

〔講 座〕

ワイン醸造における果汁及びワインの減酸技術

北海道立食品加工研究センター 発酵食品部
富永一哉、吉川修司、浅野行蔵、下林義昭

ワイン製造における有機酸の減酸技術については、優れた総説が既にいくつか著されている^{1, 2)}。これらを基として、現実の問題としての減酸処理の必要性、特に寒冷地である北海道における必要性について考察した。

北海道の気候条件が本州とは著しく異なることは、具体的な数字を見ると明かである(表1)。5～10月の間のブドウの生育に最も重要な期間の積算日照時間は、1,100時間を超える地域がほとんどで、本州の1,000時間程度より明らかに多い。これは、高緯度地方に位置するため夏の日照時間が長いことと、梅雨が存在しないためである。積算降水量は600ml以下のところが多く、やはり梅雨がないことと、年間降水量の大部分が冬季間に集中するためである。有効積算気温はほぼ1,100度以下で、近接する地域の東北地方と比べても非常に低い。したがって、アメリンとウィンクラーの気候分類の Reagion I に北海道全域が分類されることになる。

ブドウ果汁の有機酸を分析して北海道産と本州産のものを比較すると、前者は酒石酸の濃度が極めて高いのが特徴である(表2)。一方、リンゴ酸とクエン酸の濃度は比較的低い。もっとも、サンプルのブドウの収穫年が1992年で、北海道では良作年であったために

表1 北海道と本州の気候条件の比較

	日照時間 (hr)	降水量 (ml)	気温 (°C)	気候分類
北 檜 山	1,151	553	1,054	I
仁 木	1,316	621	1,099	I
長 沼	1,114	538	1,071	I
富 良 野	1,174	500	1,104	I
池 田	1,074	507	851	I
甲 府	1,050	650	2,000	III, IV
山 形	1,650	II

これらの3受容体はSO₂との結合率を異にし、その含量もワインにより異なるので、3受容体とその結合率を組み合わせた「亜硫酸結合度」という新概念を創設した²⁾。これはワイン中の3受容体が結合するSO₂の総量を示す数値である。この亜硫酸結合度を指標として、ワイン醸造の諸元と3受容体生成との関係を明らかにし、添加SO₂の利用効率の増加を計り、以って、SO₂使用量の節減とその管理数値化にアプローチしたものである。

1. ワイン中の3受容体とその亜硫酸結合率²⁾

1) モデルワイン中の亜硫酸結合率

モデルワイン（エタノール12vol%、酒石酸0.5vol%、酒石酸水素カリウム0.15vol%、pH 3.30）におけるカルボニール化合物の亜硫酸結合率を調査した結果、AcH、PA、 α -KGの3成分が主要な受容体であり、その結合率は当量のそれぞれ81%、66%、47%であった（表1）。

表1 モデルワイン中の3受容体の亜硫酸結合率

添加受容体	添加量 (ppm)	亜硫酸当量 (ppm)	実測値 (ppm)	結合率 (%)
AcH	65	95	77	81
PA	132	96	63	66
α -KG	146	64	30	47

2) ワインの亜硫酸結合度の算出

国産及び外国産の白・赤ワイン244点について、3受容体の含量を測定した結果、その量は広い範囲にわたっており、AcH 6~288 ppm、PA 0~155 ppm、 α -KG 5~323 ppmであった。そこで3受容体とSO₂との結合度を一元的に示すため、次式による「亜硫酸結合度」を算出した。これは3受容体がそれぞれ結合するSO₂の総和である。

$$\text{亜硫酸結合度 (EL) ppm} = (\text{AcH 量} \times 64 / 44 \times 0.81) + (\text{PA 量} \times 64 / 88 \times 0.66) + (\alpha\text{-KG 量} \times 64 / 146 \times 0.47)$$

（上式は、SO₂ 64mg が AcH44mg、PA88mg、 α -KG146mg とそれぞれ結合するものとして、前記係数を用いた。）

各ワインについて算出した亜硫酸結合度を結合態SO₂量の実測値と比較したところ、白ワインでは計算値/実測値がほぼ80~90%となり、亜硫酸結合度から結合態SO₂量を推定することができた。一方、赤ワインではこの値が135~166%とはるかに大きくなり、亜硫酸結合度に比べて実測値が著しく低く、亜硫酸結合度は結合態SO₂の推定には利用できないことが分かった。このことから赤ワイン中のSO₂と3受容体との結合を阻害する成分の介在が予測された（表2）。

表2 国産ワインの亜硫酸結合度と実測値

ワイン	AcH (ppm)	PA (ppm)	α -KG (ppm)	亜硫酸結合度 (ppm)	実測値 (ppm)	結合率 (%)
白-1	149	21	63	198	240	82
白-2	116	12	88	160	166	96
白-3	50	24	52	81	89	91
赤-1	159	15	76	209	148	141
赤-2	72	20	104	115	85	135
赤-3	110	4	66	145	87	166

2. ブドウの果皮、種子、色素の受容体結合阻害能

亜硫酸結合度が結合態 SO₂ の実測値より顕著に大きいのは、モデルワインから測定した3受容体の結合率 (81%、66%、47%) が赤ワインに適用できず、もっと低い結合率になるためと考えられる。赤ワインは白ワインと異なり発酵もろみには果皮、種子、色素が存在するので、これらが SO₂ と3受容体との結合を阻害すると思われた。

このことを明らかにするため種子 (ポリフェノール)、果皮 (色素)、市販ブドウ色素を添加したワインで亜硫酸結合率を調べたところ、いずれの場合も3受容体の SO₂ 結合率は低下し、これらの成分が SO₂ との結合を著しく阻害することが分かり前述の推論を裏付けた (表3、表4)。

表3 ブドウ天然色素の亜硫酸結合阻害 (モデルワイン中の結合率)

No	添加受容体	無添加	市販色素	実験室調整色素*
1	AcH	100.4%	81.2%	82.3%
2	PA	75.7	44.0	50.9
3	α -KG	67.8	41.5	48.4

*マスカット・ベリーA色素

表4 ポリフェノールの亜硫酸結合阻害

(甲州ワイン中の結合率)

No	添加受容体	ポリフェノール(ppm)	
		0	2000
1	AcH	80.8%	65.8%
2	PA	60.3	47.1
3	α -KG	52.3	37.0

3. 赤ワインの亜硫酸結合度 (ELn) / 結合態 SO₂ 量の実測値 (AL)³⁾

前項までに赤ワインの亜硫酸結合率は白ワインと異なることが分かったので、さらに確かめるため検討を行った。

数種の赤ワイン3受容体量とそれらの亜硫酸結合率を実験で求め、算出した亜硫酸結合度 (ELn) と結合態 SO₂ 量の実測値 (AL) を比較した結果、後者は前者より大きな値を示し、その比率は65~77%であった (表5)。また、種類別赤ワインの他試料について、ELn/AL を算出した結果、大略60~70%の値が得られた。

この事実から赤ワインの亜硫酸結合度よりも結合態 SO₂ 量の実測値が小さくなる不合理な結果は、実際よりも3受容体の SO₂ 結合率を高く見なして亜硫酸結合度を算出して来たことによる。従って、赤ワインの亜硫酸結合度を算出する場合、3受容体の SO₂ 結合率を AcH 65%、PA44%、 α -KG 35%に補正する必要があることが分かった (表6)。

表5 赤ワインの亜硫酸結合度と実測値

ワイン	亜硫酸結合度 (ELn,ppm)	実測値 (AL,ppm)	結合率 (ELn/AL,%)
赤-1	150	218	68.8
-2	163	212	76.9
-3	91	138	65.9
-4	87	127	68.5
-5	99	150	66.0

表6 赤ワイン中の受容体の亜硫酸結合率

No	添加受容体	添加量 (ppm)	亜硫酸当量 (ppm)	実測値 (ppm)	結合率 (%)
1	AcH	50	72.7	47	65
2	PA	100	72.7	32	44
3	α -KG	165	72.7	25	35

4. ワイン醸造の諸元と亜硫酸結合度²⁾

ワインの亜硫酸結合度を求める場合、白ワインはAcH 81%、PA 66%、 α -KG 47%及び赤ワインではAcH 65%、PA 44%、 α -KG 35%をそれぞれ3受容体量に乗じて推定することが可能で、3受容体含量の大小に拘わらず亜硫酸結合度の低いワインは結合態SO₂ SO₂量が低いことになる。

次に亜硫酸結合度を用いてワイン醸造の諸要因と3受容体生成量との関係を調べ得られた結果は次の通りである。

1) ブドウ品種

白ワイン用品種の場合、貴腐セミヨン種からの亜硫酸結合度は著しく高く、甲州、シャルドネ両種のワインでは他品種に比べ低かった。赤ワイン用品種別でも大差があり、カベルネ、メルロー両種で高く、マスカット・ベリーA、ピノー・ノアール両種で低かった(表7)。

表7 ワイン用ぶどう品種と亜硫酸結合度

ぶどう品種	AcH (ppm)	PA (ppm)	α -KG (ppm)	亜硫酸 結合度 (ppm)
デラウェア	67	21	68	103
シャルドネ	35	51	107	87
リースリング	45	62	150	114
セミヨン	64	94	167	154
貴腐セミヨン	136	66	220	237
甲州	54	34	60	92
ピノー・ノアール	29	100	146	82
メルロー	50	91	283	119
マスカット・ベリーA	52	31	179	86
カベルネ・ソービニオン	42	104	388	131

2) ブドウ熟期別

ブドウ果実の熟度の進行に伴い、ワインの亜硫酸結合度は高くなるが、完熟期には幾分低下した(表8)。

3) 搾汁率別果汁

低搾汁率ワインの亜硫酸結合度が通常の搾汁率及び「かもし」仕込み両ワインに比べ低かった。SO₂無添加発酵のワインでは顕著に低くなった(表9)。

4) 「かもし」期間

「かもし」仕込みは液仕込みに比較して亜硫酸結合度は著しく高くなった。また、その期間の長いほど亜硫酸結合度は高くなった(表9、10)。

5) 酵母の種類及びSO₂添加量の影響

ワイン酵母の発酵により得られたワインは、野生酵母によるものよりも亜硫酸結合度は低い。特にワイン酵母はSO₂添加量の少ないほど亜硫酸結合度が低くなった(表11)。

6) 発酵温度

赤ワインではより低温の方が、白ワインではより高温の方が亜硫酸結合度は低くなった(表12)。

7) ブドウ搾汁のpH

ブドウ搾汁のpHが低いほど亜硫酸結合度は低くなった(表13)。

8) 酒母の添加量

酵母の添加量を多くすればもろみ中の野生酵母の増殖が抑制され、ほとんどワイン酵母のみで発酵されることになるので、亜硫酸結合度は低くなった(表14)。

9) 段仕込み

この方法では第1段のみにSO₂を添加すればよく、第2段以後は酵母が旺盛に増殖するので、汚染の危険性が少ないのでSO₂添加の必要はない。それと同時にSO₂無添加のため亜硫酸結合度も低くなり、更にSO₂使用量の節減にもつながる。

白ワインの二段、三段仕込みの場合、SO₂使用量を1/3に節減でき、かつ亜硫酸結合度は対照の1/2になることを実証できた(表15)。

表8 ぶどうの熟度と亜硫酸結合度

(甲州種の白ワイン)

収穫月日	亜硫酸結合度 (ppm)
8.31	62
9.13	96
10.2	117
10.14	111
10.27	101

表9 搾汁率と亜硫酸結合度 (甲州種の白ワイン)

搾汁率 (%)	亜硫酸 (ppm)	亜硫酸結合度 (ppm)
57	0	49
57	100	92
36	100	80
かもし	100	106

表10 赤ワインのかもし期間と亜硫酸結合度

かもし日数	亜硫酸結合度 (ppm)
2	57
4	57
6	59
8	66

表11 酵母と亜硫酸結合度

酵母	亜硫酸 (ppm)	亜硫酸結合度 (ppm)
OC-2	0	49
	100	134
W-3	0	40
	100	102
K-3	0	55
	100	119
Kl.apic. K-404	0	131
	100	141
P.membr. P-5	0	164
	100	16

Kl.apic = *Kloeckera apiculata*

P.membr = *pichia membranaefaciens*

表12 発酵温度と亜硫酸結合度

ワイン	温度 (°C)	亜硫酸結合度 (ppm)	ワイン	温度 (°C)	亜硫酸結合度 (ppm)
白甲州	12	93	赤MBA	17	66
	17	92		22	71
	22	89		27	86
	27	85		32	104

表13 果汁のpHと亜硫酸結合度 (甲州, 白)

初発pH	亜硫酸結合度 (ppm)
2.50	12
3.00	80
3.25	92
3.50	109
4.00	144

表14 酒母量と亜硫酸結合度

酒母量 m/	対ろみ (%)	亜硫酸結合度 (ppm)
0	0	93
12	3	84
20	5	69
40	10	61

表15 段仕込みによる亜硫酸使用量の節減

仕込み	第1段		第2段	第3段	亜硫酸		亜硫酸結合度
	仕込量/	SO ₂ (総量mg)	仕込量/	仕込量/	濃度ppm	使用比率	
1段	4	100 [400]	—	—	100	100	92
2段	4	100 [400]	8	—	33	33	40
3段	2	100 [200]	#4	8	29	29	47

亜硫酸50ppm [200mg] 添加

5. ワイン貯蔵中の適正な SO₂ 節減管理¹⁾

貯蔵ワインにも微生物汚染防止と酸化防止による品質保持のため SO₂ を添加する。出荷時にも瓶詰め前に遊離態 SO₂ 量を適正な値に調整することは酒質安定のため重要である。これまでも添加量に一定の基準がなく、ただ漫然と経験と勘によって必要と思われる量が添加されてきた。そこで、ワイン貯蔵中の SO₂ 管理の数値化と節減を目的として、ワインに添加した総 SO₂ (T-SO₂) 量から遊離態 SO₂ (F-SO₂) 量を予測するため、Fig. 2に示す SO₂ 管理用グラフを作成した。この図をワインの SO₂ 管理数値化へ適用する方法について記述する。

まず、グラフ上の実線 B, B' は、ワインに既に含有されている F-SO₂ 40ppm と T-SO₂ 175ppm を表す。このワインに仮に T-SO₂ を所定量添加して、平衡化 (15°C、3日間) した後、F-SO₂ 及び T-SO₂ の測定値がそれぞれ 135、320ppm 及び 343、640ppm の場合、それらの2点の交点 (点線 A1, A1' 及び A2, A2') から予知線 X が求められる。この X から例えば F-SO₂ 40ppm を含むワインに SO₂ を補添して、F-SO₂ 100ppm に調整したい場合、グラフ上の実線 C (F-SO₂ 100ppm) との交点から、実線 C' が得られ T-SO₂ 270ppm が求められる。この値から既存の T-SO₂ 175ppm を引いて (270-175=95) より、95ppm が得られ、調製に必要な SO₂ 補添量は 95ppm となる。

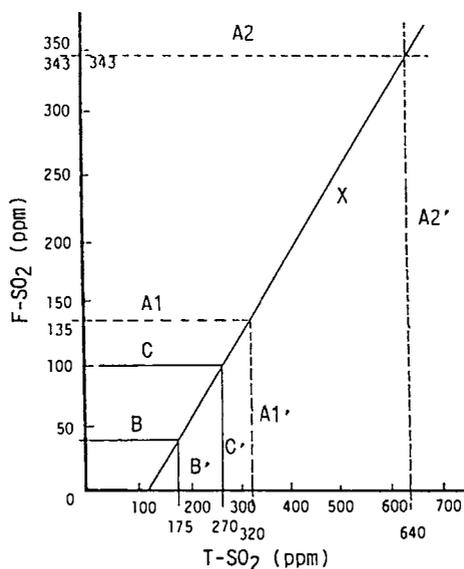


Fig. 2 Production of the amount of F-SO₂ from the T-SO₂ added to wine.

次に甲州種ワインにこのグラフが実際に適用できるかどうか、貯蔵容器の違いなどによる場合を調べるため、各供試ワインから予知線 X を作成し、それぞれ所定量の SO₂ を数段階に分けて添加し、以後 6~8 カ月間、1 カ月毎に F-SO₂ と T-SO₂ を測定し、その

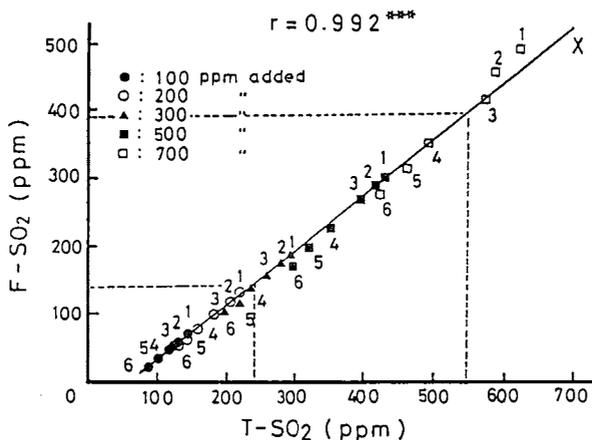


Fig. 3 Correlation between F-SO₂ and T-SO₂ in Koshu wine as affected by period of bottle storage.

The experiment was started with different initial total conc. of SO₂.

The numbers show the period of storage(month).

Storage temp. : 15- 20 °C.

***, Significant at 0.1 % level.

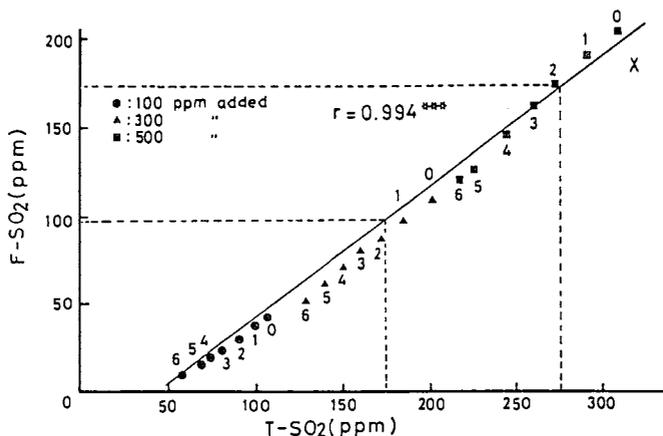


Fig. 4 Correlation between F-SO₂ and T-SO₂ in Koshu wine as affected by period of barrel storage.

The experiment was started with different initial conc. of SO₂.

The numbers show the period of storage(month).

Storage temp. : 15 - 20 °C.

***, Significant at 0.1 % level.

交点をグラフ上にプロットした結果を図示した (Fig. 3, 4, 5)。

720mL 瓶に SO₂ を100~700ppm までの5段階に添加して貯蔵したもの (Fig. 3)、250L 容の樽に SO₂ を100、300及び500ppm 添加して貯蔵したもの (Fig. 4)、及び2 kL タンクに SO₂ 250ppm 添加して貯蔵したもの (Fig. 5) で、いずれも各予知線にそってプロットされ、危険率0.1%の有意の正相関が認められた (瓶貯蔵 : $r = 0.992$ (n=30)、樽貯蔵 : $r = 0.994$ (n=21)、タンク貯蔵 : $r = 0.993$ (n=9))。

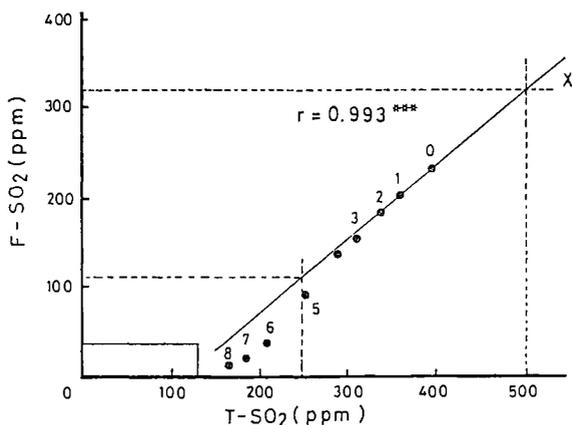


Fig.5 Correlation between F-SO₂ and T-SO₂ in Koshu wine as affected by period of tank storage.

The SO₂ content of the wines used in this experiment was made up to about 400 ppm by addition of 500 ppm SO₂ in form of K₂S₂O₅.

The numbers show the period of storage(month).

Storage temp. : 15 - 25 °C.

***, Significant at 0.1 % level.

上記の結果から、甲州種ワイン貯蔵中の SO₂ 管理にほぼこのグラフが適用できることが分かった。

おわりに

ワインの醸造、貯蔵及び出荷管理に SO₂ は古くから必要不可欠な薬剤として、世界のワイン産出国で使用され、SO₂ に関する試料や情報も膨大な数と考えられる。事実、数十年前から国内はもとより、国際的なワイン学会や諸シンポジウムなどで、常に SO₂ の節減化や適正管理の問題が論議され、その使用節減が提言されている。ワインに関する SO₂ 管理の数値化や節減の問題は、ワインに携わる研究者・技術者にとって古くて新しい課題でもある。最近の技術革新による醸造設備の開発や高度な研究による醸造技術の進歩によって、その使用量は最小必要限度にまで低減化されつつあるが、わが国の実情を総体的に見ると、まだ諸外国に比べ SO₂ の節減管理への努力が必要であろう。近い将来、より科学的な SO₂ 管理の数値化や節減法がワイン醸造に関わる関係者の地道な努力と貴重な資料の蓄積によって確立されるものと期待したい。

参考文献

- 1) J. F. Schopfer et Aerny, J. : Bull. L'OIV. 652-653 (1985)
- 2) 渡辺正平：ワイン醸造における二酸化硫黄使用量の節減に関する研究 (1987)
- 3) 渡辺正平、飯野修一、野白喜久雄：日食工誌、**34**, 148;171 (1987)
- 4) 渡辺正平、飯野修一、乙黒親男：醸協、**82**, 762 (1987)