

甲州ワインの色調制御に関する研究（第2報）

小嶋匡人・長沼孝多・恩田匠

Study on Color Control of Koshu Wine (2nd Report)

Masato KOJIMA, Kota NAGANUMA and Takumi ONDA

要約

潜在的にピンキングするワインを供試試料として使用し、ピンキングの予期方法と予防方法について検討した。その結果、ピンキングの発生予期方法としてワイン試料 6 ml に対し 0.3%過酸化水素を 120 μ L（最終濃度 60 ppm）添加し、18°Cで3時間静置後、肉眼観察、または分光分析することによる方法を確立した。また、ピンキングの予防方法として、従来からワインの清澄剤として使用されている PVPP およびベントナイト処理が有効であることが確認された。

1. 緒言

山梨県の主要品種である甲州を原料とした白ワイン製造では、意図せず、ワインがピンク色に着色する、「ピンキング」と呼ばれる現象が発生する。このピンキングしたワインは、大きな醸造上の欠点とは見なされないものの、白ワインの色調としては必ずしも好ましくなく、酸化的な劣化を伴うことも多いことから、その制御が求められている。

我々¹⁾は既に、ピンキングしたワインの分光光学的な特徴づけを行った。その結果、ピンキングと判定されるものは、単なる酸化による黄色味の着色による褐変とは異なり、赤色味の強い着色によるものであることが分かった。また、市販のワインの中にも、酸化によってピンキングをおこす潜在的な要素をもったワイン（以後、潜在的ピンキングワインと呼ぶ）があることを明らかにした。さらに、醸造時の果皮の浸漬条件によっては、赤色に着色したワインとなったり、潜在的ピンキングワインが製成されたりすることを報告した。一方、ピンキングの発生したワインについては、ワインの色調改善に一般的に使用されている製剤で処理をすることで、ピンキングの改善が可能であることを報告した。

本年度は、潜在的ピンキングワインを試料とし、ピンキングの発生予期方法を検討した。また、ピンキングのリスクがあるワインに対して、ポリビニルピロリドン（以下 PVPP）、およびベントナイトを使用したピンキングの予防方法を検討した。さらに、ピンキングが発生し得る醸造条件について検討した。

2. 実験方法

2-1 供試潜在的ピンキングワイン

供試潜在的ピンキングワインとして、既報¹⁾の方法で調製したスキンコンタクト（果汁に果皮を3時間浸漬、過酸化水素添加によってピンキングを起こすことが分かっているもの）によって得られたワインを使用した。なお、当該ワインの成分値を表1に示した。

表1 供試潜在的ピンキングワインの成分値

比重	0.991
アルコール (%vol)	12.3
エキス (g/100 mL)	2.04
pH	2.95
総酸 (g/L)	7.3
遊離亜硫酸 (ppm)	10
総亜硫酸 (ppm)	97

2-2 ピンキングの発生予期方法の検討

2-1 の潜在的ピンキングワインを使用して、遊離亜硫酸が異なる濃度となるように亜硫酸塩（ピロ亜硫酸カリウム）を添加した供試ワイン試料を調製した。また、比較対照として、スキンコンタクトを行わずに醸造した対照ワイン（過酸化水素添加によってピンキングを起こさないことが分かっているもの）を使用した。これら供試ワイン試料の遊離亜硫酸濃度および総亜硫酸濃度を表2に示した。

表 2 供試ワイン試料の遊離亜硫酸濃度および総亜硫酸濃度

	遊離亜硫酸(ppm)	総亜硫酸(ppm)
ワイン試料 1	10	97
ワイン試料 2	22	118
ワイン試料 3	36	137
ワイン試料 4	66	175
対照ワイン	10	146

ピンキングの発生予期方法の検討は、供試ワイン試料に対し、異なる濃度の過酸化水素（最終濃度 0~100 ppm）を添加して強制的に酸化し、供試ワイン試料の色調（L*, a*, b*値）を分光光度計（V-650, 日本電子社製）で経時的に測定することによった。

2-3 ピンキング予防方法の検討

2-1 の潜在的ピンキングワインに対し、PVPP (Viniclar P, Laffort 社製), またはベントナイト (コポベント S, 大塚食品株式会社製) を 0~1000 ppm 添加し、18℃で 0~60 分間攪拌後、静置した。上澄液を、0.8 μm メンブランフィルターでろ過したものに対し、2-2 により確立した方法で評価した。

2-4 ピンキングが発生し得る醸造条件の検討

ソーヴィニヨン・ブランやリースリングなど、いくつかの品種を原料とした白ワインのピンキングの原因の一つとして、ブドウ果皮に多く含まれるロイコアントシアニンの脱水反応により生じるフラベンが還元状態でワイン中に蓄積し、そのワインが酸化されることによりピンク色を呈色することが報告^{2),3)}されている。そこで、甲州ブドウにおいて、収穫時期別のロイコアントシアニン含有量を定量⁴⁾した。また、果皮浸漬条件の異なる果汁を調製し、果皮に多く含まれるロイコアントシアニンが果汁に抽出されやすい条件を調査した。

2-4-1 収穫時期によるロイコアントシアニン含有量の違い

甲州市勝沼町の特定の畑において、甲州ブドウを、9月13日、9月21日、9月29日、10月2日の4時期に2kgずつ収穫し、搾汁（搾汁率 60%）し、搾汁液に搾汁後の果皮および種子を 24 時間浸漬することで、果皮浸漬果汁を調製した。果汁に対し 3 倍量のアセトンを加え、30 分間加熱還流した後、遠心分離（4℃, 12,000 rpm, 10 分間）して上清を得た。上清を、合成多孔性樹脂（HP-20, 三菱ケミカル株式会社）を充填したカラムにより精製⁵⁾して試料液を調製し、ロイコアントシアニンの分析に供した。

2-4-2 果皮浸漬条件の異なる果汁の調整

蕪崎市で栽培された甲州ブドウを搾汁（搾汁率 60%）し、搾汁液に搾汁後の果皮および種子を 24 時間スキンコンタクトさせることで、果皮浸漬果汁を調製した。このとき、亜硫酸濃度を 0, 40, 80 ppm, pH を 3.0 あるいは 3.5, 品温を 4℃あるいは 18℃に調整した。

浸漬後、果汁から果皮及び種子を分離し、果汁から 2-4-1 と同様に試料液を調製し、ロイコアントシアニンの分析に供した。

2-4-3 ロイコアントシアニンの分析

塩酸-ブタノール法⁴⁾により、果汁中のロイコアントシアニンを測定した。すなわち、試料液 1 mL に 5% の塩酸を含むブタノール溶液 10 mL を加え、沸騰水中で 30 分加熱後、550 nm における吸光度を測定した。シアニジン-3-O-グルコシド（フナコシ社製）により検量線を作成し、シアニジン-3-O-グルコシド当量として算出した。

3. 結果

3-1 ピンキングの発生予期方法

供試ワイン試料に対し、異なる濃度の過酸化水素を添加した際の a*値の変化を、図 1~5（点線はピンキングの指標とした a*値=0.3 を示す）に示した。ワイン試料 1 および 2（遊離亜硫酸濃度 10 および 22 ppm）では、過酸化水素を最終濃度 20 ppm 以上添加することで 3 時間経過後に a*値が増加し、ピンキングの指標とした 0.3 以上¹⁾となり、肉眼的にもピンキングの発生が認められた。また、ワイン試料 3 および 4（遊離亜硫酸濃度 36 および 66 ppm）では、過酸化水素を最終濃度 40 ppm 以上となるように添加することで 3 時間経過後に a*値が増加し、ピンキングの指標とした 0.3 以上となり、肉眼的にもピンキングの発生が認められた。一方、対照ワインは、過酸化水素を最終濃度 0~100 ppm となるよう添加したとき、24 時間が経過しても、肉眼的にピンキングが認められず、a*値も増加しなかった。

以上の結果から、潜在的ピンキングワインに対し、過酸化水素を最終濃度 40 ppm 以上となるように添加した場合、潜在的ピンキングワインの a*値が増加し、ピンキングが発生することがわかった。さらに高い亜硫酸濃度のワインにも適用できるように、本研究で使用したすべてのワイン試料でピンキングが確認された最終濃度 40 ppm の 1.5 倍の 60 ppm となるように過酸化水素を添加することとし、3 時間後に判定するのが有効と考えられた。以上のことから、ピンキングの発生予期方法を図 6 のとおりとした。

なお、図 6 に示した予期方法を、市販の潜在的ピン

キングワイン（昨年度の検討で過酸化水素添加によりピンキングを起こすことが分かっているもの）¹⁾ に対して実施したところ、 a^* 値が増加し、肉眼的にもピンキングが確認できたことから、ピンキングの予期が可能であることを確認した。

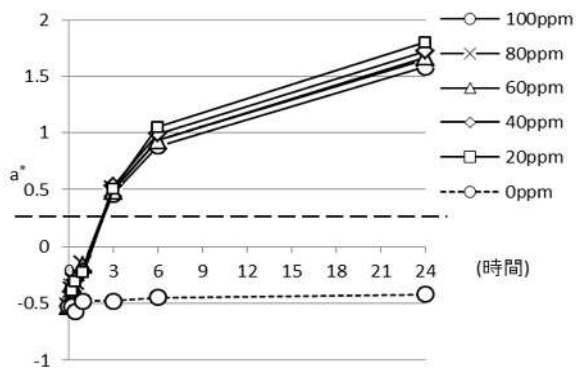


図1 ワイン試料1の過酸化水素添加による a^* 値の変化 (点線はピンキングの指標とした a^* 値0.3を示す)

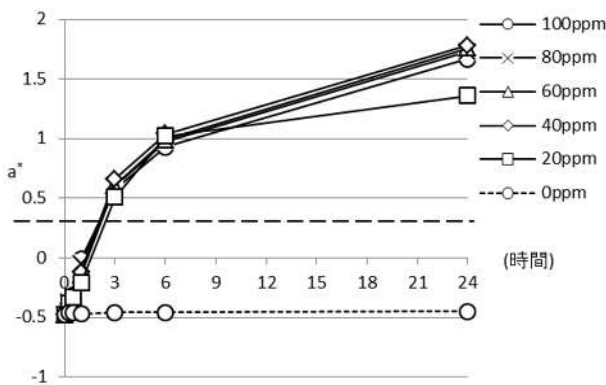


図2 ワイン試料2の過酸化水素添加による a^* 値の変化

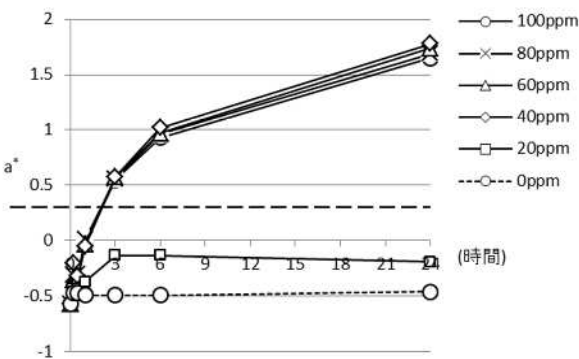


図3 ワイン試料3の過酸化水素添加による a^* 値の変化

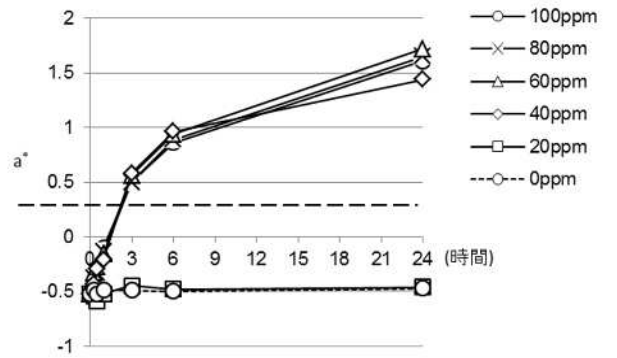


図4 ワイン試料4の過酸化水素添加による a^* 値の変化

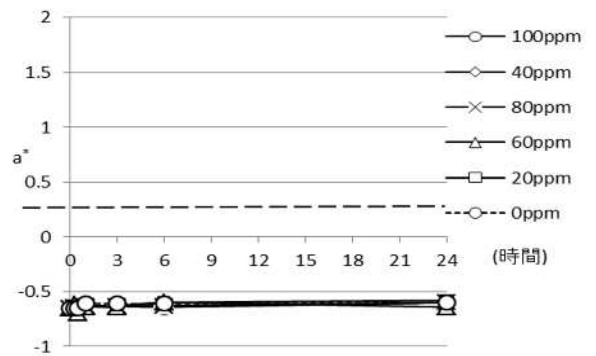


図5 対照ワインの過酸化水素添加による a^* 値の変化

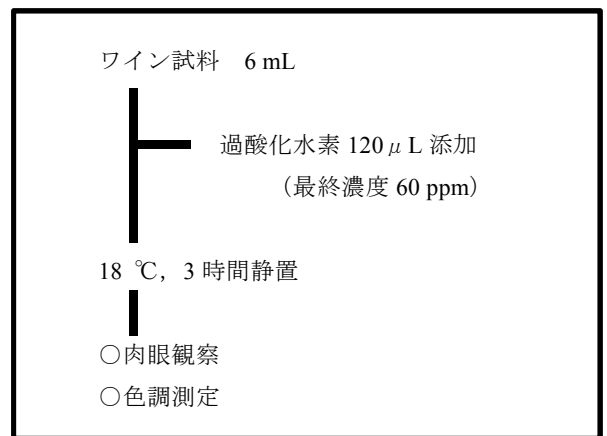


図6 ピンキングの発生予期方法

3-2 ピンキングの予防方法

PVPP あるいはベントナイトで処理後の上澄液に対して、3-1 で確立したピンキング予期試験を行った時の a^* 値の変化を図7 (PVPPの場合)、図8 (ベントナイトの場合)に示した。PVPPの場合、添加量 500 ppm において a^* 値の増加が抑制された。一方、ベントナイトの場合、添加量 200 ppm において a^* 値の増加が抑制された。

以上の結果から、潜在的ピンキングワインに対し、PVPP 200 ppm, 60 分以上あるいはベントナイト 200 ppm, 15 分以上の処理を行うことで、過酸化水素添加

後の a*値が 0.3 を下回った。この結果から、従来からワインの清澄に使用されている PVPP およびベントナイト処理によりピンキングの発生の予防に有効であることが確認された。

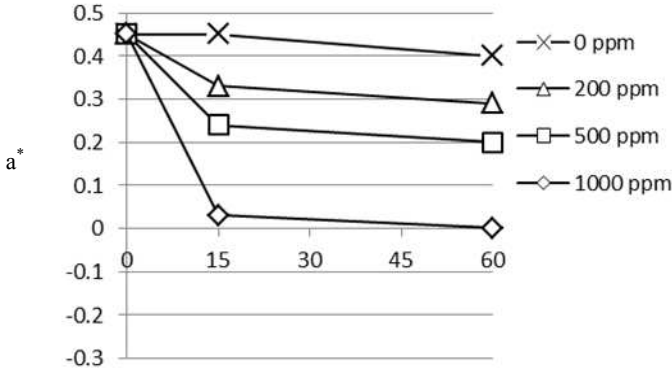


図7 PVPP 処理をしたワインの a*値の推移

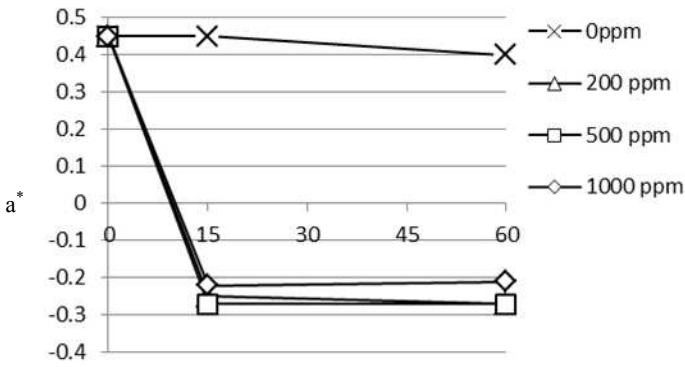


図8 ベントナイト処理をしたワインの a*値の推移

3-3 収穫日あるいは果皮浸漬条件の異なる果汁中のロイコアントシアニン含有量

甲州ブドウの、収穫時期別の果汁中のロイコアントシアニン含有量を図 9 に示した。ロイコアントシアニン含有量は、果実の成熟とともに増加したが、収穫適期にはやや減少した。

また、果皮浸漬条件の異なる果汁中のロイコアントシアニン含有量（シアニジン-3-O-グルコシド当量 mg/L）を、図 10~12 に示した。ロイコアントシアニン含有量は、亜硫酸濃度が高いほど高かった。

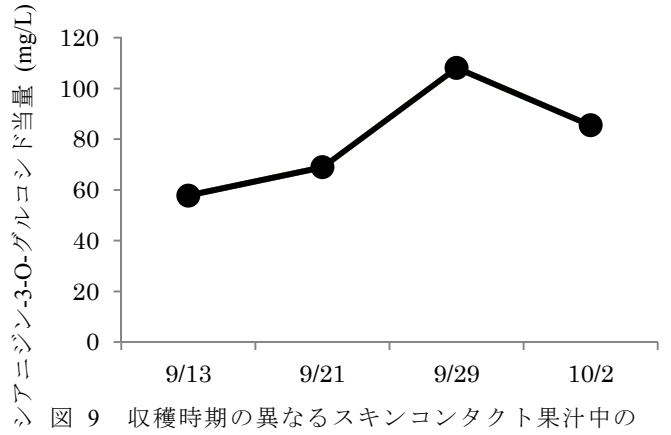


図9 収穫時期の異なるスキンコンタクト果汁中のロイコアントシアニン含有量

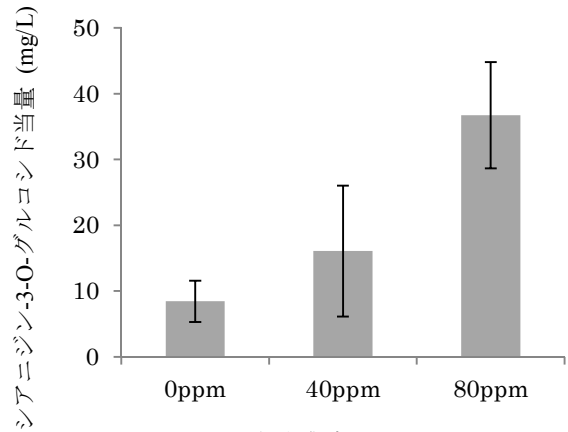


図10 異なる亜硫酸濃度下でスキンコンタクトを行った果汁中のロイコアントシアニン含有量

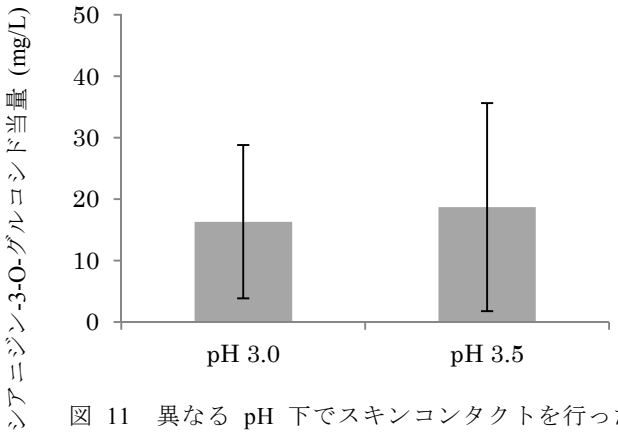


図11 異なる pH 下でスキンコンタクトを行った果汁中のロイコアントシアニン含有量

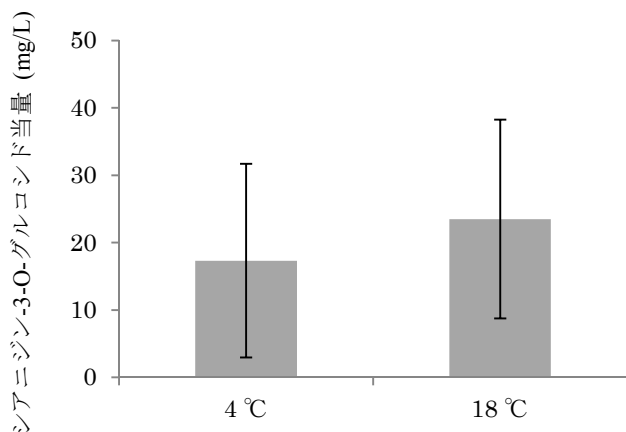


図 12 異なる品温でスキンコンタクトを行った果汁中のロイコアントシアニン含有量

4. 考察

ソーヴィニヨン・ブランやリースリングなど、いくつかの品種の白ワイン製造では、ピンクングが発生^{2),6),7)}し、その原因の一つとしてブドウ果皮に多く含まれるロイコアントシアニンの脱水反応により生じるフラベンが還元状態でワイン中に蓄積し、そのワインが酸化されることによりピンク色を呈色することが報告^{2),3)}されている。甲州ワインでも、過酸化水素添加を用いた強制的な酸化により、ピンクングが起きるワインがあることから、同様のメカニズムによることが推察された。市販甲州ワインには、酸化によりピンクングする潜在的ピンクングワインが一定数含まれるが¹⁾、瓶詰め時に適切に添加されている亜硫酸によってピンクングが抑えられていると考えられる。本研究で確立したピンクング予期方法は、高い亜硫酸濃度のワインにも適用できるため、汎用性が高いと考えられた。また、ピンクングをおこす潜在的な要素をもったワインに対しては、一般的な清澄剤である PVPP やベントナイトでの処理が有効であった。

一方、ピンクングが発生し得る醸造条件を推定するため、甲州ブドウを収穫時期別に果汁中のロイコアントシアニン含有量を調べたところ、成熟にしたがいロイコアントシアニン含有量は増加したが、甲州ブドウの一般的な収穫期（10月上旬）にはやや減少した。このロイコアントシアニンの推移が収穫年によって同様なものかについては、今後検討の余地がある。

一方、果汁中のロイコアントシアニン含有量が高くなる果皮浸漬条件について、亜硫酸濃度、pH および品温を各種条件に設定して検討したところ、亜硫酸濃度が高い果汁が高いロイコアントシアニン含有量を示した（図 10）。これは、亜硫酸濃度の高い果汁ではロイコアントシアニンが酸化されず、結果として多くのロ

イコアントシアニンが果汁中に残存したものと推察された。既報^{6),7)}では、窒素や二酸化炭素などの不活性ガスの使用により、還元的な条件で製造されたワインが、瓶詰め時などに酸素に触れることでピンクングすることが報告されており、還元的なワイン製造とピンクングの関連が示唆されている。すなわち、甲州ワインにおいても果実の搾汁時に、還元的な条件下で果汁を果皮に接触させた場合、ロイコアントシアニンが残存し、ピンクングが発生するリスクが高くなることが考えられる。その場合、適切な亜硫酸管理によりワインの酸化を防止することや、PVPP あるいはベントナイトの使用によるピンクングの予防が有効であると考えられた。

5. 結 言

1. ワイン試料 6 mL に対し 0.3%過酸化水素を 120 μ L（最終濃度 60 ppm）添加し 18°C で 3 時間静置後、肉眼観察または分光分析することによるピンクング予期方法を確立した。
2. ピンキングのリスクのあるワインは、PVPP およびベントナイトで清澄処理することで、ピンクングの発生防止が実現できた。
3. ピンキングの原因の一つとされる、果汁中のロイコアントシアニンについて各種条件による含有量の違いについて検討したところ、果汁と果皮が接触している状態で、亜硫酸濃度が高いほどロイコアントシアニン含有量が高くなる結果となった。

参考文献

- 1) 小嶋匡人, 長沼孝多, 恩田 匠: 甲州ワインの色調制御に関する研究, 山梨県産業技術センター研究報告, No.31, pp.104-107 (2017)
- 2) 横塚弘毅: ワイン製造 (その 4) : 日本醸造協会誌, Vol.95, No.2, pp.91-101 (2000)
- 3) Brunce W.Zoecklein, Kenneth C.Fugelsang, Barry H.Gump, Fred S.Nury: Wine Analysis and Production (Springer US) pp.115-151 (1995)
- 4) 中林敏郎, 他: 食品の変色とその化学, 光琳, pp.85 (1972)
- 5) 松尾智明, 高津友子, 伊藤三郎: 合成多孔性樹脂の園芸生産物への利用, 鹿児島大学農学部学術報告, No.33, pp.21-28 (1983)
- 6) WJ.du Toit, J. Marais, I.S. Pretorius, M. du Toit: Oxygen in Must and Wine:A review, S.Afr.J.Enol.Vitic, Vol.27, No.1, pp.76-94 (2006)
- 7) R.F.Simpson, Oxidative pinking in white wines, Vitis, 16, pp.286-294 (1977)