

[Research Note]

ヤマブドウを原料としたワインビネガーの成分特性

岡本五郎¹・今井 孝²・水野秀昭²・長瀬賢二³¹岡山大学農学部 〒700-8530 岡山市津島中 1-1-1²岡山大学大学院自然科学研究科 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1³武用五郎辺衛商店(株) 〒705-0012 備前市香登本 828Unique Wine Vinegar Produced from *Vitis coignetiae* Grapes¹Goro OKAMOTO, ²Takashi IMAI, ²Hideaki Mizuno, and ³Kenji NAGASE¹Faculty of Okayama University, Tsushima-naka, Okayama, 700-8530, Japan²Graduate School of Natural Science, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama, 700-8530, Japan³Buyo Gorobe Co. Ltd, Kagato-moto Bizen, 705-0012, Japan

Wine vinegar produced from *Vitis coignetiae* grapes using Bizen-yaki (famous local ceramic) and plastic vessels as fermentation tank was evaluated in terms of quality by comparing with wine vinegar from Pione grapes and two imported products. *V. coignetiae* wine vinegar that was processed using the Bizen-yaki had higher levels of acids, anthocyanin, and total phenols, and high free radical scavenging activity than that using the plastic vessel. The deep red-purple tint and the strong fruity flavor of *V. coignetiae* wine vinegar contrasted the imported wine vinegar that had a pale-brown tint and high acidity. On the other hand, Pione wine vinegar possessed mild flavor and low levels of anthocyanin, malic and tartaric acids, and total phenols, compared to *V. coignetiae* wine vinegar. The attractive color and fruity flavor of *V. coignetiae* wine vinegar may be appealing to consumers when the vinegar is used as a dressing or a beverage.

Key words: *Vitis coignetiae*, wine vinegar, Bizen-yaki vessel, color, flavor

緒 言

岡山県北部の蒜山地域では、20 数年前から野生のヤマブドウ (*Vitis coignetiae* Pulliat) を順化し、主として赤ワイン用に栽培している。栽培当初は結実が不安定で、年次による収量の変動が大きかったが、樹が成木期に達して花穂の着生が多くなってきたことや、結実機構の研究結果(7, 8, 9, 10)に従って雄樹の混植と受粉昆虫の保護に努めるようになったことから、結実は改善されてきた。近年では、約 10 ha のブドウ園で 25~40 t の果実が収穫され、地域内のワイナリーによるワイン加工能力の需要を上回る生産実績となっている。ヤマブドウの果実は、完熟期(10 月中下旬)になれば可溶性固形物(TSS)含量は 20° を超え、果皮中のアントシアニン色素とポリフェノール含量は、同じ条件で栽培したカベルネ・ソーピニヨン果皮の 2~4 倍に達する(13, 16, 17)。しかし、有機酸含量が非常に高いことがヤマブドウ

果実の特徴で、酒石酸含量は 1%以上、総酸で 1.5%以上が含まれる(13, 16)。このため、ヤマブドウ果汁をワインに加工した場合、その酸味が強すぎるものが一つの問題となっている。

本研究では、このような特徴をもつヤマブドウ果汁の活用法として、ワインビネガーの製造を試みた。その際、醤油や味噌などの醸造物の風味をまろやかにする効果があるとされる備前焼(12)の瓶を醸造容器として用い、プラスチック容器で醸造した場合と比較した。また、岡山県の主力ブドウ品種であるピオーネ果実も、同様にワインビネガー加工し、ヤマブドウビネガーと成分を比較した。さらに、一般に市販されている輸入ワインビネガーとの成分比較も行った。

材料と方法

1. 原料果汁の調整

2003 年 10 月に岡山県真庭郡川上村で収穫されたヤマブドウとピオーネ果実を、ひるぜんワイン(有)

のワイナリー内で徐梗・破碎し、ブドウ搾汁機 (BUCHER, RPF15) で搾汁 (搾汁率: 約 60%) した。搾汁前の加熱処理は行わなかった。果汁はただちに 18L 缶に移し、 -20°C で凍結貯蔵した。

2. アルコール発酵と酢酸発酵、及び製品化のための調整

11 月 18 日に、両品種の果汁各 60L を岡山県備前市の武用五郎辺衛商店 (株) に搬入し、自然解凍させた。11 月 20 日に、同社の木造醸造室内に 30L 容の備前焼の瓶と耐薬品性のプラスチック容器各 2 個ずつを並べて設置し、それらの容器に両品種の果汁 20L ずつを入れた。ただちにワイン酵母 (LALVIN 71B) 2.4g を各容器に投入して発酵を開始させた。亜硫酸の添加は行わず、室温は 25°C に維持した。6 日間後にヤマブドウ果汁のアルコール濃度が予定の 6% に達したので、酢酸菌 *パストリアヌス* を表面移植して酢酸発酵を開始した。この時に、加熱やオリ引きなどの処理は行わなかった。ピオーネ果汁は同じ日にアルコール濃度が約 10% に達していたので、アルコール濃度が 6% になるように温水で希釈し、同様に酢酸菌を移植した。酢酸発酵開始後も室温を 25°C に保ったが、1 月 10 日の時点で菌の弱りが認められたので菌膜を交換し、1 月 18 日からは室温を 30°C に高めた。総酸濃度が 6% に達した段階で発酵完了とし、醸造物を直ちに冷蔵した。

ヤマブドウワインピネガー製品の試作として、ドレッシング用には 3 倍濃縮のヤマブドウ果汁を 1 : 1 でピネガーに加えた。また、健康飲料用として、ピネガーに 4 倍量のヤマブドウ果汁原液とショ糖を加え、酸の最終濃度が約 1.0%、糖の濃度が 3% になるように調整した。

3. 成分分析

両品種の果汁または醸造物を、醸造開始前 (11 月 20 日)、アルコール発酵終了時 (11 月 26 日)、酢酸発酵中期 (12 月 24 日)、及び酢酸発酵終了後 (1 月 27 日) に 50mL ずつ採取し、以下の分析を行った。可溶性固形物 (TSS) 含量はアタゴ屈折糖度計 (N-1 α) で、pH はハンディー pH メーター (HORIBA COMPACT-3) で、総酸はフェノールフタレートを標識として 0.1N-NaOH による中和滴定し、酒石酸また

は酢酸含量に換算した。糖成分の定量はイオン交換樹脂で精製後、GC (SHIMADZU 14A) で、有機酸の個別定量は、被検液の pH をリン酸で 2.5 に調製後、ODS カラムを装着した HPLC (JASCO 2000) で、0.1M の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を移動層として分析、定量した。ポリフェノール含量の測定には、オキシダーゼ添加によって生じる過酸化水素を測定して、カテキン換算値でポリフェノール量を表示する (5) 全自動ポリフェノール分析装置 (TOYOBO PA-20) を用いた。

赤色色素の濃度測定は、サンプル液を MeOH で 8 倍に薄め、ベックマン比色計で 525nm における吸光度を測定、原液の OD 値に換算した。

ラジカル消去活性の測定は、DPPH (1, 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) ラジカル消去能の測定法 (15) によった。まず、試料の果汁、ワインを凍結乾燥し、粉末にした。200 μM の DPPH 300 μL (50% EtOH 溶液) に、200mM MES buffer (pH 6.0) と蒸留水それぞれ 150 μL ずつ加え、さらに 50 μM MES buffer (pH 6.0, 50% EtOH 溶液) 300 μL を加えた。これに、粉末試料を数段階の濃度で 50% エタノールに溶解した 300 μL を加え、20 分間後に 700 nm における吸光度を測定した。試料を添加しない場合の吸光度を 100% とし、吸光度が 50% に低下する試料濃度 (これを 1 ユニットとする) を求め、試料 1L に含まれる DPPH 50% 消去能 (ユニット数) を算出した。分析は各サンプルについて 2 回行った。

ヤマブドウワインピネガーの品質上の特性を評価するために、一般に市販されている製品 2 点と、その色調及び風味を比較した。市販品は、いずれもイタリアーからの輸入品で、アロマ・アンティコ赤 (Ponti 社製)、モデナ・バルサミコ (Federzoni 社製) である。まず、それぞれのワインピネガーの 530nm における OD が一定 (0.80) になるようにリン酸バッファー (pH 3.0) で調製後、ベックマン比色計で可視光領域の吸収スペクトルを求めた。

以上の成分分析は 4 反復のサンプルについて行い、平均値をダンカンの検定法 (多重範囲検定法) を用いて有意差を検定した ($p < 0.05$)。

また、当研究室の大学院・学部学生 (20~28 歳、男女 3 名ずつ) に各ワインピネガーを少量試飲してもらい、風味の特徴を比較記述させた。

4. 調製したワインビネガーの食味評価

2004年6月3日に、岡山市内の岡山国際交流センターで開催された「バイオアクティブおかやま」第6回セミナーにおいて、本試作品を展示・試飲に供した。参加者の内約30名にこの試作品を試飲してもらい、その感想を記録した。

結果と考察

1. 原料果汁の成分

原料果汁の成分はTable 1に示すとおりである。すなわち、TSS含量はヤマブドウで13.5 Brix、ピオーネで18.0 Brix、滴定酸度はヤマブドウで1.36%、ピオーネで0.57%であった。本実験に供試したヤマブドウ果汁は、糖・酸含量とも従来の調査例(16, 17)に比べてかなり低く、着果過多あるいは葉面積不足

などのため、十分な熟度に達しなかった果実から得られた可能性が高い。しかし、全フェノールとアントシアニン含量がピオーネ果汁に比べて数倍高いこと、アントシアニンの主要成分がMv3,5G(マルビジン3,5ジグルコシド)とMv3pG5G(マルビジン3,5ジグルコシドpクマレート)であることは、過去の調査結果と一致した(14)。

2. 発酵の速度、醸造中の成分変化

醸造開始後、各品種、各容器内の液温を毎日計測したところ、アルコール発酵中は備前焼瓶の方がプラスチック容器よりも0.5~1.7℃高かった。しかし、所定のアルコール濃度(ヤマブドウ液で6%)に達した日数はいずれも5日後で、醸造容器による影響はなかった。酢酸発酵の段階では液温の差は0.3~0.4℃とわずかであった。発酵完了(総酸濃度が6%に達した段階)はピオーネの備前焼区では65日後、プラスチック区では66日後で、ヤマブドウでは両区とも69日後であった。醸造中の両ブドウ液中の全アントシアニン含量の

Table 1 Must composition^a of *V. coignetiae* and Pione grapes

Must origin	TSS (Brix)	TA ^y (%)	Glu Fru Mal Tar				Total phenol ^x (ppm)	Anthocyanin	
			(mg / 100 mL)					Total (OD ₅₂₅)	Major constituent
<i>V. coignetiae</i>	13.5	1.36	5.4	7.0	0.66	0.75	1498	9.21	Mv3,5G, Mv3pG5G
Pione	18.0	0.57	8.6	8.4	0.26	0.23	457	2.35	Pn3pG5G, Mv3pG5G

^a Abbreviations: TSS, total soluble solids; TA, titratable acidity; Glu, glucose; Fru, fructose; Mal, malic acid; Tar, tartaric acid.

^y As tartaric acid equivalent.

^x As catechin equivalent.

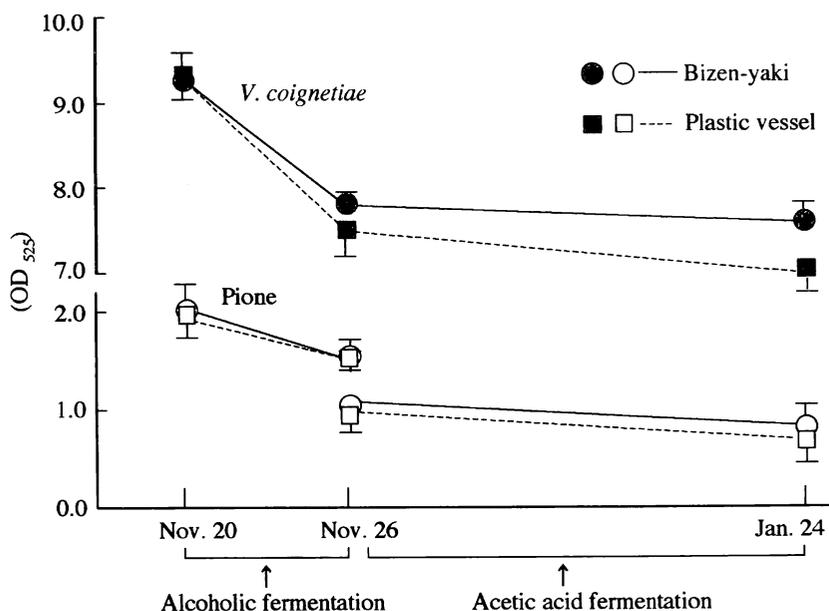


Fig. 1 Changes in anthocyanin concentration in *V. coignetiae* and Pione grape musts during alcoholic and acetic acid fermentation. Pione musts were diluted with H₂O to adjust alcohol concentration before the start of acetic acid fermentation. Vertical bars represent SD, n=3.

変化はFig. 1に示すとおりである。両品種とも、アルコール発酵中に色素濃度が約80%に減少した。ピオーネ果汁は、アルコール濃度調整のために約60%に希釈したので、酢酸発酵開始の時点では当初の約50%程度の色素濃度になった。酢酸発酵中の低下は両品種ともわずかであった。醸造容器の影響を見ると、ヤマブドウ果汁は、備前焼の瓶で醸造すると、プラスチック容器の場合に比べて、アルコール発酵、酢酸発酵のいずれの過程でも、色素濃度の低下が少なかった。ピオーネでもその傾向は見られるが、両区の差はわずかであった。備前焼で醸造するとヤマブドウ液の色素濃度の低下が軽減された理由は不明である。備前焼が植物の生

長を促進し、活け花寿命を長くするなどの効果が広く知られているが、光藤 (11, 12) によれば、備前焼の持つ特殊な鉱物特性が、磁場の効果に似た、ある「場」(備前焼の場)を作り、その影響で水(液体)が励起されて種々の特殊な物理的、化学的作用をもたらすとしている。しかし、その具体的な影響や変化については、明らかにされていない。いずれにしても、ヤマブドウ果汁を備前焼の瓶を用いてワインピネガー醸造すると、色素含量のより高いピネガーが得られたことは興味ある結果である。

果汁からワインピネガーに至るまでの酸含量の変化を示したのが Table 2 である。酢酸発酵が進む過程で、原料果汁に含まれていたリンゴ酸は急速に消費され、酢酸発酵中期(12月19日)までに、両品種とも発酵前の濃度から約 0.22~0.24%が低下した。その後の変化はわずかであり、1月下旬の発酵完了段階では、ヤマブドウで 0.4%前後が残存し、ピオーネでは 0%になった。一方、酒石酸の濃度はヤマブドウでは最終的にほぼ半減したが、ピオーネでは発酵過程での減少は認められなかった。酢酸菌は、通常、

リンゴ酸は代謝するが、酒石酸は代謝しないとされている

(1)。本実験では、ヤマブドウ果汁の酒石酸が酢酸発酵中に半減した理由は明らかではないが、原料果汁を加熱などの殺菌工程を行わなかったために、乳酸菌がコンタミネーションした可能性がある。酢酸の生産はヤマブドウの方がピオーネよりも速く、醸造容器で比較すると、酢酸発酵中期の段階ではプラスチック容器の方が備前焼瓶よりもやや進んでいたが、発酵完了(1月27日)の時点では備前焼瓶の方が酢酸濃度は高かった。このように原料果汁のブドウの種類と発酵容器の相違によって、なぜ有機酸の減少や酢酸の増加の程度が大きく異なったかは、説明が困難である。上述の「備前焼の場」論(11, 12)もあるが、原料果汁のコンタミの可能性、さらには糖やアミノ酸の濃度や組成の相違や、無機成分、特に金属元素の濃度の相違などによる発酵菌の活

性や増殖など複雑な要因が関与していることも考えられる。

食品中のポリフェノール成分やラジカル消去活性は、人体の健康維持にプラス効果があると考えられ(3, 4, 5)、近年は新しい食品の開発に当たって高い関心が持たれる。ヤマブドウ果汁のポリフェノール含量は、ピオーネ果汁の約 2 倍であったが、醸造中の減少はピオーネの方が大きく、酢酸発酵完了の段階ではその差が約 3~4 倍に広がった(Table 3)。2種類の醸造容器で比較すると、備前焼瓶の方がプラスチック容器よりもポリフェノールの減少が大きい傾向であった。ラジカル消去能は、醸造中にヤマブドウではわずかに低下する程度であったが、ピオーネの場合は半分程度に低下し、特にプラスチック容器で醸造した場合に低下が著しかった。この結果から、ヤマブドウから製造されたワインピネガーには、ピオーネを原料とした場合とは大きく異なり、高濃度のポリフェノールが維持されており、過酸化物の消去能も原料果汁に劣らない活性が残ることが特徴といえる。最近、ヤマブドウ果汁には、アントシア

Table 2 Changes in the concentration of various acids in *V. coignetiae* and Pione grape musts during alcoholic and acetic acid fermentation.

Must and fermentation vessel	Before fermentation (Nov. 20)		Middle fermentation (Dec. 19)			After fermentation (Jan. 24)		
	Mal	Tar	Mal	Tar	Ace	Mal	Tar	Ace
<i>V. coignetiae</i>								
Bizen-yaki]0.66]0.75	0.43	0.41	1.71	0.44	0.32	5.28
Plastic			0.44	0.41	1.80	0.39	0.30	4.56
Pione								
Bizen-yaki]0.26]0.23	0.02	0.28	1.04	0.00	0.21	5.26
Plastic			0.03	0.22	1.44	0.00	0.22	5.04

Table 3 Total phenol content and free radical scavenging activity of *V. coignetiae* and Pione grape musts and their wine vinegars

Grape must and vessel	Must (Nov. 20)		Wine vinegar (Jan. 24)	
	Total phenol ^z (ppm)	Radical scavenging ^y (mL)	Total phenol ^z (ppm)	Radical scavenging ^y (mL)
<i>V. coignetiae</i>				
Bizen-yaki]1498 a [*]]2.5 b	1296 a	2.8 a
Plastic			1372 a	3.4 a
Pione				
Bizen-yaki]774 b]5.3 a	352 b	9.2 b
Plastic			420 c	12.0 c

^z Shown as catechin equivalent.

^y Sample volume (mL) needed to decrease the given amount of DPPH to below half.

^{*} Means are separated with DMRT ($p < 0.05, n=4$).

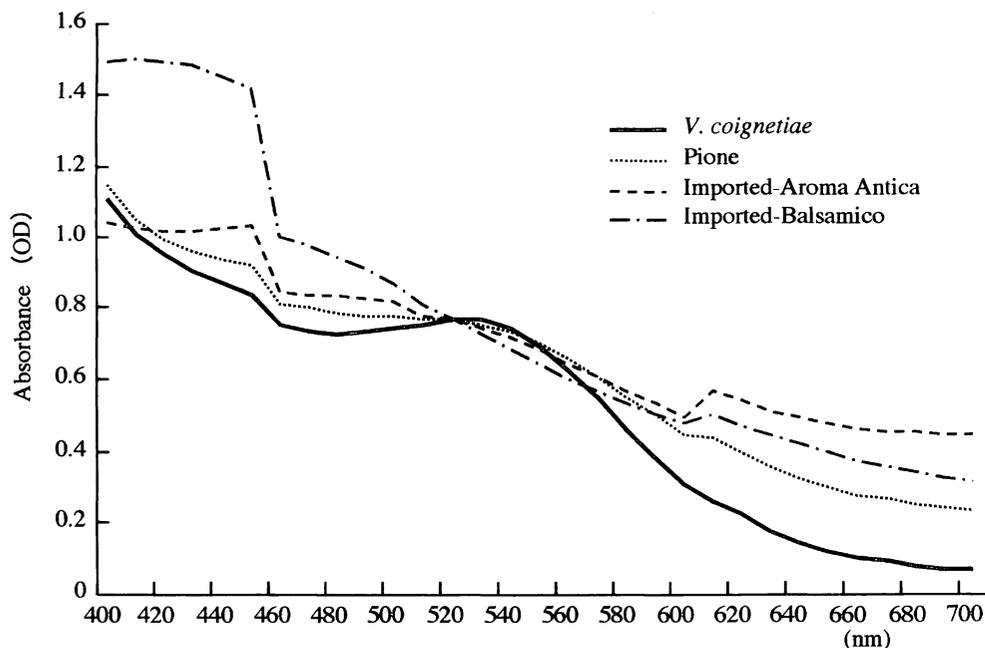


Fig. 2 Absorbance of prepared wine vinegars and two imported products. The samples were diluted with phosphate buffer (pH=3.0) so that they have the same OD₅₃₀ value before the absorbance measurement.

ニン色素の耐光性を強める無色のフェノール物質が含まれていることが明らかになった(6)。このフェノール物質はワインビネガー加工後も約60%が残存することが認められた(データ省略)ことから、その物質がここで検出されたラジカル消去能の大きな要素となっている可能性がある。なお、その物質は *V. vinifera* 品種であるカベルネ・ソービニヨンの果汁には全く含まれていないことも、ヤマブドウ果汁の特殊な機能性と言える。

3. ワインビネガーの色調、風味の特性

備前焼の瓶で醸造した両品種のワインビネガー及び市販されている輸入品2点について、まず、視覚的色調と味覚の特徴を官能評価した。色調は、ヤマブドウワインビネガーは「濃い赤紫色」で、「美しい」、「きれい」、「豪華」の評価がほとんどであった。ピオーネのワインビネガーは「薄いピンク色」と評価され、市販のアロマ・アンティコ赤は「黄褐色」または「薄茶色」、モデナ・バルサミコは「濃い茶色」または「こげ茶色」であって、「美しいとは言えない」の評価であった。

可視光領域の光吸収スペクトルを測定した結果が Fig.2 である。ヤマブドウワインビネガーの最も顕著

な特徴は、580nm 以上の赤色光の吸収が少ないことで、このワインビネガーが濃い赤色を呈する一つの理由と考えられる。同時に、480nm 以下の短波長の吸収も比較的少なく、紫色を含むことが証明された。本実験では、ヤマブドウ果実を常温で搾汁したマストを原料としており、ワイン発酵段階での「醸し発酵」は行っていない。これは、種子から多量のポリフェノールが溶出して、ビネガーの渋味や苦味を強めることを回避するためであったが、それでも濃厚な

赤色色素が最終産物のワインビネガーに含まれたことは、原料としてのヤマブドウの大きな特性と考えられる。

これに対し、ピオーネビネガーは長波長領域の吸光度が高く、赤色が弱い。また、市販のワインビネガーは赤色の吸収がさらに強く、これが茶色やこげ茶色を呈する理由である。バルサミコは470nm以下の光の吸収が特に高く、そのために黒色が強く映ると考えられる。

風味については、ヤマブドウのワインビネガーは「フルーティーで味が最も濃く、香りも好ましい」という評価が圧倒的に多かった。ピオーネビネガーは、「酸味がマイルドで、上品」、市販品は2点とも「酸味がきつい」であった。これらの官能検査結果を総合すると、ヤマブドウから製造されたワインビネガーは、色が非常に美しく、風味はフルーティーであると評価される。

ヤマブドウワインビネガーに濃縮果汁を加えて、ドレッシングとして試作したものの感想を求めた結果、「ヤマブドウの風味が豊かで、濃厚なドレッシング」で「他に例がない」という評価がほとんどであった。したがって、本製品は岡山の地域性を備えた、新たな魅力あるワインビネガーとして消費者から評

価されうると考えられる。

要 約

ヤマブドウ果汁を原料として、備前焼の瓶とプラスチック容器を用いて、ワインビネガーを製造した。同様に製造したピオーネワインビネガー、市販されている輸入ワインビネガーと色調、食味を比較した。備前焼で醸造したヤマブドウワインビネガーは、プラスチック容器を用いた場合よりも、酢酸含量がやや高く、醸造開始前の高いアントシアニン、ポリフェノール濃度、ラジカル消去能の減少が少なかった。しかし、ピオーネビネガーでは容器による差はなかった。ヤマブドウワインビネガーは濃い赤紫色で美しく、輸入ワインビネガーが黄褐色または黒褐色であるのとは対照的であった。このビネガーをドレッシングや健康飲料として製品化すれば、その色調の美しさと、ヤマブドウ果実の濃厚な風味が特徴となって、消費者の嗜好を満たすと考えられる。

引用文献

- Asai, T. Part II Biochemical Activities of Acetic Acid Bacteria, Chap.13, Oxidation of organic acids other than TCA cycle members. p. 218-219. Univ. Tokyo Press (1968).
- Chang, S., Tan, C., Frankel, E. N. and Barrett, D. M. Low-density lipoprotein antioxidant activity of phenolic compounds and polyphenol oxidase activity in selected clingstone peach cultivars. J. Agric. Food. Chem. 48: 147-151 (2000).
- Frankel, E. N., Kanner, J., German, J. B., Parks, E. and Kisella, J. E. Inhibition of oxidation of human low-density lipoprotein by phenolic substance in red wine. Lancet 341: 454-457 (1993).
- Frankel, E. N., Waterhouse, A. L. and Teissedre, P. L. Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins J. Agric. Food. Chem. 43: 890-894 (1995).
- 堀江秀樹・氏原ともみ・木幡勝則・植松宏彰・中島 隆・広本光雄・堀内 隆. ポリフェノールセンサーを用いた緑茶ポリフェノール類の分析. 日本食品科学工学会誌 48: 586-590 (2001).
- 今井 孝・市 隆人・植木啓司・平野 健・岡本五郎. ヤマブドウ (*Vitis coignetiae* Pulliat) 果皮中色素の光安定性に関与するポリフェノール物質について. J. ASEV Jpn. 14: 135-135 (2003).
- Kimura, P. H., G. Okamoto, and K. Hirano. The main insects related to pollination in *Vitis coignetiae* Pulliat. J. ASEV Jpn 8: 196-197 (1997).
- Kimura, P. H., G. Okamoto and K. Hirano. Artificial pollination in *Vitis coignetiae* Pulliat. Vitis 47: 83-86 (1998).
- Kimura, P. H., G. Okamoto, and K. Hirano. The mode of pollination and stigma receptivity in *Vitis coignetiae* Pulliat. Am. J. Enol. Vitic. 49: 1-5 (1998).
- Kimura, P. H., G. Okamoto, and K. Hirano. Flower types, pollen morphology and berry set in *Vitis coignetiae* Pulliat. Am. J. Enol. Vitic. 48: 323-327 (1998).
- 光藤裕之. 不老長寿と温泉Ⅳ 水の励起と回復、備前焼の場. Material Integration 14:60-66 (2001).
- 光藤裕之. 不老長寿と温泉Ⅴ 玉漿備前・不老長寿の場の正体. Material Integration 15:60-66 (2002).
- Okamoto, G., K. Ueki, T. Ichi, H. Aoki, M. Fujiwara and K. Hirano. Juice constituents and skin pigments in *Vitis coignetiae* Pulliat grapevines. Vitis 41: 161-162 (2002).
- Okamoto, G., H. Onishi and K. Hirano. The effect of different fertilizer application levels on anthocyanoplast development in berry skin of Pione grapevines (*V. vinifera* × *V. labrusca*). Vitis 42: 117-122 (2003).
- 須田邦夫. 3-3-9 抗酸化機能 1. 分光光度計による DPPH ラジカル消去能の測定. 「篠原和毅ら編 ; 食品機能研究法」 p. 218-220 (2000).
- 植木啓司・青木秀之・岡本五郎・平野 健. ヤマブドウ果実の成熟に及ぼす葉数の影響と果汁成分の特徴. J. ASEV Jpn. 12: 58-65 (2001).
- 植木啓司・今井 孝・岡本五郎・平野 健. 蒜山産ヤマブドウ果汁及びワインの全フェノール含量とラジカル消去活性. J. ASEV Jpn. 14: 77-82 (2003).