

## ブドウ及びブドウ酒の有機酸に関する研究

## 〔第2報〕 ブドウ酒の有機酸組成について

櫛 田 忠 衛

## Studies on the Organic Acids in Japanese Grapes and Wines.

## Part 2. On the Organic Acid Contents of the Wines.

By Tadae KUSHIDA

Silica gel extraction procedure was described for determining the organic acids in Japanese grapes and wines.

In this report, an investigation was made on the contents of free tartaric, total tartaric, citric, malic, lactic, and succinic acid in 18 kinds of the table wine, and discussed about the changes of these non-volatile acids during fermentation period and aging. The author also pointed out the difference of the constituents of these acids between Japanese wines and foreign one.

## 緒 言

ブドウ酒中の有機酸は原料ブドウ、酵母の酒精発酵及び細菌の作用等に基因して組成に変化を生ずる。

ブドウには主として酒石酸とリンゴ酸があり、少量のクエン酸を含有する。其他、蔞酸<sup>1)</sup>、フマル酸<sup>1)</sup>、グリオキシル酸<sup>2)</sup>、腐敗果にはグルキユロン酸<sup>3)</sup>、グルコン酸<sup>3)16)</sup>、ガラクチユロン酸<sup>16)</sup>、等の存在が報告されている。リンゴ酸は未熟果では滴定酸度の50%に達するが成熟すると急激に減少し10~40%となる<sup>7)</sup>。酒石酸も果実が成熟するに従つて減少するがリンゴ酸程著しくはない。FLANZY<sup>4)</sup>は29°C以上の気温でリンゴ酸が速やかに酸化され、酒石酸も可成り酸化されるが酸性酒石酸は酸化されにくいことを報告した。然し BOBADILLA 等<sup>14)</sup>はスペインのブドウを天日乾燥する時、酒石酸がわずかに増加することを認めている。

ブドウ酒発酵及び貯蔵中にリンゴ酸、酒石酸が減少する一方で新たに蟻酸、醋酸、乳酸、コハク酸等が生成される。その他副産物として *dl*-Citramalic acid,  $\alpha$ -Hydroxybutyric acid, Isocitric acid, Oxoglutaric acid, Glutaric acid 等の生成が予想されている<sup>5)</sup>、また細菌の作用によつて醋酸、酪酸、乳酸等が可成り多量に生成される場合がある。クエン酸は果実の常成分と考えられるが発酵によつて少量増加する(果実糖分 166g/l から 1~2 mg/l のクエン酸を生ずる)<sup>8)</sup>、然し一般に赤ブドウ酒や古酒には少く、ブドウ酒中最高 0.04% である<sup>8)</sup>、リンゴ酸は発酵中に RIBEYEAU-GAYON らによれば 10~30%、PEYNAUD<sup>9)</sup>によれば 9.9~14.5% 消失するが、それ以上の減少はマロラクチック酸酵によつて分解されるものである。コハク酸は 100g の糖分が発酵すると約 0.47g 生成<sup>10)</sup>されるから一般にブド

ウ酒の酒精度数の約1%存在するとみてよい。乳酸は酒精醱酵により糖分から少量(5~7 meq/l)<sup>8)</sup>作られるが多くは細菌の作用によつて糖やリンゴ酸から生成され、赤酒には乳酸を多量に含むものがある。酒石酸は醱酵及び貯蔵中に酸性塩として多量に沈澱し、その含量が著しく減少するものである。なおブドウ酒貯蔵中に鉄イオンが触媒となつて酒石酸が一部酸化される機構についての研究<sup>5)6)17)</sup>がある。

著者はまずブドウ及びブドウ酒中の有機酸をシリカゲルの液体クロマトグラフ法によつて定量し、前報<sup>18)</sup>において各種ブドウ果中の主要な不揮酸について若干の考察を行つた、本報では実験方法を検討しブドウ酒中の有機酸を分析した結果を報告する。

### 供 試 ブ ド ウ 酒

当研究所で1950年以来試醸し、貯蔵中のもの18種と、比較のため市販のフランス産ブドウ酒3種を用いた。

第1表 供試生ブドウ酒 Table 1. The Wines used.

| 原料その他<br>Grape |                              | 符 号<br>Wine | 仕込年度<br>Vintage | 酒 精<br>Alc | エキ ス<br>Ex    | 総 酸d)<br>T.A. | pH         |      |
|----------------|------------------------------|-------------|-----------------|------------|---------------|---------------|------------|------|
| 白              | 甲 州<br>Koshu                 | {           | K-1             | 1955       | vol%<br>13.60 | %<br>3.72     | g/l<br>6.8 | 3.22 |
|                |                              |             | K-2             | 1954       | 14.31         | 2.41          | 8.4        | 3.12 |
|                |                              |             | K-2'c)          | 1954       | 14.20         | 2.46          | 7.9        | 3.20 |
|                |                              |             | K-3             | 1953       | 14.20         | 2.30          | 6.7        | 3.20 |
|                |                              |             | K-4             | 1952       | 15.44         | 1.75          | 6.4        | 3.38 |
|                |                              |             | K-5             | 1951       | 13.40         | 1.50          | 5.7        | 3.50 |
|                | レッドミレニウム<br>Red Millenium    | {           | RM-1            | 1955       | 13.75         | 3.20          | 5.7        | 3.25 |
|                |                              |             | RM-2            | 1954       | 14.20         | 2.50          | 8.2        | 3.10 |
|                |                              |             | RM-4            | 1952       | 16.24         | 1.86          | 5.4        | 3.38 |
|                | Pouillya)<br>Gravesu)        | {           | F-1             | —          | 12.40         | 3.25          | 6.1        | 3.31 |
|                |                              |             | F-2             | —          | 12.60         | 3.12          | 6.8        | 3.47 |
| 赤              | マスカットベリーA<br>Muscat Bailey A | {           | BA-1            | 1955       | 13.24         | 2.64          | 8.5        | 3.54 |
|                |                              |             | BA-3            | 1953       | 12.69         | 2.40          | 6.1        | 3.63 |
|                |                              |             | BA-4            | 1952       | 14.37         | 1.84          | 5.2        | 3.63 |
|                |                              |             | BA-6            | 1950       | 13.63         | 2.28          | 5.6        | 3.78 |
|                | ブラツククイーン<br>Black Queen      | {           | BQ-2            | 1954       | 14.10         | 2.30          | 10.5       | 3.18 |
|                |                              |             | BQ-4            | 1952       | 14.10         | 2.25          | 6.1        | 3.54 |
|                | ミ ル ズ<br>Mills               | {           | MI-1            | 1955       | 13.85         | 2.40          | 6.2        | 3.59 |
|                |                              |             | MI-2            | 1954       | 13.80         | 2.40          | 6.6        | 3.63 |
|                |                              |             | MI-3            | 1953       | 12.88         | 2.35          | 5.2        | 3.74 |
|                | Beaujolaisb)                 | F-3         | —               | 12.25      | 3.00          | 5.9           | 3.80       |      |

a) Bouceard Aire, b) J.J. Mortier, c) SO<sub>2</sub> 添加せず not sulfited,

d) Total acids as tartaric acid

### 実験方法及び結果

#### 1. 有機酸分析方法

前報の如く、内径10mmのガラス管にシリカゲル4gをつめたものに試料を加え、これに1~50%の

ブタノール・クロロホルムを順次流して流液を分取しアルカリで滴定する方法であるが、前報で記述しなかつた所を次に述べる。

シリカゲルの調製：市販のシリカゲルを苛性ソーダに溶解し、無色透明液に塩酸を加えて再結し<sup>1)</sup>、よく水洗いした後、110°C で乾燥し、100~200 メツシュのものを用いる。4 g のシリカゲルに加える 2 ml の水の代りに同量の 0.5N 硫酸<sup>11)</sup> を用いる際は流出酸のピークが鋭敏にあらわれる特長があるが、50% n-ブタノール・クロロホルムで硫酸が流出するので、35% 溶媒を余分に用いてクエン酸以下の酸を流出させる。

試料の調製：果汁またはブドウ酒中の有機酸をなるべく純粹に集めるのに溶媒による抽出法の外に、次の如くイオン交換樹脂を用いる方法を実施した。果汁またはブドウ酒 5~10 ml を N-苛性ソーダで活性にした Amberite I R A-400 (内径 5 mm のガラス管に樹脂 5 m' をつめたもの) に通し、酸分を完全に吸着せしめ、約 50 ml の水で洗滌した後、N-苛性ソーダ 10 ml を通して酸をソーダ塩として溶出させる。次に流出液は N-塩酸約 40 ml で活性にした Amberite I R-129 (内径 8 mm のガラス管に樹脂 10 ml をつめたもの) に通し、更に水で酸の流出が認められなくなるまで洗い (約 50 l を要す) 流出液を苛性ソーダで滴定する。

混酸液を濃縮した後、前報の如く硫酸にて有機酸を遊離し、少量のシリカゲルに吸収させてコラム上に注入する。この際、濃縮液を経 9 mm、厚さ 2 mm の paper tablet<sup>11)</sup> に吸収させてコラム上にのせた後、所要量の硫酸を滴下してもよい。

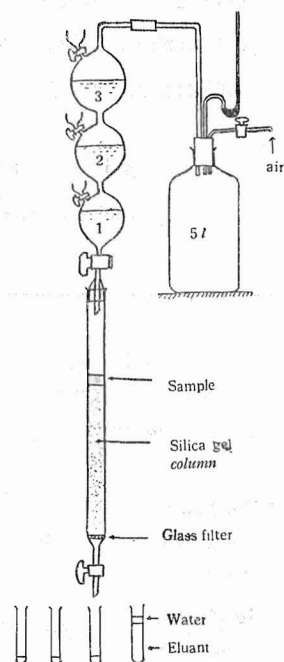
装置：コラムに順次展開剤を添加する手を省くため、連球式容器をガラス管の上部に接続して、各球部に下より順次第 1、第 2、第 3 (第 1 図) の濃度の異つた展開剤を混合しない様に静かに入れ、加圧流出せしめる。展開剤がガラス管に移動したら第 4、第 5、第 6 の液を前と同様各球部に加えて展開を行った。

## 2. 標準コラムを用いた既知酸の分離と定量

ブドウ酒に比較的多く含まれている醋酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸及び酒石酸の混液について、前記方法で展開した時のクロマトグラフの状態を第 2—1 図に示した。本法では乳酸とコハク酸はそれぞれのピークを現すけれども大部分相重り合つて分別困難である。各酸の回収率は 96~100% (第 2 表) である。

## 3. ブドウ酒中の有機酸の分離と同定

ブドウ酒から抽出した混合酸を本法によつて展開すると、ブドウ酒の種類によつてピークの高さは違ふけれども、一般に数および位置は大体一致する。第 2—2 図および第 2—3 図は甲州種ブドウ果汁およびその新酒の酸のクロマトグラフの状態を示したものである。これらを既知酸のクロマトグラフ (第 2—1 図) と比較すれば、ピーク L、



第1図実験装置 Fig. 1. Apparatus

第2表 既知酸の分離定量結果

Table 2. Determination of the Peak Effluent Volumes (P E V) and Reliability of the Method for the Recovery of Various Acids.

| 酸 Acid            | フラクション数<br>No. of Fraction | PEV | 使用量<br>Amount added | 分析値<br>Amount found | 回収率<br>Percent Recovery |
|-------------------|----------------------------|-----|---------------------|---------------------|-------------------------|
|                   |                            | ml  | μeq                 | μeq                 |                         |
| 醋酸 Acetic (A)     | 9—10                       | 57  | 24.5                | 24.3                | 99.2                    |
| 乳酸 Lactic (L)     | 27                         | 168 | 59.9                | 74.8                | 97.5                    |
| コハク酸 Succinic (S) | 31                         | 186 | 18.0                |                     |                         |
| リンゴ酸 Malic (M)    | 56                         | 336 | 80.8                | 77.5                | 96.0                    |
| クエン酸 Citric (C)   | 66                         | 396 | 27.7                | 27.7                | 100.0                   |
| 酒石酸 Tartaric (T)  | 78                         | 468 | 42.0                | 40.6                | 96.7                    |

S, M, C, および T はそれぞれ乳酸, コハク酸, リンゴ酸, クエン酸および酒石酸をあらわすことはほぼ確実であるが, 近接する別の酸が同一ピーク中に入つて来ることもあり得るので, 各ピークの部分を集めて, 溶媒を変えてペーパークロマトグラフィを行い確めた。即ちまず滴定に用いた各酸のソーダ塩溶液を別々に陽イオン交換樹脂に通して遊離酸とした後, 40°C 以下で濃縮し, 濃縮液について既知酸と平行にペーパークロマトグラフィ(上昇法)を行つたが, 各既知酸に相当する試料中の酸は既知酸と同一の Rf を示す斑点のみを現わし, 其他の酸の存在を認めることは出来なかつた(第3表)

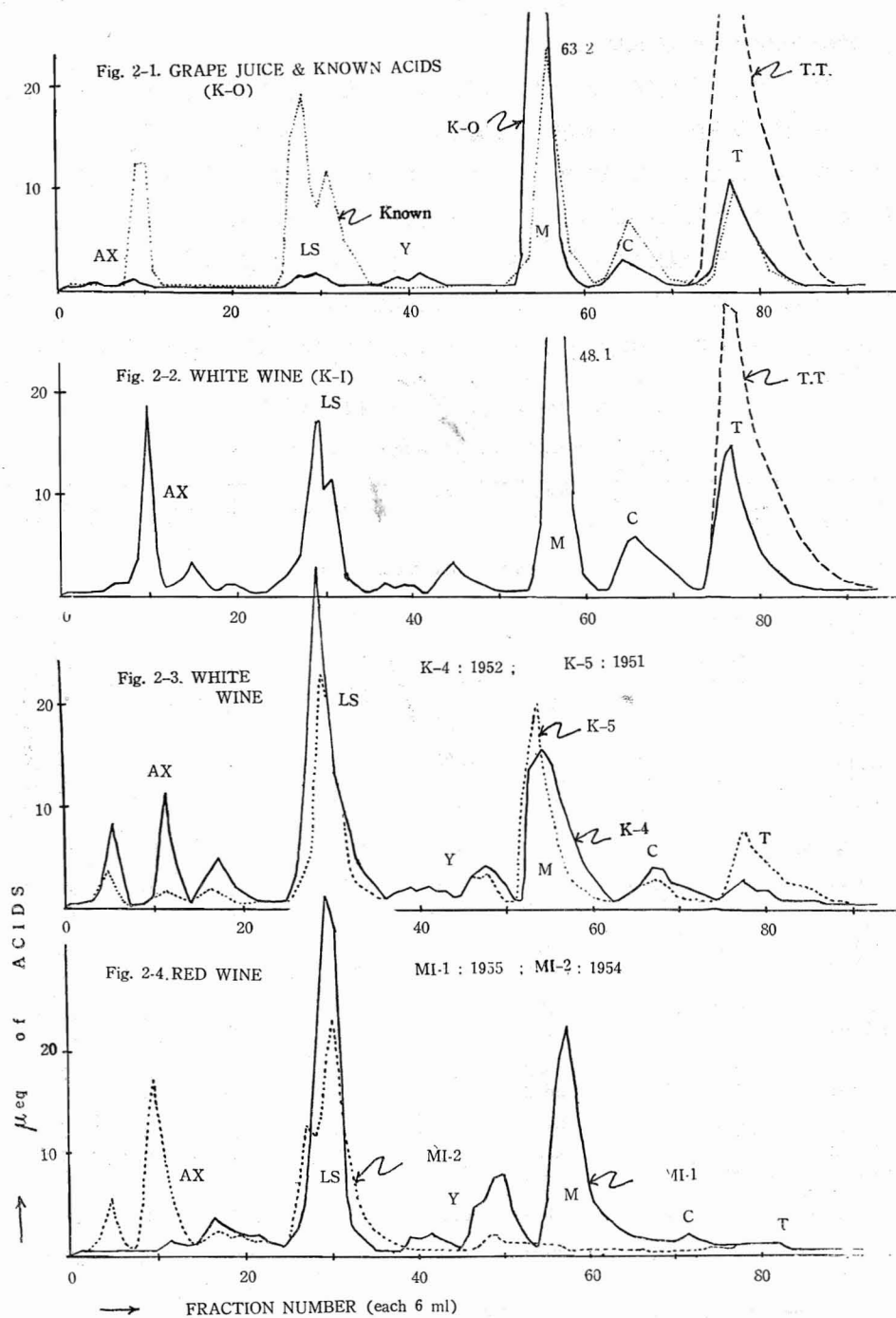
なお未知酸として醋酸の前後に2~3種, コハク酸とリンゴ酸の中間に2~3種の酸の流出を認めたが詳細は後報にゆずる。

第3表 ブドウ酒より分離した各酸のペーパークロマトグラフィ

Table 3. Separation of Acids Using Some Three Component Solvents.

(In parentheses are given Rf values)

| 溶媒組成 (容)<br>Mixture prepared<br>(in vols) |     | 斑点上昇距離 (cm) カツコ内は Rf<br>Movement of the centre of the acid spots from the starting point |                |               |                |                  |
|-------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------|------------------|
|                                           |     | Succinic<br>acid                                                                         | Lactic<br>acid | Malic<br>acid | Citric<br>acid | Tartaric<br>acid |
| Ethylether                                | 15  | 14.6<br>(0.75)                                                                           | 12.7<br>(0.65) | 6.6<br>(0.34) | 4.5<br>(0.23)  | 3.1<br>(0.16)    |
| Acetic acid                               | 3   |                                                                                          |                |               |                |                  |
| Water                                     | 1   |                                                                                          |                |               |                |                  |
| 3g Phenol :                               | 100 | 12.7<br>(0.66)                                                                           | 1.37<br>(0.72) | 8.1<br>(0.42) | 5.0<br>(0.26)  | 3.6<br>(0.19)    |
| 1 ml Water                                |     |                                                                                          |                |               |                |                  |
| 90% Formic Acid                           | 1   |                                                                                          |                |               |                |                  |



第2図 混酸のクロマトグラフ

Fig. 2. Silica Gel Partition chromatograms

## 考 察

## 1. 各種ブドウ酒の有機酸組成について

第4表は供試品の有機酸分析結果を示し、第5表は滴定酸度に対する各酸の当量百分率を計算したものである、但し酸性酒石酸は全酒石酸から遊離酒石酸を差引いた半分として計算した。

1) 乳酸とコハク酸: 両者を分離定量していないが総量が、白酒に比べて赤酒に著しく多いのは1~2年以上貯蔵されたものがいわゆるマロラクチック酸酵を起して乳酸が増加しているためと考えられる、これはリンゴ酸が極度に減少していることから明らかである。白酒の場合は古くなつたものでもリンゴ酸が多量に残存しているのでマロラクチック酸酵は殆んど進んでいないと思われる。文献<sup>13)</sup>によれば多くの外国産ブドウ酒のコハク酸含量は白酒で平均  $1.04g = 17.6 meq/l$ , 赤酒で  $0.64g =$

第4表 供試ブドウ酒中の有機酸含有量

Table 4. The Organic Acid Contents of the Wines.

| ブドウ酒<br>Wine | 総 酸<br>total | A + X <sup>a)</sup> | 乳酸+<br>コハク酸<br>L. + S. | Y <sup>b)</sup> | リンゴ酸<br>M. | クエン酸<br>C. | 遊離酒石酸<br>Free T. | 全酒石酸<br>total T. |
|--------------|--------------|---------------------|------------------------|-----------------|------------|------------|------------------|------------------|
|              |              |                     | mg                     | equivalents     | per        | l          |                  |                  |
| K-1          | 91.4         | 11.1                | 16.1                   | 4.6             | 21.7       | 4.9        | 13.8             | 46.8             |
| K-2          | 112.6        | 8.7                 | 22.5                   | 9.9             | 27.6       | 4.8        | 19.4             | 49.8             |
| K-2'         | 105.0        | 8.8                 | 26.9                   | 9.7             | 24.8       | 5.2        | 11.5             | 40.9             |
| K-3          | 89.6         | 8.8                 | 16.1                   | 5.7             | 24.1       | 4.8        | 12.6             | 34.5             |
| K-4          | 85.8         | 15.6                | 23.4                   | 6.0             | 18.0       | 5.1        | 2.7              | 26.7             |
| K-5          | 76.4         | 8.6                 | 17.0                   | 4.5             | 14.4       | 3.3        | 9.2              | 31.6             |
| RM-1         | 75.6         | —                   | 15.5                   | 6.1             | 23.6       | 3.7        | 1.4              | 34.6             |
| RM-2         | 109.4        | 22.8                | 14.8                   | 6.1             | 23.0       | 3.3        | 21.9             | 41.6             |
| RM-4         | 72.0         | 19.3                | 14.5                   | 5.8             | 10.9       | 3.8        | 3.4              | 27.0             |
| (Average)    | 90.0         | 12.9                | 17.9                   | 6.3             | 20.7       | 4.1        | 11.0             | 37.1             |
| F-1          | 82.0         | 15.8                | 21.4                   | 4.3             | 12.9       | 5.5        | 6.4              | 28.8             |
| F-2          | 91.2         | 18.5                | 24.6                   | 4.0             | 23.5       | 4.2        | 3.6              | 24.5             |
| BA-1         | 113.8        | 11.8                | 24.0                   | 7.3             | 29.0       | 3.9        | 2.0              | 43.1             |
| BA-3         | 81.0         | 19.0                | 37.6                   | 4.1             | 0.0        | 0.8        | 1.1              | 22.9             |
| BA-4         | 69.2         | 16.2                | 30.9                   | 2.2             | 1.8        | 0.9        | 1.2              | 23.6             |
| BA-6         | 74.4         | 13.6                | 41.9                   | 5.9             | 0.8        | 1.8        | 0.6              | 15.7             |
| BQ-2         | 139.6        | 18.5                | 33.7                   | 10.3            | 49.0       | 7.1        | 2.2              | 26.4             |
| BQ-4         | 81.0         | 26.5                | 36.2                   | 3.1             | 1.7        | 0.9        | 0.9              | 19.6             |
| MI-1         | 83.4         | 13.9                | 24.0                   | 8.7             | 19.5       | 2.5        | 3.8              | 24.9             |
| MI-2         | 88.0         | 46.5                | 22.8                   | 3.3             | 0.9        | 0.7        | 0.0              | 24.6             |
| MI-3         | 69.6         | 20.7                | 33.4                   | 1.8             | 1.2        | 0.0        | 1.4              | 21.0             |
| (Average)    | 89.0         | 20.7                | 31.6                   | 5.2             | 11.5       | 2.1        | 1.5              | 24.8             |
| F-3          | 78.2         | 20.0                | 36.9                   | 3.9             | 0.0        | 0.8        | 0.7              | 25.4             |

a) 乳酸以前に流出する酸で醋酸が主成分である。

Acetic acid and other effluent acids before lactic acid.

b) コハク酸とクエン酸の中間に流出する未知酸。

Unknown acids between succinic and malic acid.



10.8meq/l であるから、供試品の白ブドウ酒は K-2' と K-4 を除き、一般に乳酸量少く、大部分コハク酸であろう。K-2' と K-4 は乳酸菌によつて糖分から乳酸がつくられていると思う。

また新酒の酸量を比べると矢張り白酒より赤酒に多く幾分マロラクチック酸の傾向が見られるが、これは既にこの酸酵が開始されたものか、果皮の単なる酵素作用によるものであるかは研究を要する。

2) リンゴ酸:原料ブドウにより、また赤酒の場合は特に貯蔵期間によつて著しく変動する(第4表)、甲州種ブドウ酒(白)の場合は相当長く貯蔵してもリンゴ酸は残存し(第2—3図)、ミルズのブドウ酒(赤)の場合は新酒(MI-1)には多量にリンゴ酸が存在するが古酒(MI-2)には殆んど存在しない(第2—4図)、他のブドウ酒の場合も大体これと同様である。

3) クエン酸:貯蔵中の変化はリンゴ酸が著しく減少した場合に限り、減少することが認められる(第4表)

4) 酒石酸:酸性酒石酸は当量百分率で白酒(9種)の場合平均15.3%, 赤酒(9種)で13.2%である(第5表)。貯蔵中における酒石酸の変動については更に研究を要する。

第5表 総酸に対する各酸の当量百分率

Table 5. Percentages of the Acids to Total Acidity.

| ブドウ酒<br>Wine | A + X | 乳酸+<br>コハク酸<br>L. + S. | Y    | リンゴ酸<br>M. | クエン酸<br>C. | 遊離酒石酸<br>Free T. | 酸性酒石<br>酸*)<br>Acid T. | 計<br>Sum found |
|--------------|-------|------------------------|------|------------|------------|------------------|------------------------|----------------|
| K-1          | 12.1  | 17.6                   | 5.0  | 23.8       | 5.4        | 15.1             | 18.1                   | 97.1           |
| K-2          | 7.7   | 20.0                   | 8.8  | 24.6       | 4.3        | 17.2             | 13.5                   | 96.1           |
| K-2'         | 8.3   | 26.0                   | 9.2  | 24.0       | 5.0        | 11.0             | 14.0                   | 97.5           |
| K-3          | 9.8   | 18.0                   | 6.4  | 26.9       | 5.4        | 14.1             | 17.8                   | 98.4           |
| K-4          | 18.2  | 27.0                   | 7.0  | 20.7       | 6.0        | 3.1              | 14.0                   | 96.0           |
| K-5          | 11.3  | 22.3                   | 5.9  | 18.0       | 4.3        | 12.0             | 14.7                   | 89.3           |
| RM-1         | —     | 20.5                   | 8.1  | 31.2       | 4.9        | 1.9              | 22.0                   | —              |
| RM-2         | 20.8  | 13.5                   | 5.6  | 21.0       | 3.0        | 20.0             | 9.0                    | 92.9           |
| RM-4         | 26.8  | 20.2                   | 8.1  | 15.2       | 5.3        | 4.7              | 16.4                   | 96.7           |
| Average      | 14.5  | 20.0                   | 6.9  | 22.9       | 4.6        | 11.6             | 15.3                   | —              |
| F-1          | 19.3  | 26.1                   | 5.3  | 15.7       | 6.7        | 7.8              | 13.7                   | 96.4           |
| F-2          | 20.3  | 27.0                   | 4.4  | 25.8       | 4.6        | 3.9              | 11.5                   | 97.5           |
| BA-1         | 10.4  | 21.1                   | 6.4  | 25.5       | 3.4        | 1.8              | 18.0                   | 86.6           |
| BA-3         | 23.5  | 46.4                   | 5.1  | 0.0        | 0.9        | 1.4              | 13.4                   | 89.9           |
| BA-4         | 23.4  | 44.8                   | 3.2  | 2.6        | 1.3        | 1.7              | 16.2                   | 93.2           |
| BA-6         | 18.3  | 56.3                   | 7.9  | 1.1        | 2.4        | 0.8              | 10.1                   | 96.9           |
| BQ-2         | 13.3  | 24.2                   | 7.2  | 35.1       | 5.1        | 1.6              | 8.7                    | 95.2           |
| BQ-4         | 32.7  | 44.7                   | 3.8  | 2.1        | 1.1        | 1.1              | 11.5                   | 87.0           |
| MI-1         | 16.7  | 28.8                   | 10.0 | 23.4       | 3.0        | 4.6              | 12.6                   | 99.1           |
| MI-2         | 52.8  | 25.9                   | 3.8  | 1.0        | 0.8        | 0.0              | 14.0                   | 98.3           |
| MI-3         | 29.8  | 48.0                   | 2.6  | 1.7        | 0.0        | 2.0              | 14.1                   | 98.2           |
| Average      | 25.4  | 35.6                   | 5.5  | 10.3       | 2.0        | 1.7              | 13.2                   | —              |
| F-3          | 25.6  | 47.2                   | 5.0  | 0.0        | 1.0        | 0.9              | 15.8                   | 95.5           |

\* Acid-tartrate=1/2 (Total T.-Free T.)

## 2. ブドウ酒の酸含量と pH について

ブドウ酒の酸量は原料ブドウ品種や年度によつて可成り変動がある。しかし pH は貯蔵期間が長いもの程一般に高いことが第1表より認められる。且つ4～5年貯蔵された白酒においてはフランス産白ブドウ酒の pH 3.47 附近まで上昇し、赤酒においては、同じく pH 3.80 附近まで上昇することがわかる。

ブドウ酒の酸味は総酸量によつてではなく pH によつて左右されるものであるが、TANNER<sup>15)</sup> の報告に従つて供試ブドウ酒の pH より酸味を想像すると、本邦白ブドウ酒の新酒は“酸味が強く”，4～5年の貯蔵酒は“若いブドウ酒としては酸味の少い”，ものであり、赤ブドウ酒の新酒は“酸味の少い，または中程度の酸味を有し”，4～5年の貯蔵酒は“熟成ブドウ酒として酸味の調和のとれた”ものと云える。

なお、各有機酸含量が pH の変化に及ぼす影響については今後の研究に待たねばならない。

## 3. 外国産ブドウ酒と本邦産ブドウ酒の酸含量の比較

第3表で明らかであるが、よく熟成された本邦産ブドウ酒の酸含量はフランス製品と比較して殆んど差異を認めない、しかし分析結果の平均値を比較すると、pH が低く、醋酸、乳酸等が少く、酒石酸特に遊離酒石酸が多い、リンゴ酸とクエン酸は白酒では大差ないが赤酒では多い、白酒でリンゴ酸量に差異がないのに、乳酸が少いのは供試品の原料ブドウが一般にリンゴ酸含量が少いためではなからうか。

本実験結果と多くの外国産ブドウ酒の酸含量<sup>13)</sup> の範囲及び平均値を比較しても、一般に本邦産ブドウ酒は酒石酸、リンゴ酸、クエン酸共に多く（白酒の場合は例外でリンゴ酸含量が少い）、揮発酸、乳酸等は少い。このことは原料ブドウが完熟していないことと、ブドウ酒の熟成が充分行なわれていないことを意味するものと考えられる。

## 要 旨

シリカゲルの液体クロマトグラフ法を応用してブドウ酒の有機酸（揮発酸を除く）を定量し、主なる不揮発酸について若干の考察を行つた。

ブドウ酒中の有機酸はブドウ品種、年度、貯蔵期間等によつて著しい差異を生ずる1～2年以上貯蔵された赤酒においては、リンゴ酸が消失し、乳酸区分が増加しているが、白酒においては4～5年貯蔵されたものでもリンゴ酸が可成り残っている。即ち本邦産ブドウ酒でも赤酒ではいわゆるマロラクチック酸酵が起り易いが、白酒では殆んどそのような微生物による減酸作用が起つていないことが認められた。

供試ブドウ酒中の各有機酸含量を外国産ブドウ酒と比較検討して、一般にリンゴ酸、酒石酸、特に白酒の場合遊離酒石酸が多く、赤酒ではクエン酸が多いことを発見した。

終りに本研究を行うにあたり種々御指導御鞭撻を賜つた東大、坂口・朝井両教授並びに当研究所の六所所長、小原巖教授に深謝し、試料と一部データを御提供下さつた所員各位に感謝する。

尚本研究の一部は昭和31年4月1日、日本農芸化学会大会において口演した。



## 文 献

- 1) DODOPULO, A.K.: Di-and tricarboxylic acids in must and wine. (transl.)  
*Vinot. i Vino* . S.S.S.R., **12** (8), 8 (1952)
- 2) SEMICHON, L. et FLANZY, M.: Sur les acides organiques des Jus de raisins.  
*Compt. rend.*, **197**, 198 (1933)
- 3) GENEVOIS, L.: Les équations de la fermentation alcoolique.  
*Ind. agr. et alim.*, **66**, 329 (1949)
- 4) FLANZY, M.: Les acides organiques dans les raisins et les vins.  
*Ann. agron.*, **18**, 60 (1948)
- 5) GENEVOIS, L.: Les produits secondaires de la fermentation; acides organiques des vins.  
*Rev. ferment. ind. aliment.*, **6**, 18; 43; 88 (1951)
- 6) RODOPULO, A.K.: Oxidation of tartaric acid in wine in the presence of salts of heavy metals. (transl.)  
*Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Biol.* (3), 115 (1951)
- 7) AMERINE, M.A.: The acids of California grapes and wines. I. Lactic acid; II. Malic acid.  
*Food Tech.*, **4**, 177; 5, 13 (1950-1951)
- 8) RIBERAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.: Sur la formation des acides acétique, lactique et citrique au cours de la fermentation alcoolique.  
*Compt. rend.*, **222**, 457 (1946)
- 9) PEYNAUD, E.: L'acide malique dans les mouts et les vins de Bordeaux.  
*Rev. viticult.*, **90**, 3; 25 (1939)
- 10) PEYNAUD, E.: Contribution à l'étude biochimique de maturation du raisin et de la composition de vins  
*Ind. agr. et aliment.*, **64**, 87; 167; 301; 399 (1947)
- 11) ZBINOVSKY, V. and BURRIS, R. H.: New techniques for adding organic acids to silicic acid columns. *Anal. Chem.*, **26**, 208 (1954)
- 12) ISHERWOOD, F. A.: The determination and isolation of the organic acids in fruit.  
*Biochem. J.*, **40**, 688 (1946)
- 13) AMERINE, M. A.: Composition of wines. I. Organic constituents.  
*Adv. in Food Res.*, Vol. 5, 354 (1954)
- 14) BOBADILLA, G. F. & NAUJARRO, E.: Vinos de Jerez. Estudios de sus acidos, desde el periodo de madurez de la uva hasta el envejecimiento, del vino.  
*Bol. inst. nacl. invest. agron. Spain* **9**(21), 473 (1949)
- 15) TANNER, H.: Über den Begriff des Säuregrades (pH) von Weinen.  
*Schweizerische Weinzeitung*, **63**, 593 (1955); *Weinberg u. Keller*, **2**, 418 (1955)
- 16) BUCHI, W.: Über ein Polysaccharid im Beerensaft von *Vitis vinifera* L.  
*Diss. E. T. H., Zürich*, (1954)
- 17) DEIBNER, L.: Données actuelles sur le processus de l'oxydation de l'acide tartarique et sur la séparation chromatographique des acides organiques du vin.  
*Ann. Inst. nat. Rech. agron. Paris, Ser. E. Ann. Tech. agric.*, **5**, 141 (1956); *Food Sci. Abst.*, **28**, 312 (1956)
- 18) 櫛田: 農産技研誌, **3**, 197 (1956)