

[Research Note]

播州葡萄園跡 出土液体入り栓つきボトルの内容物分析

沢辺昭義^{1*}・竹田竜嗣¹・川本耕三²・井上美知子²・
岸本一幸³・藤戸 翼³・米虫節夫¹

¹近畿大学農学部 〒631-8505 奈良県奈良市中町 3327-204

²(財)元興寺文化財研究所 〒630-0257 奈良県生駒市元町 2-14-8

³稲美町教育委員会 〒675-1115 兵庫県加古郡稲美町国岡 1-1

Analysis of Relic Stopper Bottles with Liquid Excavated from Banshu Vineyard Remains

Akiyoshi SAWABE,^{1*} Ryuji TAKEDA,¹ Kozo KAWAMOTO,² Michiko INOUE,²
Kazuyuki KISHIMOTO,³ Tasuku FUJITO,³ and Sadao KOMEMUSHI¹

¹Faculty of Agriculture, Kinki University, 3327-204, Nakamachi, Nara-shi, Nara, 631-8505, Japan

²Gangoji Institute for Research of Cultural Property, 2-14-8, Motomachi, Ikoma-shi, Nara, 630-0257, Japan

³INAMITOWN board of education, 1-1, Kunioka, Inamicho, Kakogun, Hyogo, 675-1115, Japan

The historical government-owned winery "Banshu vineyard" in Innan district, Inami-cho, Hyogo Prefecture, once proud to be West Japan's largest vineyard, has recently been excavated. On a roughly 30 hectare site, 66 kinds of grapes had been planted at around 110,000 in the peak period, with a very large vineyard and wine-making factory present. The vineyard tested different transplantation, cultivation, and brewing methods of a grape primarily used for a European product, and also examined vineyard management, income, and expenditure. Although the Banshu vineyard in Meiji was once a large-scale institution, it has since been a rice field, going back 20 to 30 generations. Only a few have heard of its operation and local inhabitants consider it to be "a vineyard of illusion" for a long time. In this study, we analyzed the content of a relic stopper bottle with liquid excavated from Banshu vineyard remains. We proved that the content of bottle nos. 7 and 8 was wine as determined by ethanol level, potassium level, anion/organic acid analysis, and amino acid analysis.

Key words: relic stopper bottle with liquid, Banshu vineyard, wine, anion/organic acid analysis, amino acid analysis

緒 言

兵庫県稲美町印南地区に西日本最大規模を誇った国営ワイナリー「播州葡萄園」は、今から130年前の明治13年(1880年)に開園した。およそ30ヘクタールの敷地には、66種類のブドウの苗がピーク時で約11万本植えられており、広大なブドウ畑とブドウ酒醸造場などを備えていた。主に欧州産醸造用ブドウの移植栽培・ワイン醸造の試験を行い、さらに、その経営収

支を実験するための施設であった。播州葡萄園は、大規模な施設であったにもかかわらず、ブドウ畑は明治20～30年代に水田に改変されてしまった。地元の住民も操業当時の様子を伝え聞いた人は少なく、研究者の間でも長く、「幻の葡萄園」と認識されていた。

稲美町教育委員会は、平成8～12年にかけての印南圃場整備事業などの実施に伴い、播州葡萄園の施設が想定される二つの地点(醸造場遺跡および園舎遺跡)において、合計7次にわたる発掘調査を実施した。その結果、「農務顛末」の記載されている醸造場、ブドウ室(ガラス温室)など、播州葡萄園に設置された建物

*Corresponding author (email: sawabe@nara.kindai.ac.jp)

2012年1月13日受理

の遺構を検出した。出土遺品では、「内務省勸農局」の銘文が刻まれた井戸側瓦片、液体の残る未開栓のワインボトルをはじめ、播州葡萄園に関連する多種多様な遺物を発見した（稲美町教育委員会・西近畿文化財調査研究所 1998、稲美町教育委員会 2007、麻井宇介 1992）。

播州葡萄園跡は、明治政府による殖産興業政策の一環として、様式のブドウ栽培・醸造試験等を行うことを目的として設けられた、官営葡萄農園である。遺跡は加古川と明石川に挟まれた印南野台地（兵庫県稲美町印南地区）の中央平坦部に位置する。記録によると、明治16年には「葡萄百貫収穫し、八十貫で四種のワイン一石と五升のブランデーを生産、二十貫は宮中へ献上」とあり、翌年にはこの10倍の収穫があったとされている（稲美町教育委員会・西近畿文化財調査研究所 1998）。

今回、我々は播州葡萄園跡から出土した液体入り栓つきボトルの内容物について分析を行ったので報告する。

材料と方法

供試試料

町指定有形文化財 播州葡萄園跡 園舎（兵庫県稲美

町印南地区）出土品 木箱入りガラス瓶一括・銘文瓦（指定日：平成10年3月19日）に登録されているボトルNo. 7の液体内容物およびボトルNo. 8のガラス瓶付着物を用いた（稲美町教育委員会・西近畿文化財調査研究所 1998、稲美町教育委員会 2007）。ボトルの写真をFig. 1に示す。詳細として、ボトルNo. 7の液体内容物は稲美町教育委員会から分析許可された10 mLを用いた。また、ボトルNo. 8のガラス瓶付着物は密栓状態であったものを開封し、60%エタノール含水溶液 20 mLでの洗液 7 mL（稲美町教育委員会から分析許可）を用いた。

エタノール濃度分析

エタノール濃度は、カラム（2.1 m × ϕ 3.2 mm）にThermon-1000 5% Sunpack-Aを充填し装着したガスクロマトグラフィー GC-7A（島津製作所製）を用い、カラム温度 180°C、キャリアガス 50 mL/min (N₂) で測定した。

カリウム濃度分析

カリウムイオン分析は、HORIBA Compact potassium Ion Meter C-131（堀場製作所製）で測定した。



Fig. 1 Photographs of bottle Nos. 7 and 8. a: Bottles with liquid excavated from Banshu vineyard remains, b: Bottle with stopper, c: Bottle No. 7, d: Stopper of bottle No. 7, e: Bottle No. 8, f: Stopper of bottle No. 7.

陰イオン・有機酸分析

陰イオン・有機酸分析は、キャピラリー（80 cm × ϕ 75 μ m）に合成シリカを装着したキャピラリー電気泳動装置 CAPI-3300（大塚電子製）を用い、検出波長 230 nm、印加電圧 -20 kV で測定した。

アミノ酸分析

生体液アミノ酸分析（Gomez-Alonso ら 2007）は、高速アミノ酸分析計 L-8800（日立ハイテクノロジーズ製）で測定した。

結果と考察

エタノール濃度分析

通常ワイン中のアルコール濃度は 15%前後であるのに対して、播州葡萄園跡から出土した液体入り栓つきボトル No. 7 の液体内容物中のエタノール濃度は、1.73%であった。

カリウム濃度分析

通常ワイン中のカリウム濃度は 600 mg/L、ブドウジュースのカリウム濃度は 300 mg/L、日本酒のカリウム濃度は 50 mg/L、ビールのカリウム濃度は 300 mg/L である。

ボトル No.8 の内容物のカリウム濃度は 500 mg/L であったことから、植物原料の醸造酒が入っていたものと考えられる。なお、ボトル No.7 の内容物のカリウム濃度については、測定していない。

陰イオン・有機酸分析

次に、陰イオン・有機酸分析を行った結果を Fig. 2 および Table 1 に示す。本分析条件では、通常ワインは有機酸として酒石酸、リンゴ酸、乳酸、コハク酸、酢酸およびクエン酸が検出され（伊藤三郎 1991）、陰イオンとして、塩素イオン (Cl^-) および硫酸イオン (SO_4^{2-}) が検出される（Kiss・Sass-Kiss 2005）。一方、

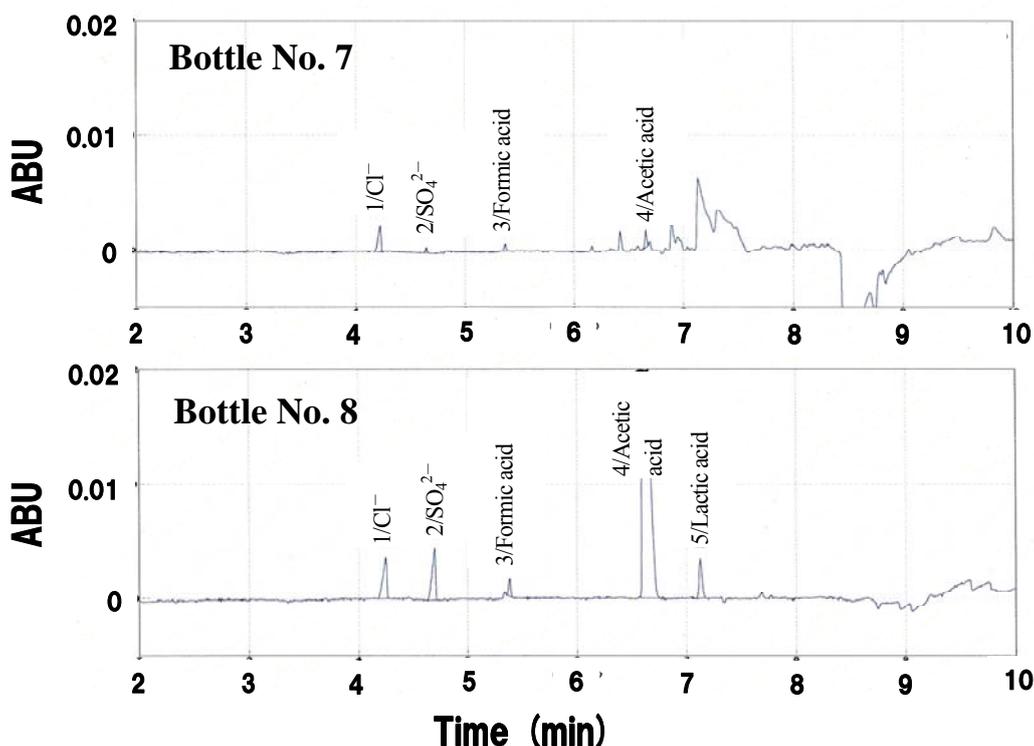


Fig. 2 Chromatograms of anion and organic acid for bottle Nos.7 and 8.

Table 1 Anion and organic acid analysis of bottle Nos.7 and 8.

Sample	Cl^-	SO_4^{2-}	Formic acid	Acetic acid	Lactic acid
Bottle No. 7	16.1	3.1	3.2	5.0	--- ^z
Bottle No. 8	32.4	45.4	7.5	123.7	27.4

^z Not detected.

通常の日本酒は、有機酸としてコハク酸、リンゴ酸、乳酸、クエン酸および酢酸がこの条件で検出され、また陰イオンとして、塩素イオン (Cl^-) と硝酸イオン (NO_3^-) が検出される (大塚電子データ集: キャピラリー電気泳動「食品・薬品」、015 清酒、醤油中の有機酸の分析)。

ボトル No.7 および No.8 の内容物の有機酸では、ギ酸、酢酸および乳酸が検出され、陰イオンとして塩素イオン (Cl^-) および硫酸イオン (SO_4^{2-}) が検出された。出土したボトル No.7 および No.8 の内容物では、酒石酸は二酸化炭素およびギ酸に、リンゴ酸はマロラクティック発酵により乳酸に、アルコールは酢酸菌により酢酸になったものと考えられる。また、陰イオンとして、硝酸イオンが検出されず、塩素イオン (Cl^-) および硫酸イオン (SO_4^{2-}) が検出されたことから、出土したボトル No.7 および No.8 にはワインが入っていたものと推定できた。

アミノ酸分析

通常のワイン (ブドウ酒) に含まれる遊離アミノ酸の特徴として、プロリン (Pro) が多量に含まれている (He'rbberger ら 2003、Izquierdo Canas ら 2008、小澤 ら 1998、Torrea・Ancin 2001)。また、通常の日本酒ではアミノ酸として、グルタミン酸 (Glu) およびグリシン (Gly) が通常のワインに比べて多量に含まれている (日立ハイテクノロジーズ アミノ酸分析データ集: シート No. LC911118-00、日本酒(生酒)のアミノ酸分析)。

ボトル No.7 および No.8 の内容物のアミノ酸では、それぞれ 10 種および 18 種類のアミノ酸が検出された (Table 2)。通常のワインで検出されるアミノ酸と出土

したボトル No.7 および No.8 の検出されたアミノ酸とではアミノ酸の種類は変わらないが、含有量が異なる。出土したボトル No.7 および No.8 の内容物では、微生物汚染による劣化で尿素 (Urea) およびアンモニア (NH_3) が多量に存在しているものと考えられる。また、微生物汚染による劣化しているにもかかわらず、出土したボトル No.8 からプロリン (Pro) が検出されていることから、出土したボトル No.7 および No.8 にはブドウ果汁あるいはワイン (ブドウ酒) が入っていたものと推定した。

結 論

各種分析結果からカリウムが多く、植物原料の醸造酒である。また、カリウム濃度から清酒の可能性は低い。プロリンが比較的多く検出されているので、ビールとワインの可能性が考えられるが、トリプトファンが検出されていないことからビールの可能性は低い。またアンモニア、尿素などが多いことから、微生物汚染によりアミノ酸が変化した可能性が高い。有機酸分析も酒石酸などは検出できず、酢酸が多くみられることから、微生物汚染があったと考えられる。以上のことから、稲美町播州葡萄園跡から出土した液体入り栓つきボトル No.7 および No.8 の内容物は、ブドウ果汁あるいはワイン (ブドウ酒) であったと考えられ、また稲美町播州葡萄園跡から出土した際、密栓状態のワインボトル (Fig. 1) に入っていたことや「葡萄百貫収穫し、八十貫で四種のワイン一石と五升のブランデーを生産」との記録 (稲美町教育委員会・西近畿文化財調査研究所 1998) などから、ワイン (ブドウ酒) であったと考えられた。

Table 2 Amino acid analysis of bottle Nos. 7 and 8.

Sample	P-Ser	Tau	Urea	Asp	Thr	Ser	Glu	Gly	Ala	mg/L
Bottle No. 7	9.9	---	36.4	0.01	0.01	4.5	---	1.6	0.8	
Bottle No. 8	1.2	0.2	16.5	0.01	0.02	5.6	0.2	3.7	4.2	
Wine ^y	---	---	---	6	4	7	23	7	29	
Sample	Val	Ile	Leu	g-ABA	EOH ₂ NH ₂	NH ₃	Orn	His	Pro	
Bottle No. 7	0.9	---	---	---	---	2.5	1.5	---	---	
Bottle No. 8	3.3	1.9	0.2	0.1	0.4	30.8	0.4	0.1	3.1	
Wine	3	3	11	---	---	---	---	8	815	

^z Not detected.

^y Wine from Kosshu grapes (Yokotsuka 1975)

要 約

播州葡萄園跡（兵庫県稲美町印南地区）から出土した液体入り栓つきボトルの内容物：町指定有形文化財播州葡萄園跡 園舎出土品 木箱入りガラス瓶一括・銘文瓦（指定日：平成10年3月19日）に登録されているボトル No. 7 の液体内容物（10 mL）およびボトル No. 8 のガラス瓶付着物（エタノールによる洗液：7 mL）を用いて、エタノール濃度、陰イオン・有機酸分析、アミノ酸分析およびカリウム濃度の測定を行った。その結果、稲美町播州葡萄園跡から出土した液体入り栓つきボトル No.7 および No.8 の内容物は、ワイン（ブドウ酒）であったと考えられた。

謝 辞

本研究において、新尾大治氏（千寿製薬株式会社）の助言を得た。ここに深謝いたします。

文 献

- 麻井宇介. 1992. 日本のワイン・誕生と揺籃時代. 日本経済評論社. 東京.
- Gomez-Alonso, S., I. Hermosin-Gutierrez, and E. Garcia-Romero. 2007. Simultaneous HPLC analysis of biogenic amines, amino acids and ammonium ion as aminoenones derivatives in wine and beer samples. *J. Agric. Food Chem.* 55: 608–613.
- He'rberger, K., E. Cosmos, and L. Simon-Sarkadi. 2003. Principal component and linear discriminant analyses of

free amino acids and biogenic amines in Hungarian wines. *J. Agric. Food Chem.* 51: 8055-8060.

- 稲美町教育委員会. 2007. 史跡播州葡萄園跡保存管理計画策定報告書. 稲美町教育委員会.
- 稲美町教育委員会・西近畿文化財調査研究所編. 1998. 播州葡萄園 園舎遺跡発掘調査報告書. ウニスガ印刷株式会社.
- 伊藤三郎. 1991. 果実の科学. p. 65-74. 朝倉書店. 東京.
- Izquierdo Canas, P. M., E. Garcia Romero, S. Gomez Alonso, M. Fernandez Gonzalez, and M. L. L. Palop Herreros. 2008. Amino acids and biogenic amines during spontaneous malolactic fermentation in Tempranillo red wines. *J. Food Composition & Analysis*, 21: 731-735.
- Kiss, J., and A. Sass-Kiss. 2005. Amines and organic acids in botrytized wines by highperformance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 53: 10042-10050.
- 小澤麻由美・鈴木哲・櫻井廣. 1998. ブドウ新品種の醸造適性試験（第II報）岩手県工業技術センター研究報告 5.
- Torrea, D., and C. Ancin. 2001. Influence of yeast strain on biogenic amines content in wines: relationship with the utilization of amino acids during fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* 52: 185-190.
- Yokotsuka, K., T. Aihara, Y. Umehara, and T. Kushida, 1975. Free amino acids and peptide in musts and wines from Japanese grapes. *J. Ferment. Technol.* 53: 631-635.