
19	15.5	カラメル, フラネオール様	16	8	
20	15.9	すっきりした甘い香	16	1	3-mercapto-1-hexanol
21	16.2	カラメル, ソトロン様	16	32	sotolon
22	18.78	ジャスミン, テルペンアルコール	16	16	geraniol
23	19.6	かびくさい	1	32	
24	19.8	甘い, 桜葉, 果実様	1	1	
25	20.1	白檀, お香, ほこり, フェノール	256	2048	2-methoxy-4-vinylphenol
26	21.3	イチゴ	2	2	
27	21.8	ラクトン様	2	2	
28	22	蜂蜜様, ミント様	4096	2048	β -damascenone
29	23	かび, けむり	4		
30	24.3	かびくさい	4		
31	24.69	甘い, いちご	1	2	
32	25.07	ほこり	4	2	
33	27.3	かびくさい	1	2	
34	31.2	お香, 甘い	2	1	
35	32.8	かび	1	1	
36	33.2	甘い	1	1	

*GC条件, カラム: 30m×0.32mm (i.d.), 膜厚0.25 μ m (J&W製), 液相: DB-5, カラム温度: 40 $^{\circ}$ C (5 min hold) →240 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/min)

**FDファクターは, 希釈無し (100mg) でGC注入した際ににおいが感じられた場合を×1とし, 順次2倍希釈をし, 常に同量 (1 μ L) をGC注入していくことにより求めた。

表2 ブドウの収穫時期の違いによるワインの官能評価結果 (有意差*のある試料)

		各収穫時期のワインの評点平均値				
		1	2	3	4	5
果試-無	香りの強さ	0.793a	0.621ab	0.138b	0.138b	0.448ab
甲府-無	果実香	-0.30ce	0.30d	-0.43ce	-0.07cde	-0.30ce
果試-無	果実香	0.50f	0.40f	-0.133ghi	-0.33fhi	-0.367i
果試-無	柑橘様香気	0.433j	0.433j	-0.23jlm	-0.37kl	-0.63lm
甲府-無	異臭	-0.567ns	-1.667or	-1.433pr	-1.567qr	-1.233rs
甲府-無	香りの質	-0.379t	0.448u	0.069tu	0.035tu	-0.069tu
果試-無	香りの質	0.633vw	0.767v	0.067wx	0.233vx	-0.033yx

*p<0.05で有意差あり

a~x: 異なった文字はその試料間に有意差があることを示す (p<0.05).

4. 考 察

GC/O分析の結果, 3-methylbutanolの麦芽臭・不快臭や, 2-phenylethanolのバラ様香気が顕著であり, この2物質の濃度が高過ぎるとワイン香気には好ましくないと考えられた. 果試のボルドー液散布区に比較して無散布区に果実香が強く, かびくさいにおいやほりのにおいが弱いことが観察された. また, 両者の違いに影響を与えている未知成分の存在も明らかとなった.

官能評価でも無散布区のほうが散布区に比較して好ましい香気強い傾向にあり, ボルドー散布が香気に影響を与えていることが示唆された. 果実香, 柑橘様香気, 花様香気, 果梗臭について両者に有意差がある試料があったことは注目に値する. 収穫時期の違うワイン間の比較については, 官能評価において, ボルドー無散布区にのみ試料間に有意差が認められた. これは, 収穫時期の違いによる香気特性の差はボルドー無散布の場合に顕著に現れることを示しており, 興味深い. 収穫時期の違うワインについては, 現在AEDA法によるGC/O分析を進めるとともに, GC/O分析と官能評価結果との関連を検討中である. なお, 本研究で, 従来, ワインの評価法には用いられていない官能評価法を実施した結果, 有意

差が認められる試料があったことから, 今回の方法をさらに検討・改良することにより, 新しいワインの評価方法として応用できると考えられた.

5. 結 言

3年計画の初年度の研究であり, また, 原料ブドウの生育が天候に左右されることも考えて単年度の結果のみで判断するのは早計であるが, 本年度の一連の研究により, ボルドー液散布の有無や収穫時期がワインの香気に影響を与えることが示唆された. また, ワイン香気に影響を与える既知および未知の香気成分の存在が明らかとなった.

参考文献

- 1) H. Guth: J. Agric. Food Chem., Vol.45, No.8, P.302-3026 (1997)
- 2) P. Schieberle: "Characterization of Food: Emerging Methods", ed. Gaonkar, A.G., Elsevier Science B.V., Amsterdam, P.403-431 (1995)
- 3) 古川秀子: おいしさを測る, 幸書房, P.33-41 (1997)