

## ブドウ酒の熟成中の成分変化

大塚 謙一、増田 博、古屋 一

A Study on the Changes in Chemical Constituents of Table Wines during Aging.

By Ken-ichi OTSUKA, Hiroshi MASUDA and Hajime FURUYA

A three-year study on the chemical constituents of seven table wines has here described.

1) Alcohol contents increased about two per cent in the barrel by reasons of using new barrels and low moisture contents of the cellar (Fig.1)

2) Volatile acids; it increased in the red wines, but a little changes in the white wines noted during barrel-storage(Fig.2)

3) Volatile esters; it increased continuously in both white and red wines during storage(Fig.3)

4) Volatile aldehydes; in white wines, it increased during barrel-storage, but it remains almost unaltered during bottle-storage. In red wines, it increased in the barrel and decreased after bottling(Fig.4). Aldehydes may be combined with the color substances.

## 緒 言

醸造酒の中でブドウ酒は特に多年の熟成期間が不可欠条件である。原則的には樽詰で数年、以後は壺詰で熟成を行ふものである。熟成の要因については、アルコールと水との会合、酒石の沈降、成分の酸化等が考えられ、人工的に熟成を促進する方法も報告されている。

然し酒質に対しては、未だ自然熟成には及ばないようである。元来自袋熟成では樽詰期間の長短は酒質にとって最も重要なものであるが、従来その期間の判定は殆んど啤酒のみによつて行つてゐる。そこで欧米の研究者は熟成度の科学的判定について追及し、成分の変化、酸化還元電位、酸素の消費量等を測定している。<sup>1-9)</sup>

然し未だ断定的な判定法は提出されていない。

著者らは初ず、わが国のブドウ酒について、熟成過程に於ける樽詰め、壺詰め中の成分変化の基礎的資料を得るため、3年にわたり主な一般成分を分析したのでその結果を報告する。

I. ブドウ品種：用いた品種は品質、収穫量、栽培の難易などの点から見て従来優良とされているものの中より、第1表に示す7種を選んだ。

第1表 供試ブドウ品種及び仕込量

Table 1. Grape varieties and Vinification Records

ブドウ品種 Grape	採取年月日 産地 Vintage	供試量 Amounts used	果 梗 Stemms	補 糖 Sugar added
CD Chasselas Doré	3, IX '52 Fujimi	228kg	10kg	219kg
K Koshyu	20, X '52 Katsunuma	245	12	21.2
RM Red Millenni- um	10, X '52 Shiozaki	194	5	15.6
MI Mills	29, IX '52 Shiozaki	187*	-	16.8
BA Muscat Bailey A	10, X '52 Shiozaki	166	3	18.4
M Merlot	20, IX '52 Ichimiya	225*	-	18.4
BQ Black Queen	25, IX '52 Zenkoji	225*	-	20.5

\* 果梗を除いた重量

第2表 果汁の分析結果

Table 2. Analyses of the Fresh Juices

果汁 Juice	比重 Sp. gr	エキス Ex.	還元糖 <sup>a)</sup> S.S	総酸 <sup>b)</sup> T.A.	揮発酸 <sup>c)</sup> V.A	エステル <sup>d)</sup> V.E
			grams per 100 ml			
RM	1.0729	17.1	16.24	0.616	0.010	trace
K	-	-	14.50	0.519	0.009	trace
CD	1.0587	14.3	12.37	0.638	0.019	trace
M	1.0602	14.9	13.76	0.660	0.022	trace
ML	1.0733	17.9	16.15	0.326	0.012	trace
BA	1.0671	15.9	14.85	0.428	0.009	trace
BQ	1.0660	15.8	14.34	0.853	0.031	trace

- a) Reducing sugars as glucose, b) Total acids as tartaric acid, c) Volatile acids as acetic acid, d) Volatile esters as ethyl acetate.

II. 仕込み：仕込過程は第1表に示した。

(1) 醸酵桶：1石量の立桶を用いた。桶はあらかじめ水を充し、換水後水洗して一晚硫黄燻蒸した。

(2) 酵母：赤酒にはCO No.2, 白酒にはCruess No.66を使用し、添加酵母量は5~6%で行った。

(3) 醸酵：ブドウ果、50~60貫を除梗、破碎後、赤酒は果皮と一諸に、白酒は搾汁のみを立桶に移し、全糖分28%まで白糖にて補糖後直ちに酵母を添加した。(糖分が24%なること及び亜硫酸添加を行う事が常法ではあるが、こゝでは試験の都合上糖分も高く、特に亜硫酸は添加しなかつた。)

赤酒には果皮蓋押えを施し、手入れは毎日行つた。主醸酵中室温は白酒は約15°C赤酒は19~25°Cで、品温は25°Cを越えない様に注意した。

(4) 樽貯蔵：醸酵終了後、赤酒は果皮を圧搾して除き、6斗容の樽に充たし、醸酵栓を附して10°C内外の貯蔵庫にて、後醸酵せしめた。樽はあらかじめ、水を充し数回換水後、10%アルコールを1ヶ月充し、水洗後硫黄燻蒸して用いた。材質はミズナラで新樽である。滓引は年に2回(春、秋)行つた。尚第1回滓引時に、ミルズ、マスカットベリー-A、メルローの3種は着色強化のため、マスカットベリー-Aリカント酒を5%添加した。後醸酵終了後は補填壘を附した。

(5) 燻貯蔵：樽貯蔵を約19ヶ月行つた後、醬油燻(2ℓ容)に分注し、コルク栓を押し込み、更に王冠を施し、横臥の状態で、10°C内外で貯蔵した(燻はあらかじめ水洗後、150°Cで30分殺菌し、コルクは亜硫酸処理をした)。

第3表 樽詰め及び燻詰め時期

Table 3. Date of the Cellar operations

wine	第1回滓引 1st Racking	Amounts of wine in a barrel	第2回滓引 2nd Racking	第3回滓引 3rd Racking	第4回滓引 4th (燻詰) Racking (Bottled)
CD	13, X'52	(127) <sup>ℓ</sup>	28, V'53	28, XI'53	25~29, I'54
K	11, XII'52	(120)	1, V'53	10, X'53	"
RM	30, X'52	(118)	"	28, XI'53	"
ML	14, X'52	(126)	6, V'53	12, XI'53	"
BA	30, X'52	(120)	"	28, XI'53	"
M	13, X'52	(128)	2, V'53	3, XII'53	"
BQ	15, X'52	(127)	6, V'53	12, XI'53	"

Ⅲ. 分析方法及び結果：

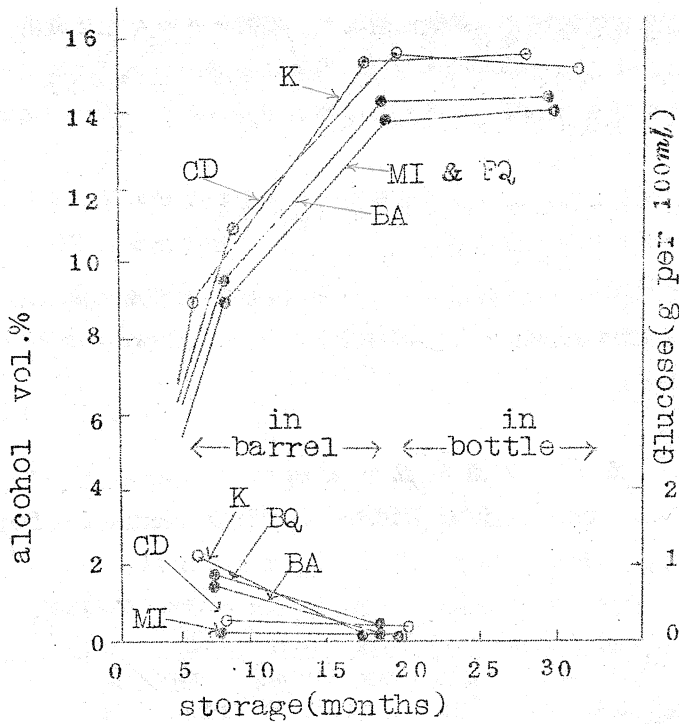
(1) ニキス：比重よりの間接算出法を用いた。30ヶ月後白酒は1.8~1.9g/100ml, 赤酒は1.9~2.2g/100mlを示し17ヶ月以後は殆んど変化はない。

(2) 糖分：試料を除蛋白して、逸見法により行い、ブドウ糖として算出した。白酒は0.13~0.15g/100ml, 赤酒は0.02~0.08g/100mlを示した。

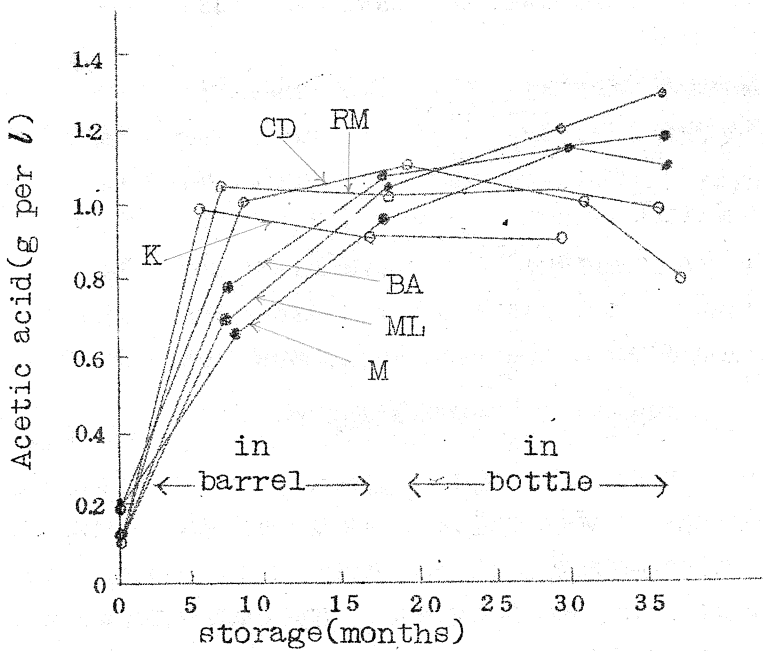
(3) 総酸：N/10苛性ソーダの中和量より、酒石酸として算出した。7~31ヶ月間に約0.1%近くの増加が認められた。0.5%内外の値を示したが、ミルズは低く、ブラック・クインは高い。

(4) アルコール：中和して蒸溜し、溜液の比重より算出した。一般に高い値で、14~16%を示した。この間樽詰め中に約2%以上増加している。(第1図)

(5) 揮発酸：水蒸気蒸溜液のN/10苛性ソーダ中和量より、醋酸として算出した。30ヶ月後白酒は0.092~0.104g/100ml, 赤酒は0.110~0.119g/100mlで赤酒は幾分高い値を示した。第2図に示す如く、貯蔵中白酒の変化は殆んどなく、赤酒は樽及び燻中で増加する。



第1図 アルコール含有量の増加と還元糖の減少を示す。  
Fig.1. Changes in Alcohol and Sugars.



第2図 揮発酸の増加を示す。  
Fig.2. Changes in Volatile acids as Acetic acid.

(6) 揮発酸エステル：蒸溜液の苛性ソーダ鹼化価より、醋酸エチルとして算出した。29ヶ月の結果では白酒は224~229 mg/l で幾分赤酒が高い。特にブラック・クインは高いエステル価を示した。エステルは樽及び燻詰めの際のいずれの条件下でも増加する。

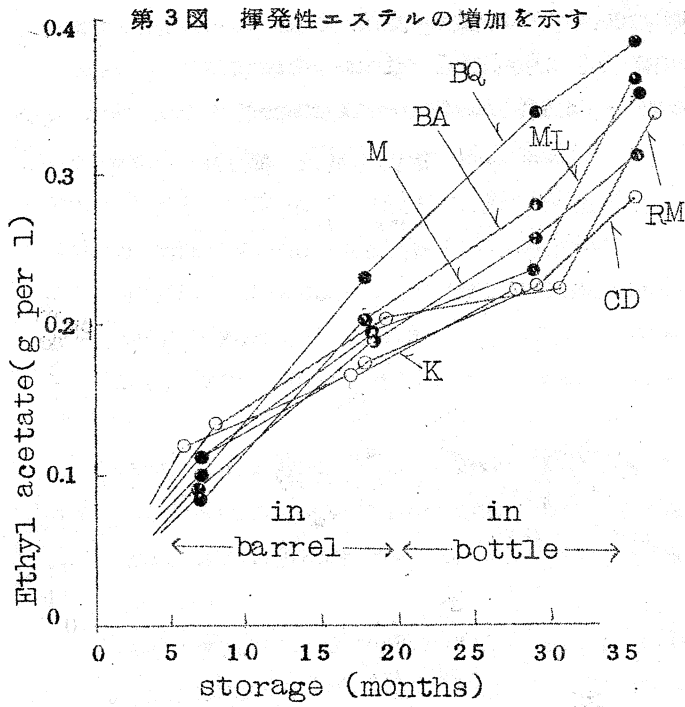
(7) アルデヒド：炭酸石灰を添加して水蒸気蒸溜を行つて溜液をヨードメトリーにより測定し、アセトアルデヒドとして算出した。<sup>10)11)</sup> 白酒ではレッド・ミレニウム及びジャスラー・ドレのアルデヒド量は多く、甲州種も29ヶ月後は多くなる。これに対し赤酒は燻詰め中25~54 mg/l 迄に増加を来たすが燻詰め中に4~11 mg/l に迄減少した。

第4表 白ブドウ酒の成分変化

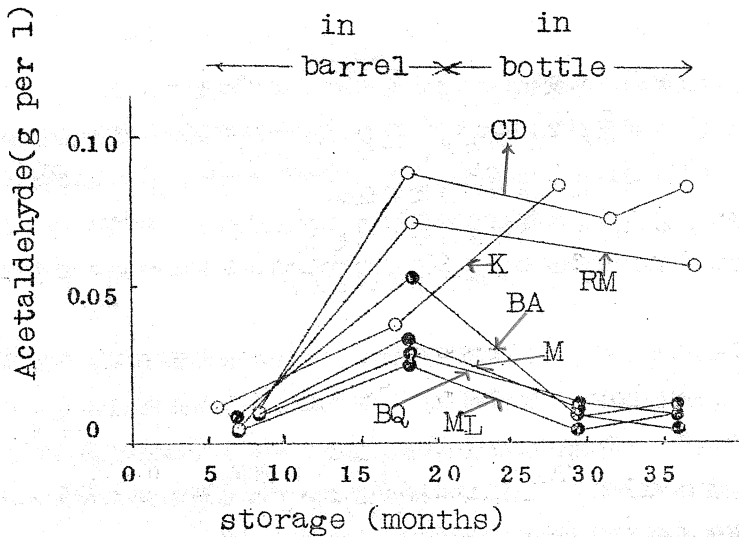
Table 4. Analyses of the White Wines during Barrel-(for 18 months) and Bottle-storages(for 29 months).

貯蔵期間(月)	比重	アルコール	エキス	還元糖	総酸	揮発酸	エステル	アルデヒド	
wines storage	sp.gr.	Ale.	Ex.	R.S	T.A	V.A	V.E	Ald. <sup>a)</sup>	
months		vol. %	grams	per	100ml	mg/l			
RM	7~8	0.9806	12.38	—	0.22	0.484	0.103	113	8
	17~19	0.9871	—	—	0.17	—	0.103	175	71
	28~30	0.9871	16.24	1.86	0.13	0.561	0.104	227	—
K	7~8	0.9946	10.89	3.13	1.05	0.494	0.094	121	10
	17~19	0.9882	15.36	1.91	0.13	—	0.093	168	39
	28~30	0.9877	15.51	1.81	0.13	0.559	0.092	224	84
CD	7~8	0.9923	12.97	3.23	0.28	0.479	0.102	133	9
	17~19	0.9879	15.46	1.86	0.18	—	0.109	202	88
	28~30	0.9887	15.20	1.86	0.15	0.548	0.099	229	71

a) Volatile aldehydes as acetaldehyde.



第4図 揮発性アルデヒド含有量の変化  
Fig. 4. Changes in volatile Aldehydes as Acetaldehyde.



第5表 赤ブドウ酒の成分変化

Table 5. Analyses of the Red Wines during Barrel-(for 18 months) and Battle-storages (for 29 months)

貯蔵期間(月)	比重	アルコール	エキス	還元糖	総酸	揮発酸	エステル	アルデヒド	
wines storage	sp.gr.	Alc.	Ex.	R.s	T.A	V.A	V.E	Ald.	
months		vol. %			grams per 100ml	mg / l			
M	7~8	0.9885	11.34	1.97	0.14	0.393	0.067	91	6
	17~19	0.9898	—	—	0.08	—	0.096	191	34
	28~30	0.9897	13.86	1.89	0.08	0.498	0.116	257	9
MI	7~8	0.9904	11.04	2.09	0.18	0.352	0.068	106	6
	17~19	0.9904	13.63	2.02	0.07	—	0.104	199	25
	28~30	0.9901	14.07	2.07	0.08	0.450	0.119	232	4
BA	7~8	0.9913	11.42	2.45	0.71	0.471	0.078	88	7
	17~19	0.9896	14.39	2.02	0.17	—	0.105	204	54
	28~30	0.9893	14.26	1.91	0.02	0.520	0.116	275	8
BQ	7~8	0.9933	11.04	2.84	0.79	0.543	0.093	100	5
	17~19	0.9909	13.72	2.17	0.20	—	0.120	236	27
	28~30	0.9908	14.10	2.25	0.08	0.635	0.119	341	11

IV. 考 察：以上の結果のうち変化の大きいものについて考えてみると、

(1) アルコールは仕込みの全糖が27~28%のため、一般に高い含量を示したわけであるが、使用した樽が新しかったのと、室内の湿度の低かつたために樽詰め中に水分の蒸発があつて、アルコールが約2%濃縮されたと思える。総酸についても、貯蔵中幾分の減少があるのであるが、こゝでは増加しているのはやはり水分の蒸発の結果であらう。

(2) 揮発酸は白酒の増加は速く、赤酒は貯蔵中漸増稍一定の値を示すに至り樽詰め中は余り変化はない。SEILER<sup>4)</sup>は壱貯蔵中の成分変化のうち揮発酸は殆んど変わらないと報告している。ブドウ酒中の許容揮発酸量はアメリカでは赤酒が0.120%、白酒は0.110%とされており<sup>12)</sup>、こゝに得た酒はいずれも高すぎるくらいがあるが、兩酒の際に特に揮発酸が多過ぎるとは感じられなかった。



揮発酸量が樽貯蔵熟成の一部とすれば、白酒の熟成は速く赤酒は緩慢であることが裏書される。

(3) 揮発エステルは従来熟成中に増加するものとして注目されている。<sup>1)5)6)</sup> われわれの結果も同様であつて、樽詰め、壺詰め、の両条件下でいずれも増加する。NELSON & WHEELER<sup>6)</sup>の2ヶ年の結果では6種について26→48, 23→48, 15→11, 10→9, 7→20, 9→26, (mg/100ml)の変化を示し、別に密閉容器中では明らかにエステルの増加したことを示した。ブドウ酒のエステル形成は酸素の有無に拘らず行はれるのであつて、熟成の一特性と考えられ、多年の貯蔵が必要な所以である。

尤も分析値として醋酸エチルとして算出しているが、揮発エステル中に所謂 flavor の存在する事は当然である。

(4) アルデヒドは白酒の量は NELSON & WHEELER<sup>6)</sup>の分析値即ち貯蔵中 5mg/l 以下に比較すると著しく多い。たゞ彼らの試料の中で Ives wine が異常に多く 90mg/l 迄増加している結果を出して、これは輸送中に熱せられたためだろうと想像している。われわれの得た酒が各れも高いアルデヒド量を示した原因は不明であるが、亜硫酸を使用しなかつた事が最大原因であろう。赤酒も同様の理由から、樽詰め中の量は多い。然しこれは壺詰め中に著しく減少する。この事は白酒と赤酒との性質の違いを示すものとして注目される。別に1953年仕込みの マスカットベリー-A (赤酒)の壺詰め時にアセトアルデヒドを添加して減少量を追及すると、約5ヶ月後に著減することが解る。(第5図)。

第5図 壺詰め後アセトアルデヒドの減少を示す

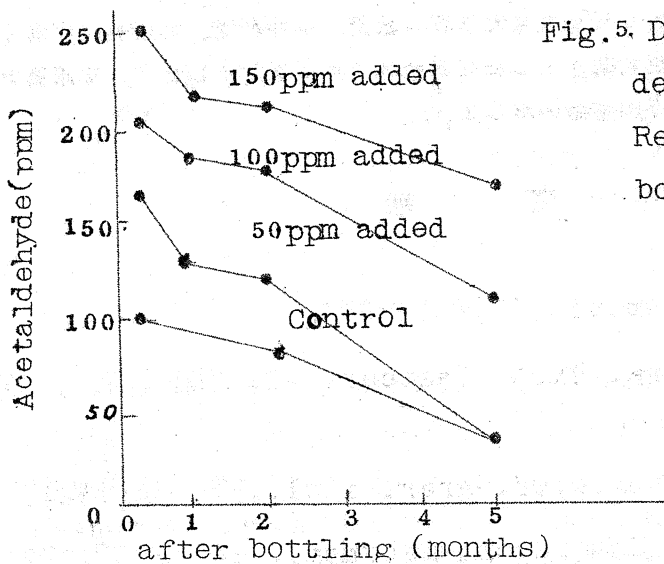


Fig. 5. Decrease in Acetaldehyde added to the Red Wine (BA) in a bottle.

しかもアルデヒド添加区は燗壁への色素の附着は著しかつた。  
TRILLAT<sup>2)</sup>は嫌気下でアルデヒドが色素と結合体を形成すると考えており、  
JOSLYN<sup>13)</sup>らは添加アルデヒドが酸素の非存在下で減少し、亜硫酸存在下ではその  
減少が遅れることを示している。

我々の得た結果も同様であつて、燗詰め赤酒のアルデヒドは色素と結合して減少す  
るものと考えられる。

第5図の減少傾向はJOSLYNの結果ではclaretは短時日に急減し、Carignaneは数ヶ月を要しており、著者らの用いたアスカットベリー-Aは後者の傾向に類以している。

### 総 括

ブドウ酒の熟成について基礎的資料を得るため、1952年山梨県産ブドウ、7品種を用いて、6斗単位の醸造を行い、樽詰め及び燗詰め3ヶ年にわたる貯蔵中、一般成分の分析を行つた。認められた主な成分変化は以下の如し。

- (1) アルコール：庫の低湿度のため、樽詰め中、約2%近い増加があつた。
- (2) 揮発酸：白酒では貯蔵中殆んど変化しないが、赤酒では樽詰め中に幾分増加する。
- (3) 揮発エステル：白酒、赤酒共樽詰め中に増加し、更に燗詰め中も増加が継続する。
- (4) アルデヒド：白酒は樽詰め中に増加し、燗詰め中も残存する。然し赤酒は樽詰め中は同様に増加するが燗詰め後（恐らく数ヶ月後）、アルデヒドは著減する。

終りに臨み、御指導戴きました東京大学坂口教授、朝井教授、六所所長に厚く感謝いたします。又種々御便宜戴きました横塚助教授に感謝いたします。又原稿を御校閲下さいました小原教授に感謝いたします。

### 文 献

- 1) Rocques, X.: Rev. vit, 12, 95 (1899)
- 2) Trillat, A.: Ann. inst. Pasteur, 22, 704, 753, 876 (1908)
- 3) Bottini, E.: Staz. sper. agrar. ital., 57, 56 (1924)
- 4) Seiler, F.: Z. Untersuch. Lebensm., 64, 283 (1932)

- 5) Joslyn, M.A.: Food Industry, 8, 445, 449(1936)
- 6) Nelson, E.K., and D.H. Wheeler: Ind. Eng. Chem., 31, 1279(1939)
- 7) Geloso, T.: Ann. brasserie dist., 29, 177, 193, 257, 273(1931)
- 8) Joslyn, M.A.: Ind. Eng. Chem., 41, 587(1949)
- 9) Ribereau-Gayon, J.: "L'étud des oxidations et reductions dans les vins", Bordeaux(1933)
- 10) 山田正一: 醸造分析法,
- 11) Joslyn, M.A., and C.L. Comar: Ind. Eng. Chem., 10, 304(1938)
- 12) Cruess, W.V.; Principles and Practice of wine Making, New York, 77 p(1947)
- 13) Joslyn, M.A., and C.L. Comar: Ind. Eng. Chem., 33, 919(1941)