

## 料理とワインの相性からの製造技術へのアプローチ

田村 隆幸

酒類製造技術の研究開発とは、通常は酒類そのものの品質向上や劣化防止、またはその生産性の向上を目的に実施されることがほとんどである。しかし、本稿では酒類そのものの品質にはほとんど影響を与えないが、料理と酒類を合わせて楽しむ場合において、その組み合わせの品質を向上させる製造技術開発に取り組んだ例を紹介する。

料理と酒類の組み合わせと一口に言っても、多種多様な組み合わせがある。その中で、魚介料理とワインの組み合わせにおいて、相性が悪いときに何が起きているか、どんな物質が関与しているかについてこれまで取り組んできた内容を最初に紹介する。続いて、ワイン中の鉄イオンを制御する方法についての検討例を紹介する。

## 料理とワインのマリアージュ

料理とワインの組み合わせはマリアージュ（結婚）といわれ食事を楽しむための重要な要素である。相性がよいというのは、料理もワインもおいしくなり食事が楽しくなることである。ここに、相性がよいという典型的な3つのパターンを挙げる。たとえば、「赤身の肉に、赤ワイン」、「白身の肉、魚に白ワイン」というように性質の似たものを合わせ、相乗効果で味わいや風味がより広がるパターン、青カビチーズ（塩味と個性的な香り）と貴腐ワイン（甘みと個性的な香り）のように対比効果でおいしく感じるパターン、異なる性質のものを合わせ新しい味わいを感じるパターンがある。

しかし、料理とワインの組み合わせを楽しむ上では絶対的な基準があるわけではない。特に、日常の食事においてワインを飲む際には、どの素材であっても、その調理法によって、赤ワインでも白ワインでも合わせることができる<sup>1)</sup>。また、そのように調理法を含めた料理とワインの組み合わせをさまざまに試すこと自体が楽しみのひとつでもある。ワインに関するさまざまな書籍で、料理とワインのマリアージュの提案があるが、実は、いずれも個人的意見と経験に基づいており、科学的に取り組んだ例はほとんどない。

ここで、逆説的に「料理とワインがあわない、衝突する」とはどういう場合なのかを考える。それは、料理もワインも両方がおいしくなくなるパターンである。西洋にお

いても、ある種の魚介料理と赤ワインの組み合わせが衝突することがある。そして、衝突した場合には、生臭み、金属味、金属臭、苦味などが発生する。その原因は、赤ワイン中のタンニンが魚介と衝突すると考えられてきたが、実はこれも科学的には解明されていない。実際には、タンニンをほとんど含まない白ワインでも衝突する場合もある。たとえば、白ワインがするめやアジと衝突する場合がある<sup>2)</sup>。

## ワインと魚介料理の組み合わせで生臭みが発生する要因

筆者らは、2009年に、赤ワインにも白ワインにも含まれている成分の中からその原因のひとつを特定した。その成分は、ワインそのものの味や香りにほとんど影響を与えない微量成分である $Fe^{2+}$ だった<sup>3)</sup>。

実は、鉄化合物そのものは金属様のおいがない<sup>4)</sup>。しかし、鉄の水溶液を口にしたとき<sup>4)</sup>や、鉄棒に触れたときや、血液が皮膚についたときに鉄錆臭や金属臭を感じる<sup>5)</sup>ことがある。この金属臭は、ヒトの汗や皮脂などに含まれる不飽和脂肪酸が $Fe^{2+}$ により分解されて発生することが示されている<sup>5)</sup>。鉄をはじめとした遷移金属は、微量で油脂の酸化を促進することが知られている。また、 $FeSO_4$ 水溶液で感じる金属臭に関与する成分として1-オクテン-3-オンと1-ノネン-3-オンが同定されている<sup>6)</sup>。

魚介料理とワインが衝突するときの $Fe^{2+}$ の役割は、魚介に蓄積された過酸化脂質の分解を触媒的に作用することでの関与が示唆された<sup>3)</sup>。そして、過酸化脂質の分解によって生成する物質として6種のカルボニル化合物を

表1. 市販ワイン中の金属類、カリウム、硫酸イオン濃度 (mg/l)<sup>7)</sup>

項目	範囲	平均値
鉄	0.11-6.6	2.3
$Fe^{2+}$	0.13-5.3	1.9
$Fe^{3+}$	0.08-1.1	0.5
$Cu^{2+}$	0-2.4	0.2
$Mn^{2+}$	0-2.3	0.07
$Zn^{2+}$	0-0.9	0.35
$K^+$	280-1500	830
硫酸イオン	100-1400	340

同定した<sup>3)</sup>。それらのカルボニル化合物のなかから、生臭みのあるフィシーなにおいとして(*E,Z*)-2,4-ヘプタジエナール、金属臭として1-オクテン-3-オンを同定した<sup>3)</sup>。

ワイン中にはFe<sup>2+</sup>以外にも微量金属イオンが含まれている。しかし、それらの金属イオンFe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>やZn<sup>2+</sup>はワイン中に観察される濃度域(表1)では関与がなかった<sup>3)</sup>。

### ワイン中の鉄含有量について

世界各国で生産されたワイン中の鉄含有量の範囲と平均値について数多く報告されているものを表2にまとめた<sup>8-10)</sup>。これらの報告は、ワイン中の鉄含有量は、非常に多様であることを示している。

ワイン中の鉄濃度は、ワインの種類やブドウ品種や生産国だけに決定されるものではない。増加させる要因は、赤ワインでは、長期の熟成によってブドウ由来の鉄が増加<sup>10)</sup>する内因的なものと、醸造装置からの鉄が増加<sup>8-11)</sup>する外因的なものとが重なり合った結果として表れてくる。

また、ワイン中の鉄含有量は、発酵、熟成、貯蔵などの段階で変化する<sup>8-11)</sup>。減少させる要因としては酵母<sup>8-11)</sup>、ワインの状態からの影響<sup>8-11)</sup>がある。発酵中には、酵母が鉄を消費して減少する<sup>8-11)</sup>ほか、鉄の一部は不溶性の複合体となり減少<sup>8-11)</sup>し、pHやアルコール度数に影響される。

表2. 各国のワインの鉄含有量

国名	範囲 (mg/l)	平均値 (mg/l)
フランス (n=3) <sup>10)</sup>	3.5~26.0	8.81
フランス <sup>9)</sup>	0.81~2.51	-
ドイツ (n=3) <sup>10)</sup>	2.24~9.89	5.82
ドイツ (n=15) <sup>10)</sup>	0.6~11.4	3.9
ドイツ <sup>9)</sup>	0.4~4.2	-
イタリア (n=3) <sup>10)</sup>	1.5~90	16
イタリア (n=16) <sup>10)</sup>	7.80~21.20	13.82
イタリア (n=17) <sup>10)</sup>	0.26~55.0	10.8
イタリア (n=18) <sup>10)</sup>	0.86~10.15	5.9
カリフォルニア (n=3) <sup>10)</sup>	0.0~35.0	4.9
カリフォルニア (n=13) <sup>10)</sup>	2.3~12.4	8.4
カリフォルニア (n=14) <sup>10)</sup>	0.3~16.1	3.3
アルゼンチン <sup>9)</sup>	0.48~0.79	-
オーストラリア <sup>9)</sup>	0.06~11.49	-
チェコ <sup>9)</sup>	0.9~5.2	-
ギリシャ <sup>9)</sup>	1.1~5.6	-
ハンガリー <sup>9)</sup>	7.3~23.7	-
マケドニア <sup>9)</sup>	0.1~4.0	-
セルビア <sup>9)</sup>	2.7~12.2	-
スペイン <sup>9)</sup>	0.4~17.4	-

そのため、ワインのボトルを開栓することなしに、ワインの鉄含有量を予測することは困難である<sup>7)</sup>。

### ワイン中の鉄がワインの品質へ与える影響について

ワイン中の鉄は、アミノ酸やポリフェノールなどとの安定な複合体、あるいは遊離のイオンとして存在する<sup>11)</sup>。それらの複合体は、ワインの貯蔵や熟成中に形成され、ワインの色や味と香りにより影響も悪い影響も与える。

ワイン中の遊離の鉄イオンは、酸化還元状態により、Fe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>で存在している<sup>11)</sup>。好氣的な条件でFe<sup>3+</sup>となった鉄は、リン酸と結合した白い不溶性混濁物質や<sup>8,10,11)</sup>、タンニンと結合した青い不溶性混濁物質を形成<sup>8,10,11)</sup>する。これらの混濁は、ワイン中のFe<sup>3+</sup>が7-10 mg/l以上存在すると発生する危険性がある<sup>8,10)</sup>とされ、それ以上の存在量では、不快な金属味を呈する<sup>9)</sup>ことも知られている。

また、混濁を引き起こさない場合にも、ワイン中の成分の酸化還元に対して、ワイン中の鉄は触媒的な作用を示すこと<sup>8)</sup>が知られている。鉄は、アセトアルデヒドとフェノール化合物の結合を触媒し<sup>12)</sup>、ポートワインにおいては硫酸鉄を添加すると酸化が早まると<sup>10)</sup>されている。

### ワインの鉄混濁を防止する技術について

ワイン中のFe<sup>3+</sup>が7-10 mg/l以上存在すると、前述の通り鉄混濁の危険性が高まり、ワインそのものの品質へ悪い影響を与える。ワインの鉄混濁を防止する方法は、いくつか知られている。古くは、ワインに通気し、人為的に酸化させることにより鉄混濁を生じさせ除去する手法がとられたが、ワインの品質に与える影響が大きいため、現在では用いられていない。

混濁を発生させないために、鉄を除去する方法としてイオン交換樹脂による金属の除去<sup>10)</sup>や、フィチンによる除去<sup>10,11)</sup>、黄血塩による除去<sup>9-11)</sup>が知られている。しかし、日本では黄血塩による除去は認められていない。

鉄を除去する以外の手法もある。まず、混濁の原因であるFe<sup>3+</sup>を可溶性の複合体とすることで混濁を防止する技術がある。たとえば、クエン酸やEDTAを添加してキレート鉄とするものであるが、これらも日本では認められていない。また、保護コロイドとしてアラビアガムを添加すると混濁を防止する効果が高まる。

さらに、アスコルビン酸の抗酸化作用によりFe<sup>3+</sup>を還元しFe<sup>2+</sup>とすることにより、鉄コロイドの生成を抑制する方法がある。しかし、この方法は鉄混濁を防止するが、魚介料理とワインの組み合わせにおいては、ワイン中のFe<sup>2+</sup>を増加させる点で適さない。

実は、ワイン中の鉄を制御するという事は、現在ではほとんど必要とされていない。その理由は次のように考えられる。ワイン醸造においてコンクリートタンクのコーティング不良部分などからの鉄の溶出が、鉄混入の原因のひとつであったが、ステンレスタンクが一般的に用いられるようになったため、鉄混濁を起こすような鉄混入のリスクは低くなり、実際に鉄混濁を起こすことがなくなったためである。ワインの鉄を制御する技術はある意味で過去のものとなっている。

### ワインの鉄を制御する新しいアプローチについて

ステンレスタンクの普及などにより鉄混濁を起こすような鉄混入のリスクは低くなったということは、逆に言うと、鉄混濁を引き起こさないレベルでの鉄混入は起きているワインが流通していると考えられる。実際に、筆者らが市販されている国産ワインおよび各国からの輸入ワイン69種類について、ワインの鉄含有量を調べたと

ころ、6.6 mg/lまでの濃度で鉄を含んでいることがわかった(表1)。

また、これらのワインとホタテの干物の組み合わせでの官能検査による生臭みの強さを調べたところ、 $Fe^{2+}$ が1 mg/l以上の濃度では生臭みを強く感じる事が示唆された(図1)。

つまり、 $Fe^{2+}$ が1.0~5.3 mg/lの範囲の濃度域のワインは、鉄混濁を生じることがないため「ワインそのものの品質や劣化防止」のためには鉄を制御するという発想はなかった。しかし、料理とワインを合わせて楽しむ場合において、その組み合わせの品質を向上させるために、さらに低濃度の $Fe^{2+}$ 含有量とするために鉄濃度を制御しようとする事が新しいアプローチである。まず、考えられるのは、製造されたワインから鉄を除去することだが、日本ではワインの鉄を除去する方法としてイオン交換樹脂による除去、フィチン酸による除去しか認められていない<sup>13)</sup>。そのため、実際の製造では選択肢は限定

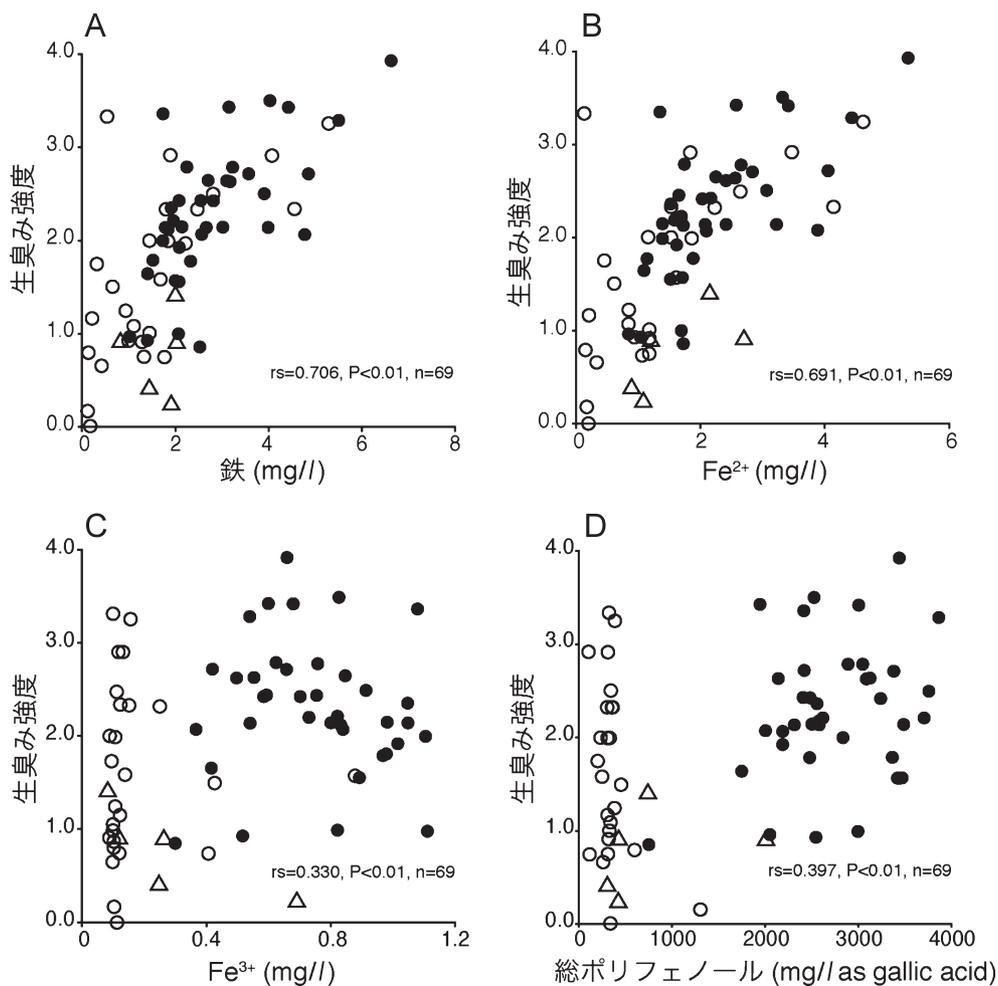


図1. ホタテの干物とワインを合わせたときの「生臭み強度」と $Fe^{2+}$ の関係。●：赤ワイン，○：白ワイン，△：その他の種類。

されるが、これらの手法により鉄濃度をさらに低くすることができる。

一方で、ワインへの鉄混入を制御するという考え方もある。ワインの鉄の由来は主に3つにまとめられる。第一に、ブドウ果実そのものの由来の鉄である。第二に、ブドウ果実表面に付着する土埃由来の鉄である。最後は、醸造装置からの混入である。

製造技術として制御できる部分は、ブドウを洗浄する以外に、醸造装置からの混入の抑制がある。ステンレスタンクが普及した現在でも、ワインで通常使用される亜硫酸は、醸造装置からの金属溶出を高める性質がある。また、濾過助剤からの溶出も考えられる。

筆者らの研究により、ワインの鉄除去という現在ではほとんど忘れられていた技術を新しいアプローチで取り組むことで、ワインそのものの品質にはほとんど影響を与えないが、料理とワインの組み合わせにおいて、その組み合わせの品質を向上させることが明らかとなった。このことは国内外のワイン雑誌や一般誌でとり上げられるなど反響をいただき、流通関係者からも大変注目されている。今後、ワインそのものの品質に影響を与えない

ままに、より効果的に鉄を除去する、または鉄混入を抑制する技術が発展することを期待する。

## 文 献

- 1) Simon, J.: *Wine with food*, p.10, Octopus Publishing Group (1996).
- 2) Fujita, A. *et al.*: *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 4414 (2010).
- 3) Tamura, T. *et al.*: *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 8550 (2009).
- 4) Lawless, H. *et al.*: *Chem. Senses*, **29**, 25 (2004).
- 5) Glindemann, D. *et al.*: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7006 (2006).
- 6) Lubran, M. B. *et al.*: *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 8325 (2005).
- 7) 田村隆幸：醸協, **105**, 139 (2010).
- 8) Ough, C. S. *et al.*: *Methods for Analysis of Musts and Wines 2nd ed.*, p.268, John Wiley & Sons Ltd. (1988).
- 9) Pohl, P.: *Trends Anal. Chem.*, **6**, 941 (2007).
- 10) 財団法人日本醸造協会編：醸造物の成分, p.294, 日本醸造協会 (1999).
- 11) Ribéreau-Gayon, P. *et al.*: *Handbook of Enology*, p.96, John Wiley & Sons Ltd (2006).
- 12) Cacho, J. *et al.*: *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, 380 (1995).
- 13) 松本信彦：ASEV Jpn. Rep., **3**, 41 (1992).