

〔研究報文〕

日本産及びタイ産ブドウから製造した白及び赤ワインの pH と
それに関連した化学成分及び赤色色素パラメータとの関連

横塚弘毅¹⁾, 矢嶋瑞夫²⁾, 高柳 勉¹⁾, 佐藤充克³⁾, 坂本恭輝³⁾

¹⁾ 山梨大学発酵化学研究施設, 〒400 甲府市北新1丁目13-1

²⁾ アサマ化成株式会社, 〒103 東京都中央区小伝馬町20-3

³⁾ メルシャン株式会社, 〒251 神奈川県藤沢市城南4-91

Relationships between pH and Chemical Components,
and Red Pigment Parameters in Wines Made
from Grapes Grown in Japan and Thailand

Koki Yokotsuka*¹⁾, Mizuo Yajima²⁾, Tsutomu Takayanagi¹⁾, Michikatsu Sato³⁾
and Yasuteru Sakamoto³⁾

¹⁾ The Institute of Enology and Viticulture, Yamanashi University, Kofu, Yamanashi 400, Japan.

²⁾ Asama Chemical Co., Ltd., 20-8 Kodennma-cho, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo 103, Japan.

³⁾ Mercian Corp., 9-1 Jonan-4, Fijisawa, Kanagawa 251, Japan.

緒 論

良質のワインを生産する欧米やオーストラリアなどのワイン先進国のブドウ栽培地の気温と比べて、タイや日本のそれは著しく高い。Amerine と Winkler (2) は、4月から10月までのブドウ生育期間中の積算温度に基づいてカリフォルニアのブドウ栽培地を5つの区分 I~IV 地域に分けた。これに従うと、日本(北海道, 長野, 東北各県を除く)やタイのブドウ栽培地の気温はそれぞれ第IV地域と第V地域に属し、温暖及び熱帯気候区に分類される。このような温暖~熱帯地域で収穫されたブドウから製造されたワインは、一般に

滴定酸度が低く、pHが高い。よって、赤ワインの酸味は弱く、その赤色強度は低く、レンガ色の色調になりやすい。一方白ワインは酸味に乏しく、フラットで新鮮さに欠けることがしばしば指摘されている。従って、日本やタイのワインにとって、原料ブドウやそれから製造されたワインの pH や酸度は酒質を解析する上で最も考慮すべきファクターである。今までの多くの研究から、(1)ワインの pH (水素イオン濃度) と滴定酸度 (titratable acidity, 標準塩基で pH 8.2まで中和滴定する際に消費される水素イオン量) との間や、(2)ワインの pH と総酸度 (total acidity, ワインに存在する全有機酸アニオンから算出されるプロトン量) との間には直接的な関係はないことが明らかとなっている。

*連絡先 Corresponding author.

Bremond (8) は、ワインの pH は、ワイン中の全酒石酸量に対する重酒石酸カリウム量の比と関連することを経験的に見だし、ワインの pH におけるカリウムの存在の重要性を指摘した。Wejnar (13) と Somers (11) は、ワインの pH とカリウムイオン濃度との密接な関連を見いだした。しかし、彼らが研究に用いたワインの間ではこのような関係が成り立ったが、他のタイプの異なるワインの間では同様な関係は必ずしも見いだせず、一般性に乏しいことが Boulton によって指摘された (3, 4, 6)。Boulton (3, 4, 6) は、ワインの pH とカリウムとナトリウム濃度、滴定酸度、あるいは総酸度との間の関係を考察した。被によると、(イオン交換高速液体クロマトグラフィー等で測定された) 総酸度とはワイン中の全有機酸アニオンであり、これは、水素イオン濃度 (滴定酸度) + カリウム濃度 + ナトリウム濃度 (モル換算) の合計値に相当することを報告した。総酸度におけるカリウム濃度とナトリウム濃度の合計値 (モル換算) の割合を一価カチオンの交換度とし、ワインの pH と一価カチオンの交換度との間には高い相関性があることを見いだした。pH は、また、赤ワインの色調に非常に影響する。例えば、ワインの pH が高くなると無色のカルビノールシュードベースの割合が増えて赤色の色調が薄くなり、逆に低い pH ではアントシアニンが明るい色になり、フラビリウムカチオンの割合が増えてワインの赤色強度が増す。しかし、赤ワインの色調は、アントシアニンモノマーだけに由来するのではなく、ごく若い赤ワインを除けば、むしろ色素オリゴマーやポリマーに由来する場合が多い (14-16)。

このように、ワインの pH は、ワインの酸味や色調に深く関与しているが、ワインの pH と滴定酸度、金属イオン、赤色の色調や色素ポリマーとの関連は、欧米やオーストラリアのようなワイン先進国で製造された品質の良いワインを使って研究されているに過ぎず、日本やタイのようにワイン用ブドウにとって必ずしも栽培条件が良好とい

えない、温帯～熱帯地域に属する東南アジアで収穫されたブドウから製造されたワインについての上記のデータはほとんど得られていない。そこで、本研究では、タイと日本で収穫されたブドウから製造された種々のワインの pH と、それらに関する化学成分、特に滴定酸度、カリウム含量及びナトリウム含量並びに赤ワインの pH と赤色素に関するパラメータとの関連を調べた。

材料と方法

ワインの製造 本研究に用いたワインは、タイ国バンコク市近郊のカセサート大学ブドウ園及び山梨大学発酵化学研究施設付属育種試験地並びにメルシャン勝沼ワイナリー城の平農場で栽培・収穫されたブドウから、カセサート大学あるいは山梨大学ワイン試験工場で製造されたものである。

ワインの分析 全てのワイン分析は、既報 (14-16) に従い、山梨大学発酵化学研究施設で行った。色素パラメータの分析は、Somers と Evans (12) 及び Jaxckson ら (9) の方法及び前報 (14-16) に従って行った。総酸度 [滴定酸度 + カリウム濃度 + ナトリウム濃度の合計値 (モル濃度換算)] におけるカリウムとナトリウム濃度の合計値 (モル濃度) の比率 (extent of exchange, 一価カチオンの交換度) は、Boulton (4, 5) の方法で計算した (Table 1 参照)。

結果及び考察

Table 1 中のワインの pH、滴定酸度及び種々の色素パラメータは、前報 (17) で報告したタイ産ワインの分析値の中から、収穫地、収穫日などの起源が明確なブドウから、カセサート大学あるいは山梨大学で、常法に従って製造したワインの分析値 (17 ワイン試料) を選択し、これらに新たに醸造あるいは分析した赤及び白ワインの分析値 (Table 1 のデータの約 2/3 に相当する) を加

Table 1. Titratable acidity, pH, potassium and sodium contents, and red pigment parameters of wines produced from grapes grown in Thailand and Japan.

Grape variety	Grape growing site	Year produced	pH	Titratable acidity (g / mL)	Potassium (mg / mL)	Sodium (mg / mL)	Extent ³ of exchange	Wine ⁴ color (WC)	Wine ⁵ color in acid (WC)	Polymeric ⁶ pigment color (PPC)	%PPC ⁷	$\alpha\%$ ⁸
White												
Koshu	Kofu ¹	1989	3.12	0.70	366	40	0.12					
Chardonnay	Kofu	1989	3.44	0.66	559	59	0.17					
Riesling	Kofu	1989	3.39	0.59	660	33	0.21					
Semillon	Kofu	1989	3.20	0.68	304	44	0.11					
Loose Perlette	BKK ²	1988	3.42	0.53	429	79	0.19					
Chenin blanc	BKK	1988	3.33	0.83	710	236	0.22					
Trebbiano	BKK	1986	3.85	0.57	1150	146	0.34					
Tulillah	BKK	1988	3.59	0.58	710	251	0.30					
White Malaga	BKK	1989	3.71	0.49	924	142	0.34					
White Malaga	BKK	1990	3.63	0.58	782	172	0.28					
White Malaga	BKK	1990	3.68	0.50	950	202	0.36					
Red												
Cabernet franc	Kofu	1988	3.36	0.73	1015	79	0.25	1.06	1.41	0.89	84	75
Cabernet Sauvignon	Kofu	1988	3.39	0.79	—	—	—	2.06	2.36	1.50	73	87
Cabernet Sauvignon	Kofu	1989	3.72	0.53	750	56	0.26	1.57	7.73	1.12	71	20
Cabernet Sauvignon	Kofu	1989	3.72	0.51	—	—	—	2.28	3.64	1.86	82	63
Cabernet Sauvignon	Kofu	1990	3.75	0.53	—	—	—	2.32	5.58	2.02	87	42
Cabernet Sauvignon	Kofu	1991	3.76	0.48	—	—	—	4.88	11.36	3.87	79	43
Cabernet Sauvignon	Kofu	1992	3.76	0.71	1620	200	0.37	4.52	15.59	2.12	47	29
Cabernet Sauvignon	Kofu	1992	3.55	0.69	1280	79	0.31	3.37	14.18	1.32	39	24
Cabernet Sauvignon	Kofu	1992	3.72	0.69	1430	81	0.33	4.70	13.51	2.56	55	35
Cabernet Sauvignon	Kofu	1992	3.42	0.76	—	—	—	2.70	9.16	2.02	75	30
Cabernet Sauvignon	Kofu	1993	3.48	0.81	—	—	—	3.84	11.84	2.68	70	33
Cabernet Sauvignon	Kofu	1993	3.86	0.85	1330	290	0.32	2.40	18.30	0.70	29	13
Cabernet Sauvignon	Kofu	1993	3.64	0.90	1200	150	0.26	3.39	22.43	0.96	28	15
Cabernet Sauvignon	Kofu	1993	3.84	0.92	1460	130	0.39	2.08	17.27	0.69	33	13
Merlot	Kofu	1986	3.27	0.67	520	49	0.16	2.64	3.19	2.23	85	83
Merlot	Kofu	1992	3.59	0.62	1310	91	0.34	3.73	8.78	2.39	64	43
Merlot	Kofu	1992	3.39	0.67	920	81	0.25	9.06	17.80	6.34	70	51
Merlot	Kofu	1992	3.56	0.64	990	170	0.30	6.15	14.42	3.79	62	43
Merlot	Kofu	1993	3.79	0.78	1110	130	0.27	2.59	15.58	0.90	35	17
Merlot	Kofu	1993	3.63	0.73	850	150	0.25	3.75	21.34	1.06	28	18
Merlot	Kofu	1993	3.83	0.72	1080	190	0.30	2.56	16.06	0.93	36	16
Muscat Bailey A	Kofu	1989	3.35	0.79	832	50	0.20	2.54	7.14	2.06	81	36
Muscat Bailey A	Kofu	1990	3.39	0.63	—	—	—	1.12	3.96	0.76	68	28
Muscat Bailey A	Kofu	1991	3.83	0.52	—	—	—	2.62	11.60	1.82	70	23
Muscat Bailey A	Kofu	1992	3.52	0.72	—	—	—	1.86	16.94	0.92	50	11
Beauty Seedless	BKK	1989	3.91	0.43	830	140	0.35	2.94	9.93	0.94	32	30
Black Queen	BKK	1990	3.65	0.57	495	99	0.20	4.59	6.60	3.23	70	70
Black Queen	BKK	1990	3.97	0.54	1293	144	0.38	1.03	5.98	0.22	22	17
Cardinal	BKK	1987	3.44	0.58	617	256	0.28	0.55	2.75	0.41	75	20
Cardinal	BKK	1990	3.63	0.52	530	142	0.24	1.38	2.10	0.82	60	66
Cardinal	BKK	1990	3.72	0.54	995	205	0.35	0.24	1.37	0.04	18	18
Exotic	BKK	1990	3.55	0.58	765	99	0.26	0.57	3.39	0.12	21	17
Kyoho	BKK	1988	3.42	0.61	463	92	0.18	0.73	4.70	0.49	67	16
Kyoho	BKK	1988	3.41	0.60	505	134	0.21	0.82	3.81	0.47	57	22
Muscat Hamburg	BKK	1986	3.64	0.63	891	210	0.30	1.83	19.50	1.68	92	9
Muscat Hamburg	BKK	1990	3.77	0.61	1020	349	0.36	0.79	3.21	0.39	50	25
Muscat Hamburg	BKK	1990	3.55	0.59	955	198	0.32	0.62	3.26	0.12	19	19
PP	BKK	1987	3.52	0.98	931	315	0.24	9.77	28.15	5.52	57	35
PP	BKK	1988	3.54	0.97	1021	171	0.29	9.80	22.10	5.85	60	44
Pinot noir	BKK	1989	3.77	0.57	746	267	0.31	2.61	13.20	1.21	46	20
Pinot meunier	BKK	1989	3.74	0.59	880	370	0.36	1.49	10.8	0.79	53	14
Troia	BKK	1988	3.45	0.77	830	316	0.28	5.34	9.60	0.65	12	56

¹ Grapes were harvested at vineyards in the Kofu basin, Yamanashi prefecture and wines were made at the winery of Yamanashi University, Japan.

² Grapes were harvested at a vineyard in the suburbs of Bangkok and wines were made at the wineries of Kasetsart University, Thailand and Yamanashi University, Japan.

³ The extent of exchange was calculated according to the following equation proposed by Boulton (4):

Extent of exchange = $[(K^+) + (Na^+)] / [(H^+) + (K^+) + (Na^+)]$ (expressed in molar quantities). $[H^+]$: titratable protons.

⁴ The wine color (A_{520}) at each wine pH was measured as described previously (14).

⁵ The wine color (A_{520}) at pH 0.25 was measured as described previously (14).

⁶ The wine color (A_{520}) at each wine pH was measured in the presence of 0.3% sodium metabisulfite according to the method of Somers and Evans (12).

⁷ The proportion of PPC [polymeric pigment color (A_{520}) at each wine pH] of WC [wine color (A_{520}) at each wine pH] (9).

⁸ The proportion of WC [wine color (A_{520}) at each wine pH] of WCA [wine color (A_{520}) at pH 0.25].

え、本研究の目的に沿ってデータを整理したものである。

ワインの pH, 全酸度, 滴定酸度, カリウムとナトリウム含量との関係マロラクティック発酵微生物, 産膜酵母や他の色々な微生物の生育防止, 添加した亜硫酸の有効性, 酸味の発現などの観点から, テーブルワインの pH は発酵中でも発酵後

でも, 3.5以下であることが望ましいといわれている。日本産ブドウ20点の果汁の pH は平均3.35 (平均滴定酸度0.90 g / 100 mL), タイ産ブドウ18点のそれは3.65 (平均滴定酸度0.63 g / 100 mL)であった。これらの日本産ブドウ果汁のブリティクス度は平均18.5, タイ産のそれは平均15.3であり, pH や酸度を考慮すると, 両国のブドウ

の収穫時期をさらに遅らせ、糖度を上昇させることは適当でない。従って、本研究で用いたブドウはワイン用として適熟期に収穫されたものであると判断した。このようなブドウから製造したワインの平均の pH は、日本産で3.56 (滴定酸度0.69 g/100 mL), タイ産で3.62 (滴定酸度0.62 g/100 mL) であった。一般に、ワインの pH は用いた果汁の pH よりもわずかに高いが、タイ産ブドウ果汁の平均 pH とそれらのブドウから製造したワインの平均 pH を比較すると、前者の pH が0.03単位低かった。これはワイン醸造に際して、果汁の適定酸度が0.503/100 mL よりも低いとき、酒石酸で補酸したことによる。

このように、世界の標準的なワインの滴定酸度や pH と比べて、タイ産ブドウより生産した赤白両ワインや日本産ブドウより生産した赤ワインの滴定酸度は低く、また pH は高い。これらのことは、タイや日本のブドウ栽培地の気温は高く、また降雨量も多いために (タイでは10月~2月の乾期には降雨量は非常に少ないので、収穫時期により雨の影響は異なる)。ブドウ樹の呼吸によるリンゴ酸の分解や水分の吸収による漿果 (液果) の希釈などによって、原料ブドウ中の全有機酸含量が、世界の標準的なワイン用ブドウのそれよりも少ないことが基本的な原因と思われる。さらに気候や土壌の相違、特に高温によってブドウ樹が土壌よりカチオンを吸収する速度が速くなる、また漿果中の有機酸のプロトンと吸収した二価カチオン (カリウムとナトリウム) との酵素的な交換 (5, 7) が速くなる、カチオン間で吸収速度に差異が存在する、気温が高いために酵素がより活

性化される等、一価カチオンに関する様々な要因によって、漿果の滴定酸度が低下し、pH が高くなっていることが考えられた。そこで、タイ及び日本産ワインのカリウムとナトリウム含量を調べた結果、Table 2 に示したように、日本産ワイン20点の平均カリウム及びナトリウム含量は、それぞれ978mg/Lと108mg/L、タイ産ワイン24点の平均カリウム及びナトリウム含量は809mg/Lと197mg/Lであった。カリフォルニア及びヨーロッパワイン538点の平均カリウム含量は788mg/L、同じ産地の700点のワインの平均ナトリウム含量は70mg/Lである (1)。日本産ワインのカリウム及びナトリウム含量並びにタイ産ワインのカリウム含量は、カリフォルニア及びヨーロッパワインのそれとほぼ同じレベルであるが、タイ産ワインのナトリウム含量は日本産ワインの1.82倍; カリフォルニア及びヨーロッパワインの2.81倍であり、標準偏差を考慮しても有意に高かった。この高濃度に含まれるナトリウムは、カリウムとともに、タイ産ワインの滴定酸度や pH に、著しく影響すると考えられる。そこで、ワインの pH と一価カチオン含量との相関を調べた結果、pH とカリウムあるいはナトリウム含量の間には、かなり高い相関関係があった。カリウムに対する pH の相関係数は0.642 ($n=44$, $p<0.001$), ナトリウム含量に対する pH の相関係数は0.392 ($n=44$, $p<0.01$), また pH とカリウムとナトリウム含量の合計値 (モル換算) との間の相関係数は非常に高く、0.682 ($n=44$, $p<0.001$) であった。

Fig. 1 は、Boulton (4) の提案した方法に

Table 2. Averages of titratable acidity, pH, potassium and sodium contents, and red pigment parameters of wines produced from grapes grown in Thailand and Japan.

	pH	Titratable acidity (g / 100 mL)	Potassium (mg / L)	Sodium (mg / L)	Extent of exchange	Wine color (WC)	Wine color in acid (WCA)	Polymeric pigment color (PPC)	%PPC	$\alpha\%$
Japanese wine	3.56 (0.21)	0.69 (0.11)	978 (374)	108 (67)	0.259 (0.078)	3.19 (1.72)	11.64 (6.10)	1.90 (1.28)	60.0 (20.2)	35.5 (21.8)
Thai wine	3.62 (0.17)	0.62 (0.14)	809 (224)	197 (83)	0.289 (0.060)	2.65 (3.04)	8.85 (7.80)	1.35 (1.80)	47.7 (23.3)	29.1 (18.7)

Standard deviations of are given in parentheses.

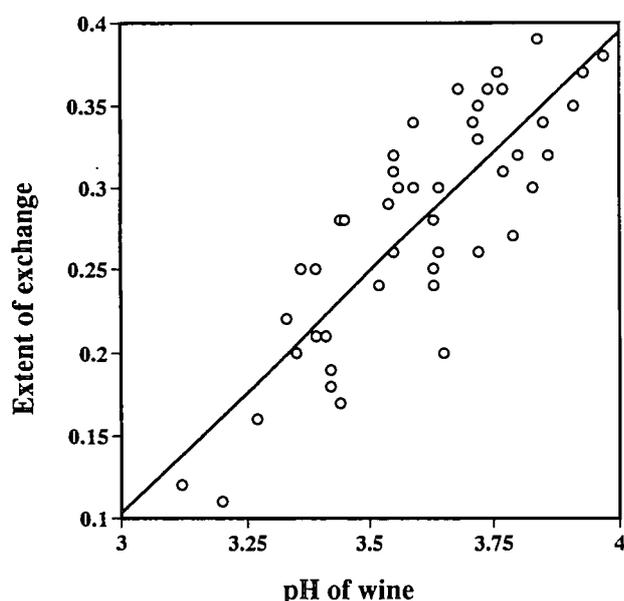


Fig. 1. Relationship between the total acidity (sum of Na^+ , K^+ and titratable protons) of 44 Japanese and Thai white and red wines and their pHs.

従って、44点の日本産及びタイ産ワインの pH と総酸度に占めるカリウムとナトリウム濃度の割合（一価カチオンの交換度）との関係を図示したものである。日本産及びタイ産ワインにおいて、ワインの pH と総酸度に占める一価カチオンの交換度との間には、高い相関関係があることが分かった。すなわち、ワインの pH と交換度との間の相関係数 (r) は 0.833 ($n=44$, $p<0.001$) と非常に高く、pH とカリウム濃度 [あるいはナトリウム濃度あるいはカリウムとナトリウム濃度の合計値 (いずれもモル換算)] との間の相関係数よりもずっと高かった。また、果汁の滴定酸度と果汁の pH との間 ($n=38$, $r=0.763$, $p<0.001$) や、果汁の滴定酸度とワインの滴定酸度の間 ($n=38$, $r=0.865$, $p<0.001$) にも強い相関が認められた。このような強い相関関係に対して、果汁の pH とワインの pH との間 [$n=38$, $r=0.300$, $p<0.10$] やワインの滴定酸度と pH との間 ($n=53$, $r=0.270$, $p<0.10$) の相関は弱く、また果汁の滴定酸度とワインの pH との間には全く相関が認められなかった。このような果汁及びワインの pH とそれに関連した化学

成分や滴定酸度との関連は、ブドウ果汁の簡単な科学分析から製造されるワインの品質を予測する上で非常に重要と考えられる。

赤ワインの pH と種々の色素パラメータとの関連赤ワインの pH は、そのワインの色調、赤色の強度及び酸化・褐変速度に影響し、ワインの商品価値をも左右する。ブドウ果皮の赤色色素は、全フェノールと同様にブドウが成熟する気候条件下では、気温の低い地域の方が、より多く生成されることが知られている (10)。従って、山梨県、西日本、タイ国等の気温が高い地域では、ブドウ果皮中で高濃度の赤色色素は必ずしも生成されず、濃い赤色を有する赤ワインを製造できるとは限らない。同時に温暖～熱帯地域のブドウはしばしば酸度が低く、pH は高い。このようなブドウから赤ワインを製造する際には、ワインの赤色の色調を良好に保ち、かつ酸味を加えるために、酒石酸のような果実酸を加えてマストの補酸が行われる。しかしながら、マストやワインの滴定酸度あるいは pH とワインの赤色の色調や赤色色素の酸化褐変に伴って生成する色素重合体濃度等との関連は十分に調べられていない。そこで、ワインの滴定酸度や pH と赤色色素の各種パラメータとの関連を検討した。

ワイン中での有機酸の解離、すなわちプロトンの遊離 (pH) や赤ワインの赤色色素の各種パラメータは存在するアルコールや亜硫酸によって影響されるので、これらの成分の分析をまず行った。実験に用いた赤ワイン42点のエタノール濃度は 10.0~13.1% (v/v) (平均 11.7%) と限られた範囲にあった。また、遊離亜硫酸濃度は、いずれのワインでも 0~10mg/L 以下の範囲にあった。これらの結果は、存在する遊離亜硫酸濃度や含まれるアルコール濃度の差異によって、それぞれのワインの色素パラメータに大きな相違が生ずることはないと思われ、よってワインの pH と色素パラメータの関係を論ずるのにふさわしい試料と考えられた。

日本産赤ワイン25点のワインの pH でのワイン

カラー (WC, A_{520}) は 1.06~9.06 (平均 3.19) であり、タイ産 17 点のそれは 0.24~9.80 (平均 2.65) であった (Table 1)。また、日本産赤ワインの pH 0.25 でのワインカラー (WCA, A_{520}) は 1.41~22.43 (平均 11.64) であり、タイ産赤ワインのそれは 1.37~28.15 (平均 8.85) であった。両国のワインの間で分析したワインの点数と赤ワイン原料のブドウ品種が異なるので正確なことはいえないが、日本産赤ワインの 2 種のワインカラー (WC と WCA) の平均値は、タイ産赤ワインのそれらよりも高かった。このことは、赤ワインの赤色強度は、より暑い気候の下で収穫されたブドウから製造したものの方が低いという、今までの知見と同じであった。熱帯地域で収穫されたブドウから製造されたワインの方が、赤色の色調が薄い理由として、ワインの pH の相違がまず考えられるが、前に述べたように、日本産赤ワインの平均の pH は 3.60、タイ産赤ワインのそれは 3.63 であるので、その差は小さく、pH によって生じた赤色強度の差異ではないと考えられる。それ故、両国の赤ワインの赤色強度の差は、第一にタイ産赤ブドウ果皮中のアントシアニン色素量が日本産赤ブドウのそれよりも少ないことに由来すると考えられた。一般に、色素重合体とアントシアニンモノマーとの等重量あたりの赤色強度を比べると、後者の強度の方がずっと高く、色素重合体が多いワインは酸化の程度が大きく、色調は薄い。このことより、タイ産ワインの色調が薄い第二の理由が推測される。すなわち、両国のワインにおいて色素以外のワイン成分の相違により、日本産ワインよりもタイ産ワインの方が酸化されやすく、色素重合体 (PPC, A_{520}) を生成する速度が速いので、タイ産ワインの方が赤色の強度は低いとも考えられた。あるいは、タイ産ワインにおいてワインカラーに占める色素ポリマーの割合、すなわち % PPC [(PPC/WC) X 100] が、日本産赤ワインのそれらよりも大きいことが考えられた。しかし、色素重合体量も、% PPC も日本産赤ワインの方が大きく、第二に述べた説

明を支持するデータは得られなかった。

赤ワイン中の全赤色色素 (ワインを pH 0.25 にして測定される、WCA) の中で、ワインの pH で着色 (WC) している割合、すなわち $\alpha\%$ i [(WC at wine pH/WCA) x 100] を調べたところ、日本産ワインのその平均は 35.5%、タイ産のその平均は 29.1% であり、日本産ワインの方が高かった (Table 2)。日本産ワインの $\alpha\%$ がタイ産ワインのそれよりも高い理由として、様々な要因が考えられるが、そのなかでも可能性として結合および遊離の亜硫酸含量、アセトアルデヒド量、色素ポリマーの重合度などが上げられる。しかし、どの要因が重要であるかについては、今後の検討が必要である。

上で述べたワイン pH でのワインカラー (WC) に占める色素ポリマー (PPC) の割合 (% PPC) や、ワインに存在する全赤色色素 (WCA) の中でワイン pH で着色している色素 (WC) の割合 ($\alpha\%$) は、赤ワインの種々のパラメータの中でも、ワインの熟成の程度を知る最も重要なものの一つであるが、これらのパラメータとワインの pH との関連を調べた報告は知られていない。Fig. 2 と Fig. 3 は、それぞれ色素の着色度 ($\alpha\%$) とワインの pH との関連並びにワイン pH でのワインカラーに占める色素ポリマーの割合 (% PPC) とワインの pH との関連を図示したものである。両者ともに高い相関が認められ、前者の相関係数は 0.430 ($n=42$, $p<0.01$)、後者の相関係数は 0.404 ($n=42$, $p<0.01$) であった。このように、ワインの pH が低下すると色素の着色の度合い ($\alpha\%$) は強くなる。このことは、赤ワインの色調、すなわちアントシアニンの赤色の着色とワインの pH との関連は今までに知られている事実と矛盾しないことを示している。Fig. 3 は、ワインの pH が増加すると全色素に占める色素ポリマーの割合 (% PPC) が低下することを示している。この結果は、pH が高いワインの方が赤色色素は酸化されポリマーになりやすい、また色素ポリマーが形成された赤ワインほどその

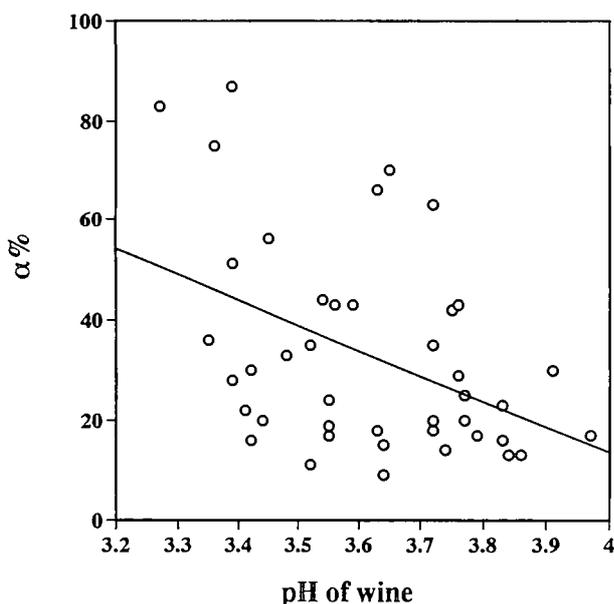


Fig. 2. Relationship between the $\alpha\%$ [wine color at wine pH (WC) as a percentage of that at pH 0.25 (WCA)] of 42 Japanese and Thai red wines and their pHs.

赤色強度が減少するという従来の知見とは明らかに矛盾する。これらの矛盾に対して次の説明が可能である。すなわち、製造直後の非常に若い赤ワインでもない限り、通常の赤ワインの大部分の色調はアントシアニンモノマーに由来するのではなく、色素オリゴマーやポリマーに依存し (14-16)、このような色素重合体はワインの pH が低いほど安定であり、低い pH のワイン中ほど多くの重合体が存在する。事実、Table 1において、色素ポリマー (PPC) の割合が50%以下の赤ワインのみを選択し、%PPC とワインの pH との相関を調べると、相関の程度は低いものの ($n=15$, $r=0.376$, $p<0.20$)、ワインの pH が高いほど%PPC の割合が高く、アントシアニンモノマーが酸化され、重合体の割合が多いことを示す結果となり、前述と逆の結果となった。これらのことを総合的に考察すると、研究に使用した大部分の赤ワイン中にはアントシアニンモノマーは少量しか存在しないか、あるいはほとんど存在せず、故にこれらのワインの色調は、色素オリゴマーやポリマーの色調に大部分依存しているので、熟成した赤ワインの色調は色素重合体の着

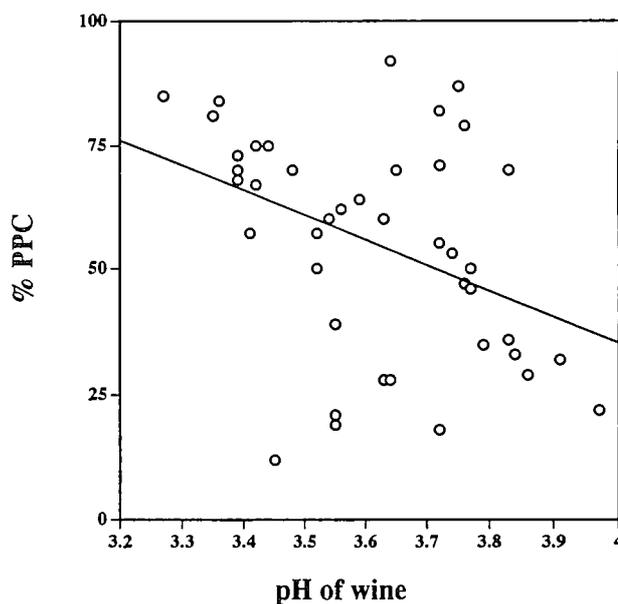


Fig. 3. Relationship between the %PPC [the degree of polymeric pigment color (PPC) of wine at wine pH (WC)] of 42 Japanese and Thai red wines and their pHs.

色度合いを第一に考慮すべきと思われる。

要 約

1. 日本産ブドウ (白4, 赤4品種) から製造した白ワイン4点及び赤ワイン25点, 並びにタイ産ブドウ (白5, 赤10品種) より製造した白ワイン7点及び赤ワイン17点, 計53点のワインの pH, 滴定酸度, カリウム及びナトリウム濃度, ワインの pH 及び pH 0.25でのワインカラー, 色素ポリマーなどの色素パラメータを測定した。
2. 日本産及びタイ産ワインの平均 pH (平均滴定酸度) は, それぞれ3.56 (0.69 g/100 mL) と3.62 (0.62 g/100 mL) であった。これらの値は, カリフォルニア及びヨーロッパワインの pH よりも高く, また滴定酸度はより低かった。ワイン中のカリウム及びナトリウムの平均含量は, タイ産ワインの場合, それぞれ809と197mg/L, 日本産ワインの場合, それぞれ978と108mg/Lであり, タイ産ワインのナトリウム含量は, 日本産ワインのその1.8倍, カリフォルニア及びヨーロッパワインの文献値の2.81倍と非常に高

かった。

3. 両国のワインの pH とカリウム含量及びカリウムとナトリウム含量の合計値 (モル換算) との間の相関は非常に高く, それらの相関係数はそれぞれ 0.642 ($n=44$, $p<0.001$) と 0.682 ($n=44$, $p<0.001$) であった。また, ワインの pH と総酸度における一価カチオンの交換度の間には極めて密接な相関関係があり, その相関係数は 0.833 ($n=44$, $p<0.001$) であった。

4. 日本産赤ワイン 25 点のワインの pH 及び pH 0.25 でのワインカラーは, それぞれ平均 3.19 と 11.64 であり, 一方タイ産ワインのそれらは, それぞれ 2.65 と 8.85 で, いずれも日本産ワインの値の方が高かった。2 種のワインカラーに関して, 日本産ワインの方が高いのは, ワインの pH の差によるのではなく, 原料ブドウの果皮中の色素量の差異によると思われた。

5. ワインの pH とワインカラーに占める色素重合体の割合 (%PPC) 並びにワインの pH とワインに存在する全色素の中でワインの pH で着色している割合 (α %) との関連を調べた結果, 両者ともに密接な相関関係が認められた (それぞれ $r=0.430$, 0.404 , $n=42$, $p<0.01$)。

文 献

- Amerine, M. A. Composition of wines. Food Res. II. Inorganic constituents. Adv. 8:113-224. Academic Press, New York and London (1958).
- Amerine, M. A and A. J. Winkler. Composition and quality of musts and wines of California grapes. Hilgardia. 15:493-675 (1944).
- Boulton, R. The relationships between total acidity, acidity and pH in wine. titratable. Am J. Enol. Vitic. 31:76-80 (1980).
- Boulton, R. The general relationship between potassium, sodium and pH in grape juice and wine. Am J. Enol. Vitic. 31:182-6 (1980).
- Boulton, R. A hypothesis for the presence, activity and role of potassium/hydrogen adenosine triphosphatases in grapevines. Am. J. Enol. Vitic. 31: 283-87 (1980).
- Boulton, R. Total acidity, titratable acidity and pH for winemakers and grape growers. In Proc. of the 1982 UCD Wine-Grape Day. (1982).
- Boulton, R. Potassium balance in grapevines. Practical Vineyard and Winery. 5:40-41 (1985).
- Bremond, E. Contribution à l'Étude Analytique et physico-chimique de l'acidité des vins. Algiers, Imprimeries La Typo-Litho et Jules Carbonel Reunies. p. 139 (1937).
- Jackson, M. G., C. F. Timberlake, P. Bridle and L. Vallis. Red wine quality: Correlation between colour, aroma and flavour and pigment and other parameters of young Beaujolais. J. Sci. Fd Agric. 29:715-27 (1978).
- Singleton, V. L. and P. Esau. Phenolic substances in grapes and wine, and their significance. Adv. Food Res. Sup. 1. 122-131. Academic Press, New York and London (1969).
- Somers, T. C. A connection between potassium levels in the harvest and relative quality in Australian red wines. OIV. Int. Symp. Quality Vintage. p. 143-8 (1977).
- Somers, T. C. and M. Evans. Spectral evaluations of young red wines: Anthocyanin equilibria, total phenolics,

- free and molecular SO_2 , "chemical age". *J. Sci. Fd Agric.* 28:279-89 (1977).
13. Wejnar, R. Etude de l'influence de l'acide tartarique et de l'acide malique sur le pH du vin. *Cannais. Vigne Vin* 5:535-62 (1971).
 14. 横塚弘毅、カベルネソービニオン及びマスカット・ベリーA赤ワインの熟成中における色調変化、I。色素パラメーターのスペクトル分析、日本醸造協会誌、90:222-29(1995) [Yokotsuka, K. Changes in color during aging of Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A red wines: I. Spectral analysis of pigment parameters. *J. Brew. Soc. Japan.* 90:222-29 (1995)].
 15. 横塚弘毅、カベルネソービニオン及びマスカット・ベリーA赤ワインの熟成中における色調の変化、II。赤ワインのイソアミルアルコール抽出で水層に残った色素ポリマー画分の性質、日本醸造協会誌、90:485-91 (1995). [Yokotsuka, K. Changes in color during aging of Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A red wines: II. Some properties of polymeric pigments remaining in aqueous layers after extraction of red wines with isoamyl alcohol. *J. Brew. Soc. Japan.* 90:222-29 (1995)].
 16. 横塚弘毅、カベルネソービニオン及びマスカット・ベリーA赤ワインの熟成中における色調の変化、III。赤ワインの有機溶媒抽出による4つの色素画分の分別と得られた画分のpH及び亜硫酸に対する感受性、日本醸造協会誌、90:222-29 (1995). [Yokotsuka, K. Changes in color during aging of Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A red wines: III. Fractionation of monomeric anthocyanins and oligomeric and polymeric pigments from young red wine by extraction with two organic solvents, and variability and sensitivity of the fractions to pH changes and bleaching by bisulfite. *J. Brew. Soc. Japan.* 90:222-29 (1995)].
 17. Yokotsuka, K., T. Shimizu, W. Pornaveewat, P. Karuwanna and T. Seki. Chemical and spectral characterization of color and phenolic compounds including anthocyanins in red table wines made from grapes grown in Thailand. *J. Inst. Enoll. Vitic. Yamanashi Univ.* 27:21-33 (1992).
 18. Yokotsuka, K., T. Shimizu and T. Seki. Chemical characterization of wine grapes grown in Japan. *J. Inst. Enol. Vitic. Yamanashi Univ.* 28:23-35 (1993).

Relationships between pH and Chemical Components, and Red Pigment Parameters in Wines Made from Grapes Grown in Japan and Thailand

The relationships between pH and chemical components relating to the pH and the red pigment parameters of wines made from grapes grown in warm and tropical climates (Japan and Thailand) respectively were investigated. Four white and 25 red wines made from 4 white- and 4 red-skinned grapes grown in Japan, and 7 white and 17 red wines made from 5 white- and 10 red-skinned grapes grown in Thailand (53 wines in total) were analyzed for pH, titratable acidity, potassium and sodium contents, and pigment parameters such as the wine color at wine pH and pH 0.25, polymeric pigment, *etc.* The average pHs (titratable acidities) of the Japanese and Thai wines were, respectively, 3.56 (0.69g/100mL) and 3.62 (0.62g/100 mL). These average pH values were higher than those reported for Californian and European wines, while the titratable acidities were lower. The average potassium and sodium contents were, respectively, 809 and 197mg/L for Thai wines, and 978 and 108mg/L for Japanese wines. The average sodium content of the Thai wines was 1.8 times higher than that of the Japanese wines and 2.81 times more than the reported values for Californian and European wines. The pHs of the wines made in the two countries correlated with the potassium contents and with the sum of potassium and sodium contents, and more significantly ($r=0.833$, $p<0.001$) with the extent of exchange (the ratio of the sum of Na^+ and K^+ to the sum of Na^+ , K^+ and titratable protons), which was between 0.11 and 0.39. The values for average wine color both at wine pH and at pH 0.25 of the Japanese red wines were higher than those for the Thai red wines — between 3.19 and 11.64 for the Japanese wines, and between 2.65 and 8.85 for the Thai wines. For all the wines (Japanese and Thai), the polymeric pigment proportion of the wine color (% polymeric pigments) was between 12 and 92%, and the degree of pigment coloration varied from 9 to 87%. The pHs of the wines correlated with their % PPC ($r=0.430$, $p<0.01$) and degree of pigment coloration ($r=0.404$, $p<0.01$).