カベルネ・ソービニヨン及びマスカット・ベリーA 赤ワインの熟成中における色調の変化

I. 色素パラメータのスペクトル分析

横 塚 弘 毅

<山梨大学発酵化学研究施設>

平成6年8月25日受理

Changes in Color during Aging of Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A Red Wines : I. Spectral Analysis of Pigment Parameters

Koki YOKOTSUKA

(The Institute of Enology and Viticulture, Yamanashi University, 13-1
Kitashin-1-chome, Kofu, Yamanashi 400, Japan)

Seventeen Cabernet Sauvignon and 16 Muscat Bailey A red table wines were made from 1968 to 1993 and stored in 1,8 l glass bottles at 15°C for periods varying from 8 months to 25 years, 8 months. Selected vintages were analyzed for color both spectrophotometrically and sensorily. In the 14 different vintages of the two varieties analyzed, good correlations were observed in wine color at wine pH, wine color in acid, color density, polymeric pigment color, and color hue between analysis performed in 1992 and 1994. This means that the extent of changes in the pigment parameter obtained in these 2 years were similar with different vintages and with different degrees of aging. The color of aged wines made prior to 1987 appeared to be primarily due to polymeric pigments, whereas that of aging or young wines made between 1989 and 1993 seemed to be fundamentally due to a mixture of monomeric, oligomeric and polymeric anthocyanin pigments. Considering this together with the color hue, red wines of the two varieties appear to reach an "aged state" within 5 years, at least in regard to the color of the wine. Young wines of the two varieties received better sensory evaluation than aged wines. Visual assessments of color correlated significantly with taster's assessment of overall quality and with the instrumental measurements of pigment parameters at wine pH such as wine color, color density and polymeric pigment color.

Key words: 赤ワイン・熟成・アントシアニン

緒 言

赤ブドウ果皮から醸し発酵中に抽出されたアントシアニン色素によって着色した若い赤ワインは、発酵終了後の漉引き、漉下げ、さらに貯蔵などの色々なプロセス中に、その色調を紫赤色から深紅色あるいは赤色、またレンガ色へと変化させる。若い赤ワインの色調は主としてアントシアニンモノマーに由来し、そのワインの熟成が進むにつれてモノマーが減少する。モノマーは酸化的に重合して色素オリゴマーやポリマーとなり、それらの割合は熟成が進むにつれて増加し、化学的に安定した状態となることが知られている。

高速液体クロマトグラフィーの発展によって若い赤ワインの色調を決定しているアントシアニンモノマーの組成の解明は非常に進歩したが、赤ワインの色調を全体的に説明するには、依然としてワインを直接にスペクトル分析することが有用である。特に、熟成した赤ワイン中の色素オリゴマーやポリマーはそれらの化学構造が十分に解明されておらず、またそれらを相互に分離する手段が知られていないことから、スペクトル分析が最も重要な分析手段となっている。

SOMERS and EVANS^{1,2)} は、若いオーストラリア赤ワイン（カベルネ・ソービニヨン、シラー）を種々の条件下で 520 nm と 420 nm の吸光度を測定した結果、赤

ワインの品質と color density ($A_{420}+A_{520}$) あるいはアントシアニンのイオン化の度合との間に高い相関性があることを示し、また JACKSON ら³⁾は、ボージョレーの若いガメイワインについての同様なスペクトル分析から、ワインの overall quality (カラー、アロマ及びフレーバーの合計) と種々の色素パラメータとの間に直線的な相関関係を認めた。

本研究でも、彼らのスペクトル分析法¹⁻⁴⁾に基づいて日本産赤ワインの色調の分析を試みた結果、ワイン製造後2、3年の非常に若い赤ワインについては、彼らとほぼ同様な結果となった。しかし、熟成中あるいは熟成した赤ワインの色調の解析にスペクトル分析法が適用できるか否かは今まで十分に検討されておらず、また、日本産ブドウから製造した赤ワインに関しては、熟成したワインはおろか、若いワインの色調に対しても十分な研究はなされていない。本研究は、ヨーロッパ品種の中で日本での栽培が比較的容易と言われているカベルネ・ソービニオンブドウと日本の代表的な赤ワイン用品種であるマスカット・ベリーAブドウから常法に従って製造した赤テーブルワインの色調の熟成中の変化をスペクトル分析することを目的とした。

実験方法

1. 赤ワインの製造と貯蔵

山梨大学発酵化学研究施設付属育種試験地で生育させたマスカット・ベリーAとカベルネ・ソービニオンブドウを1979年、1980～1993年の10月初旬～中旬に16～18° Brixの糖度になった時点で収穫した。1968年と1975年のブドウは山梨県勝沼町から同様な糖度のものを購入した。これらのブドウを用いて、常法に従って赤テーブルワインの製造を行った。

収穫したブドウ果実(1ロット300kgで2回醸造)をローラータイプ除梗破碎機(MABILLE社製、タイプ46)で除梗破碎し、得られたマストにピロ亜硫酸カリウムを二酸化イオウにして50mg/lの濃度になるように加えた後、ステンレススチール製タンク中、室温で一夜放置した。

Saccharomyces cerevisiae W 3⁵⁾の酒母を2%(v/v)添加し、室温で発酵させ、発酵マスト中のアルコール濃度を経時的に測定した。アルコール濃度が7～8%になったとき(酒母添加後約1週間)、パスラン型圧搾機(3HLタイプ)で圧搾して液体マストを得た。年によって違いますが、300kgのブドウから185～220lのマストが得られた。これらの発酵マストに酒母添加前のマストの糖度に換算して23° Brixになるように砂糖を添加後、炭酸ガスの泡が認められなくなるまで発酵を続けた。発酵

が終了してから一週間後にピロ亜硫酸カリウムを二酸化イオウにして75mg/lの濃度となるように添加して一夜放置した。これを連続遠心機(H-600Sタイプ、国産遠心機株式会社)を用いて、9,700×g、50l/hrの送液量で遠心分離を行い、得られたワインをセルロースとケイソウ土からなるノンアスベスト濾過板(厚さ2～4mm、大きさ200×200mm、NA-16タイプ、アドバンティック東洋株式会社)を13枚使用して濾過した。このワインにピロ亜硫酸カリウムを加え、翌日に遊離亜硫酸を測定して40～50mg/lに達しない場合には再びピロ亜硫酸カリウムを添加して、上記の濃度範囲に遊離亜硫酸が存在するように調整した。ワインを1.8l容ガラスボトルに詰め、王冠をし、横倒して、分析するまで約15℃の地下貯蔵庫に保管した。

毎年のワインの製造にあたって、ブドウの前処理、酒母の調製、発酵条件、発酵後の処理、貯蔵の条件などとはできるだけ同じになるようにし、ワインへのペントナイトやゼラチン添加などによる澱下処理や木樽内貯蔵などは行わなかった。

2. ワインの一般分析

各ワインの第1回目の分析はその製造開始(酒母添加)から約8カ月経った時点で行った。すべての分析は少なくとも2回、異なったボトルのワインについて行い、得られた分析値はそれらの平均値で示した。製造した赤ワインのアルコール、還元糖、pH、総酸、揮発酸、エキス、灰分及び全窒素は、“Methods for Analysis of Must and Wines”⁶⁾に従って分析した。

3. 赤ワインのスペクトル分析

赤ワインの分析は、基本的にはSOMERS & EVANS^{1,2)}及びJACKSONらの方法³⁾に従った。すべての赤ワインは分析直前に0.45μmのメンブランフィルターで濾過した。吸収スペクトルの測定はすべて1mmあるいは10mmの石英セルを用いて行った。

(a) ワインカラー(wine color, $WC=A_{520}$)とcolor density ($CD=A_{420}+A_{520}$)

赤ワインをそのまま1mmセルに入れて測定するか、あるいは重酒石酸カリウムで飽和した10%エタノール水溶液(pH3.7)で20倍に希釈後10mmセルを用いて520nmと420nmの吸収を測定した。前者の場合、得られた値に10倍をかけて吸光度とし、後者の場合、得られた値に20倍をかけて吸光度とした。これらをワインのpHでのワインカラー(WC)とした。

Color densityは、ワインの520nmと420nmの吸光度を加えた値とし、color hueは、520nmの吸光度に対する420nmのその比とした。

(b) pH0.25でのワインカラー(wine color in

acid, $WCA = A_{520}$)

無色のカルビノールベースを赤色のフラビリウムベースとするために、ワインを 1.0 N HCl で 20 倍に希釈した後 (ワインの pH は 0.25 となる), 520 nm の吸光度を測定した。得られた吸光度に 20 をかけたものを酸性でのワインカラー (WCA) とした。なお, ワインを 0.6, 0.3, 0.1 N HCl で 20 倍に希釈したときの pH は, それぞれ pH 0.5, pH 0.8 及び pH 1.25 であった。

(c) 色素重合体カラー [polymeric pigment color, $PPC = A_{520}(SO_2)$]

(a) と同様に 20 倍に希釈したワイン 6.5 ml に 20% ピロ亜硫酸カリウム溶液 0.1 ml を加えて 1 分後に, 520 nm の吸収を測定し, 得られた値に 20 をかけたものを色素重合体カラー (PPC) とした。また, PPC を 5/3 したものを pH<1 での色素重合体カラー (PPCA) とした。

Table 1 General analysis of red table wines from Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A grapes¹.

Wine produced (Year)	pH	Reducing sugar g/100 ml (as glucose)	Alcohol %	Total acidity g/100 ml (as tartaric acid)	Volatile acidity g/100 ml (as acetic acid)	Ash g/ℓ	Extract %	Total nitrogen mg/ℓ	SO ₂ mg/ℓ	
Cabernet Sauvignon										
'68	3.57	-	0.15	11.9	0.63	0.03	3.10	3.2	165 - / - ³ (12) ^{2,4}	
'75	3.80 (3.87) ²	0.20	11.8	0.54	0.04	3.10	2.5	125	64/16 (58)	
'79	3.61 (3.75)	0.42	13.2	0.54	0.03	2.85	2.7	160	35/ 2 (19)	
'80	3.60 (3.69)	0.32	12.9	0.54	0.05	2.29	2.5	103	77/ 5 (51)	
'81	3.68 (3.69)	0.06	12.2	0.50	0.05	3.00	2.7	61	48/14 (27)	
'82	3.58 (3.71)	0.10	11.8	0.74	0.04	3.64	3.2	166	86/21 (49)	
'83	3.56 (3.70)	0.19	12.3	0.76	0.05	2.33	2.2	84	30/11 (6)	
'84	3.67 (3.73)	0.18	11.6	0.46	0.04	2.63	2.6	203	55/ 9 (28)	
'85	3.70 (3.73)	0.14	12.3	0.56	0.04	5.20	2.6	249	67/ 6 (40)	
'86	3.79 (4.03)	0.16	11.9	0.68	0.02	3.49	3.3	194	36/23 (4)	
'87	3.80 (3.78)	0.19	12.8	0.54	0.02	3.28	3.1	271	53/15 (26)	
'88	3.39 (3.63)	0.20	11.9	0.79	0.02	3.22	3.1	121	27/ 8 (6)	
'89	3.72 (3.83)	0.18	11.9	0.51	0.04	1.68	1.7	143	14/ 2 (2)	
'90	3.75 (3.83)	0.37	12.1	0.53	0.05	2.86	1.5	103	51/36 (35)	
'91	3.76 (3.82)	0.32	13.1	0.48	0.04	2.98	2.5	120	29/ 6 (26)	
'92	3.42 (3.56)	0.38	12.9	0.76	0.02	2.24	2.8	164	30/18 (-)	
'93	3.48	-	0.18	11.6	0.81	0.03	4.47	2.9	251	76/71 (-)
Muscat Bailey A										
'75	3.80 (3.80)	0.03	11.9	0.69	0.05	2.90	3.0	144	61/19 (48)	
'79	3.61 (3.63)	0.46	13.5	0.69	0.05	2.75	3.2	138	- / - (139)	
'80	3.60 (3.62)	0.11	13.0	0.70	0.02	2.85	3.1	130	120/29(30)	
'81	3.54 (3.69)	0.07	10.8	0.71	0.02	5.17	3.1	154	192/22 (71)	
'82	3.45 (3.61)	0.12	13.7	0.73	0.02	2.61	3.0	160	119/38 (63)	
'83	3.58 (3.69)	0.16	13.3	0.69	0.03	2.85	3.0	167	89/28 (61)	
'84	3.49 (3.54)	0.18	13.4	0.67	0.04	2.78	3.0	145	67/ 9 (72)	
'85	3.80 (3.84)	0.25	13.8	0.48	0.06	2.42	2.6	189	67/ 5 (2)	
'86	3.68 (3.70)	0.22	13.8	0.70	0.02	3.45	3.3	179	54/25 (24)	
'87	3.85 (3.92)	0.11	12.6	0.49	0.02	2.86	2.9	178	72/ 3 (59)	
'88	3.39 (3.57)	0.20	12.8	0.79	0.02	2.76	2.7	148	36/ 8 (2)	
'89	3.35 (3.64)	0.24	12.0	0.74	0.08	2.86	1.6	101	15/ 2 (3)	
'90	3.39 (3.39)	0.07	12.2	0.63	0.08	1.78	1.5	64	28/ 7 (22)	
'91	3.83 (3.85)	0.32	11.2	0.52	0.05	2.40	2.8	116	29/ 6 (23)	
'92	3.52 (3.56)	0.18	12.7	0.72	0.03	2.36	2.9	171	65/34 (-)	
'93	3.34 (-)	0.36	11.2	0.92	0.04	2.51	2.7	106	137/20 (-)	

¹ Analyses were done 8 months after fermentation.

² The values in parentheses were analyzed between May and July, 1994.

³ Total SO₂ content/Free SO₂ content.

⁴ Total SO₂ content.

4. 赤ワインの官能検査

JACKSON ら³⁾の方法に従って, 1981~1990 年に醸造したワイン各 10 点の官能検査を行い, スペクトル分析で得た色素パラメータとの相関を調べた。最高点は色 (color) 5 点, アロマ (aroma) 5 点, フレーバー (flavor) 10 点とし, 合計 (overall quality) 20 点とした。

実験結果及び考察

1. 赤ワインの一般分析

この実験で用いた 17 製造年のカベルネ・ソービニオンワインと 16 製造年のマスカット・ベリーAワインの発酵終了後 8 カ月目の一般分析結果を Table 1 に示した。これらの分析値は, 日本産ブドウから常法に従って製造し, 8 カ月貯蔵した赤ワインとしてごく普通であり, 赤ワインの製造と貯蔵は通常通り進行したと考えられる。従って, これらの赤ワインは熟成中における色調の変化を検討するのに適当な試料と認められた。

また, 2 種の赤ワインを約 8 カ月 (1993[年 10]月に発酵)~25 年 8 カ月 (1968 年 10 月に発酵) 貯蔵した後に, 再び pH 及び亜硫酸含量を分析したところ (1994 年 5 月~7 月に分析), 発酵が終了してから 8 カ月後に分析した値と比べ, 全亜硫酸含量は非常に減少し, どちらのワインでも約半分となった。一方, 遊離亜硫酸は, 1992 年と 1993 年産の若いワインを除いて 10 mg/l 以下しか存在しなかった。また, ほとんどのワインにおいて, 8 カ月後に測定した pH よりも 1 年 8 カ月~25 年 8 カ月後の pH の方が若干高い傾向が認められたが, いくつかのワインではマロラクティック発酵が起こったと思われる比較的大きな pH の上昇があった。しかし, 貯蔵期間の長さとは pH の変化量との相関関係は認められず, 貯蔵開始後早い時期に pH の小さな上昇が起こり, 以後はほとんど変化しないように思われた。

2. 各種溶液を用いてワインを希釈したときの 520 nm での吸光度の変化

ブドウジュースや若い赤ワインの着色の度合は, 存在するアントシアニン濃度や共存する他のワイン成分によって影響され, これらはセルフ・アソシエーション及びコピグメンテーション現象として知られている。

SOMERS and EVANS²⁾ は, ブドウ果皮から抽出された色素によってマストに呈色する濃い赤色は, アルコール発酵中に著しく減少する

Fig. 1 Effect of dilution on absorbance of red wines at 520 nm.

Red wines were diluted 5 to 25 fold with 10% aqueous ethanol saturated with potassium hydrogen tartrate (pH 3.7).

が、これは水素結合を介したセルフ・アソシエーションにより強く着色した色素構造が生成したアルコールによって破壊されたためであると結論した。この濃色効果は色素濃度依存性と言われているので、種々の溶液でワインを希釈し、セルフ・アソシエーションやコピグメンテーションの影響を検討した。

重酒石酸カリウムで飽和した 10% エタノール水溶液 (pH 3.7) で 2 種のワインを 5~25 倍に希釈した後、520 nm の吸光度を測定し、得られた測定値にそれぞれの希釈倍率をかけ、その結果の一部を Fig. 1 に示した。希釈による 520 nm の吸光度の減少は、1992 年と 1993 年産のカベルネ・ソービニオン及び 1993 年産のマスカット・ベリーAの最も若い赤ワインにのみ見られた。これらの 3 ワインの濃色効果について、ワインを 1 mm セルで測定して 10 倍したもの、5 倍に希釈したときの

測定値に 5 をかけた値と比較すると、それぞれ 1.25 (1993 年), 1.25 (1992 年), 1.57 (1993 年) 倍となり、SOMERS⁸⁾ が得た濃色効果よりずっと小さかった。同様に 420 nm の吸収を測定したが、いずれのワインでも濃度効果は小さかった。また、重酒石酸カリウムで飽和した 10% エタノール水溶液の代わりに水を用いて 5~25 倍に希釈し、520 nm の吸光度を測定したところ、後者で希釈したときの値は、前者で希釈したときの値の、カベルネ・ソービニオンワインでは平均 1.05 倍、1975~1990 年産マスカット・ベリーAワインでは平均 1.03 倍、1992 年と 1993 年産マスカット・ベリーAワインでは平均 1.24 倍となった。水で希釈したときの試料の pH と希釈前のワインの pH との差は 0.1~0.25 の範囲にあり、若いワインよりも熟成したワインの場合に差が小さい傾向が認められた。本研究で用いた赤ワインをスペクトル分析する場合、1 mm セルを用いて測定した非希釈ワインの 520 nm の吸光度と、10 mm セルを用いて測定した希釈ワインの 520 nm の吸光度 (セル厚と希釈倍率とを補正後) との間には大きな差異はなかった。また、SOMERS & EVANS⁷⁾ が報告したエタノールの存在による 520 nm の吸光度の減少は、本実験では最も若いワイン以外には顕著には認められなかった。これらの理由の一つとして、ここで用いたワインに含まれていた色素含量がかなり少なく、SOMERS & EVANS⁷⁾ の用いたワインのその数分の 1 であり、ワイン中で分子内あるいは分子間の会合によって大きな色素会合ができにくく、セルフ・アソシエーション効果などで濃い着色をできなかったためではないと思われる。

アントシアニンはワインの pH では赤色のフラビリウムカチオンと無色のカルピノールベース及びキノイダルベースが主な形であり、これらが平衡となっているが、pH が低下するとともにフラビリウム形が増加することが知られている。SOMERS⁴⁾ は、全ブドウアントシアニンカラーと赤ワインからイソamilアルコールでアントシアニンモノマーを抽出除去した後の水層中の色素重合体カラーを pH 0.75~4.76 の間で測定した。その結果に基づいてワイン中の全アントシアニン含量はワインの pH を 1 以下にして測定した 520 nm の吸光度から求めることができることを報告した⁴⁾。しかし、本実験を行っている途中で、単にワインの pH を 1 以下にするという条件では、520 nm の吸光度が一定の値をとらないことを見いだしたので、pH 0.25~1.25 に調整したワインの 520 nm の吸収値 (A_{520}) を調べて、pH と A_{520} との関連を全ワイン試料について調べた。その結果の一部を Fig. 2 に示した。pH 0.80 での 520 nm の吸収値に対する pH 0.25 でのその比、すなわち A_{520} (pH

Fig. 2 Effect of pH in the range 0.25 to 1.25 on absorbance of red wines at 520 nm. When red wines were diluted 20 fold with 0.1, 0.3, 0.6 and 1.0 N HCl, the pHs were 1.25, 0.8, 0.5 and 0.25, respectively.

0.25)/ A_{520} (pH 0.8) を算出した。1968～1986 年の 10 点の熟成したカベルネ・ソービニオンワインの場合の同比は平均 0.96, 1987～1993 年のより新しい 7 点のワインの場合の同比は 1.13 であるのに対して、マスカット・ベリーAワイン 16 点すべての同比は 1.08～1.25 の範囲にあり、平均 1.15 であった。このことは、いずれのワインでもそれらの pH が 0.5～0.8 程度では、存在するすべてのアントシアニンや恐らく色素オリゴマーあるいはポリマーをカチオンにすることはできないと考えられる。一方、pH 0.25 ではほぼすべてのアントシアニンがカチオンに変わっているのではないかと推定された。以上の結果から、SOMERS & EVANS^{1,2)} や JACKSON³⁾ のように、pH<1 でのワインカラーという表現では不十分で、測定する pH を定めることが重要と思われた。

Fig. 3 Contribution of polymeric pigment color (PPC) [or polymeric pigment color in acid (PPCA)] to wine color at wine pH (WC) [or to wine color in acid (WCA)].

Polymeric pigment colors were estimated according to the method of SOMERS and EVANS¹⁾. Polymeric pigment color (PPC) at wine pH is the remaining A_{520} after decolorization of the wine by the addition of SO_2 at pH 3.7. Polymeric pigment color in acid is $5/3 \times$ PPC.

以上の希釈実験から、ワインの色調を 520 nm で測定する際に、ワインを希釈したり異なった pH で測定すると、若いワインと熟成したワインではそれらの影響の度合いがかなり違うことが明らかとなった。そこで、若いワインにおいてもセルフ・アソシエーションやコピグメンテーション効果がでない十分に希釈した試料をスペクトル分析の方が再現性のある結果を与えると思われたので、以後の分析では、ワインを 20 倍に希釈した試料の 520 nm の吸光度を 10 mm セルを用いて測定することとした。

アントシアニンモノマーや色素オリゴマーの一部は、ワインの pH で過剰の亜硫酸の添加によって漂白され、一方、亜硫酸によっても脱色されにくいカラーは色素重合体であることが知られている。後者のカラー強度は pH<1 にすると経験的にワインの pH でのその 5/3 倍になると報告されている⁴⁾。ワインの pH でのワインカラー (WC) に占める色素重合体カラーの割合 ($PPC \times 100 / WC = A\%$) と全アントシアニンカラー (WCA) に占める pH<1 以下での色素重合体カラー (PPCA) の割合 ($PPCA \times 100 / WCA = B\%$) を求め、その結果を Fig. 3 に示した。カベルネ・ソービニオンのワインの pH での色素重合体の割合 (A) とマスカット・ベリーAワインのそれは非常に似た傾向を示し、また pH<1 での色素重合体の割合 (B) でも両品種のワインで類似の曲線が認められた。Fig. 3 の 4 本のグラフから総合的

Table 2 Spectral analysis of Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A red wines.

Wine (Year)	WC ¹ (A ₅₂₀)	CD ² (A ₅₂₀ /A ₄₂₀)	PPC ³ (A ₅₂₀)	CH ⁴ (A ₄₂₀ /A ₅₂₀)	WCA ⁵ (A ₅₂₀ at pH 0.25)	PPCA ⁶ (PPC×5/3)
Cabernet Sauvignon						
'68	1.56	3.52	1.40	1.41	2.38	2.33
'75	1.38 ^(1.72) ⁸	3.24 (3.90)	1.30 (1.49)	1.53 (1.27)	2.04 (2.41)	2.17
'79	1.94 (2.45)	4.44 (4.78)	1.90 (2.33)	1.22 (0.95)	3.00 (3.80)	3.17
'80	1.94 (2.10)	3.96 (4.25)	1.86 (1.83)	1.04 (1.02)	2.80 (3.38)	3.10
'81	1.00 (1.69)	2.72 (3.53)	0.84 (1.49)	1.72 (1.09)	1.24 (2.80)	1.40
'82	0.42 (0.66)	1.22 (1.49)	0.40 (0.58)	1.90 (1.26)	0.78 (1.11)	0.67
'83	0.36 (0.53)	1.40 (1.55)	0.35 (0.45)	2.89 (1.92)	0.68 (0.86)	0.58
'84	1.62 (1.52)	3.26 (2.90)	1.58 (1.36)	0.84 (0.91)	1.98 (2.55)	2.63
'85	2.20 (2.10)	6.22 (4.22)	1.96 (1.79)	0.95 (1.01)	2.92 (3.63)	3.26
'86	1.24 (1.64)	2.50 (3.19)	1.22 (1.48)	1.02 (0.95)	1.78 (2.82)	2.03
'87	2.68 (3.05)	5.04 (6.02)	2.02 (1.60)	0.88 (0.97)	4.08 (7.74)	3.37
'88	2.06 (1.52)	4.62 (3.06)	1.50 (1.22)	1.24 (1.20)	2.36 (2.28)	2.50
'89	2.28 (2.09)	4.70 (4.13)	1.86 (1.41)	1.06 (0.98)	3.64 (6.06)	3.10
'90	2.32 (1.57)	4.72 (3.29)	2.02 (1.12)	1.03 (0.91)	5.58 (11.91)	3.37
'91	4.88 (3.91)	9.04 (6.79)	3.87 (1.49)	0.85 (0.74)	11.36 (26.77)	6.45
'92	2.70	4.84	2.02	0.79	9.16	3.37
'93	3.84	6.48	2.68	0.69	11.64	4.47
r ⁹	0.907***	0.845***	0.517	0.933***	0.985***	
Muscat Bailey A						
'75	2.80 ^(3.04) ²	6.34 (6.65)	2.70 (2.86)	1.35 (1.19)	4.12 (4.71)	4.50
'79	3.68 (4.22)	7.94 (8.41)	3.62 (3.82)	1.09 (0.99)	5.88 (6.90)	6.03
'80	2.62 (2.88)	5.78 (5.83)	2.42 (2.48)	1.24 (1.02)	4.56 (5.17)	4.03
'81	2.74 (2.75)	5.72 (5.89)	2.56 (2.24)	1.09 (1.14)	4.42 (4.99)	4.27
'82	1.08 (1.19)	2.12 (2.42)	0.88 (1.05)	0.96 (1.03)	1.54 (1.86)	1.47
'83	1.68 (1.74)	3.52 (3.63)	1.56 (1.53)	1.09 (1.09)	2.66 (2.88)	2.60
'84	3.88 (4.47)	6.74 (7.78)	3.86 (3.99)	0.75 (0.74)	5.64 (7.43)	6.43
'85	1.88 (2.18)	4.46 (4.73)	1.84 (1.67)	1.37 (1.17)	3.68 (4.88)	3.07
'86	3.28 (3.90)	6.38 (7.68)	3.26 (3.26)	0.95 (0.97)	4.78 (7.88)	5.43
'87	4.50 (5.02)	8.32 (9.32)	3.90 (3.73)	0.85 (0.86)	12.86 (20.86)	6.50
'88	1.32 (2.04)	3.06 (4.35)	0.94 (1.29)	1.32 (1.13)	1.78 (3.50)	1.57
'89	2.54 (3.04)	4.80 (5.47)	2.06 (2.06)	0.89 (0.80)	7.14 (14.67)	3.43
'90	1.12 (2.45)	2.02 (3.81)	0.76 (1.06)	0.80 (0.74)	3.96 (9.49)	1.27
'91	2.62 (4.16)	4.84 (7.24)	1.82 (1.57)	0.85 (0.74)	11.60 (17.98)	3.03
'92	1.86	3.18	0.92	0.71	16.94	1.53
'93	2.24	3.76	1.20	0.68	17.24	2.00
r ⁹	0.913***	0.936***	0.982***	0.895***	0.950***	

¹ Wine color at pH 3.7.² Color density.³ Polymeric pigment color.⁴ Color hue.⁵ Wine color in acid (at pH 0.25).⁶ Polymeric pigment color in acid.⁷ Measured between May and July, 1994.⁸ Measured between May and July, 1992.⁹ Correlation coefficient (r)

Confidence limits:

r (φ=12, p=0.05) = 0.5324 (*)

r (φ=12, p=0.01) = 0.6614 (**)

r (φ=12, p=0.001) = 0.7800 (***)

に推察すると、1986 年以前に製造したワインの色調はほとんど色素オリゴマーあるいはポリマーのカラーに依存し、一方、1989 年以降に製造した若いワインのカラーはモノマー、オリゴマー、ポリマーが混ざったカラーであると推定された。

3. 製造年の異なるワインを分析する意義

赤ワインの色調の熟成中の変化に関する研究を進めるにあたって、同じ製造年のワインを貯蔵し、以後毎年そのワインの分析を続ける方法と、異なった製造年のワインを同じ条件で貯蔵し、すべての試料ワインを同時に分析する方法がある。前者は同一の試料から出発することに優れているが、長期にわたって同じ実験者が同一の測定機器や試薬を使って分析することは難しいので、毎年得られるデータを比較することに問題がある。一方、後者は分析の信頼性に利点はあるが、同一の試料の経時変

化を調べられないので、製造年によってブドウの品質、つまりワイン成分が異なるために熟成経過がワインによって違う懸念がある。そこで、1975～1990 年に製造したカベルネ・ソービニオン及びマスカット・ベリーAワイン各 14 点、合計 28 点を用いて、1992 年と 1994 年の 5 月～7 月に各ワインの色調についてスペクトル分析を行って、2 年間の各ワインの色素パラメータの変化を比較した。Table 2 はその結果を示したものである。その結果、2 種のワインの WC, CD, PPC 及び WCA に関して、カベルネ・ソービニオンワインの PPC を除いたいずれのパラメータにおいても高い相関が得られた。これらのことから、熟成の程度の異なる製造年の違うワインでも 2 年間の色素パラメータの変化の度合には大きな差異はないことが分かった。従って、本研究では、製造年の違いによる原料ブドウの品質の差異に問題は残るが、実験計画の設定が容易で、かつ分析上信頼性のある後者の方法を採用することによって、熟成の経過を調べることが可能であるとの結論に達した。

4. 色素パラメータのスペクトル分析

1980 年以降の異なった年度に製造された 2 種のワインの原料ブドウは、同じブドウ園で栽培されたものであり、また栽培法や製造法も毎年同様に行っているため、ここで得られた pH 3.7 及び pH 0.25 でのワインカラーの製造年による差異は、それぞれの年の気候の相違によるものと推定される。例えば、1987 年産カベルネ・ソービニオンワインのワインカラーはその

前後の年のワインのワインカラーと比べて高いが、同じ年のマスカット・ベリーAワインでも同様なことが見られ、1987 年が色素生成の観点から見てブドウ生育の適当な年であったことが推定された。それぞれの製造年のワインに含まれている全アントシアニン量は pH 0.25 でのワインカラーから容易に比較でき、1987 年産ワインを特例とすれば、どちらの品種のワインでも製造後約 5 年で全アントシアニンはほぼ一定値に達するように思われた。ワインを pH 3.7 から pH 0.25 へと酸性化することによる 520 nm の吸光度の増加は、カベルネ・ソービニオンワインで 1.14～3.03 倍、マスカット・ベリーAワインで 1.35～9.70 倍であった。

Color hue (A₄₂₀/A₅₂₀) はワインの熟成(酸化)の程度を測る一つの尺度として知られ、この値が 1 を越えれば熟成したワインと見なされる^{2,9,10)}。Table 2 と Fig. 3 を

参考に、仮に 1989～1993 年の若いワインを熟成途中のワインとし、それよりも古いワインを熟成したワインとして二つのグループに分け、それぞれの平均の color hue を算出すると、若いカベルネ・ソービニオンワインの color hue は 0.88, 熟成ワインのそれは 1.39, 若いマスカット・ベリーAワインの color hue は 0.79, 熟成ワインのそれは 1.10 であった。いずれの値もマスカット・ベリーAワインの方がカベルネ・ソービニオンワ

Table 3 Taster's scores for Cabernet Sauvignon and Muscat Bailey A aged red wines produced from 1981 to 1990.

Year produced	Color (0-5)	Aroma (0-5)	Flavor (0-10)	Overall quality (0-20)
Cabernet Sauvignon				
'81	2.4	2.7	4.8	9.9
'82	1.5	1.7	3.0	6.2
'83	1.3	1.7	2.6	5.6
'84	3.4	3.2	5.6	12.2
'85	3.2	2.9	6.8	12.9
'86	3.1	2.3	5.8	11.2
'87	4.4	3.2	7.0	14.6
'88	2.6	1.9	3.6	8.1
'89	3.5	3.1	6.2	12.8
'90	3.9	3.5	6.0	13.4
Muscat Bailey A				
'81	3.3	3.2	5.2	11.7
'82	2.4	2.6	4.2	9.2
'83	2.5	2.5	4.6	9.6
'84	4.0	3.2	5.5	12.7
'85	3.0	3.2	5.2	11.4
'86	3.9	2.7	5.4	12.0
'87	4.0	3.7	5.6	13.3
'88	3.2	2.4	4.4	10.0
'89	3.8	3.4	5.4	12.6
'90	2.5	3.3	4.6	10.4

Table 4 Linear correlation coefficients between quality attributes and analytical parameters for aged red wines.

Parameter	Correlation coefficients (r)			
	Color	Aroma	Flavor	Overall quality
Cabernet Sauvignon				
Color	—	—	—	—
Aroma	0.7099 *	—	—	—
Flavor	0.9154 ***	0.5010	—	—
Overall quality	0.9818 ***	0.7356	0.9476 ***	—
Wine color (A_{520})	0.8678 ***	0.5967	0.8701 **	0.8871 ***
Color density ($A_{520}+A_{420}$)	0.8450 *	0.5718	0.8503 **	0.8631 **
Polymeric pigments (A_{520})	0.7450 *	0.5800	0.8597 **	0.8367 **
Color hue (A_{420}/A_{520})	0.7994 **	0.5992	0.7975 **	0.8270 **
Wine color in acid (A_{520})	0.7752 **	0.5505	0.6380 *	0.7239 *
Muscat Bailey A				
Color	—	—	—	—
Aroma	0.3130	—	—	—
Flavor	0.7443 *	0.7642 *	—	—
Overall quality	0.8331 **	0.7589 *	0.9778 ***	—
Wine color (A_{520})	0.8866 ***	0.4539	0.7134 *	0.8118 **
Color density ($A_{520}+A_{420}$)	0.9121 ***	0.4159	0.7273 *	0.8179 **
Polymeric pigments	0.8786 ***	0.2408	0.6017	0.6979 *
Color hue (A_{420}/A_{520})	0.3701	0.3728	0.3536	0.4147
Wine color in acid	0.6276	0.7969 **	0.8860 ***	0.8854 ***

Confidence limits:

$r(\phi=8, p=0.05) = 0.6319 (*)$

$r(\phi=8, p=0.01) = 0.7646 (**)$

$r(\phi=8, p=0.001) = 0.8721 (***)$

インよりも低く、色調はマスカット・ベリーAワインの方がより安定していることが示された。

5. 色素パラメータとワインの官能検査結果との関連

Table 3 は 1981～1990 年の 10 年間に製造されたカベルネ・ソービニオン及びマスカット・ベリーA赤ワインについて 1992 年に官能検査を行った結果である。2 種のワインはほぼ同様な評価点となったが、1981～1983 年に製造し、長期間熟成したワインよりも比較的に新しいワインの方が高い評価を受けた。日本産ブドウから製造した赤ワインは、製造後数年のものが最も良く、長く熟成しても品質がそれほど改善されないという一般的な評価と一致した。このような官能検査結果と色素パラメータとの相関関係を示したのが Table 4 である。4 種の官能評価点と多くの色素パラメータの間には良好な直線的相関がある。特にワインを肉眼で見たとき (color) の評価と、ワインカラー、color density、色素重合体カラーなどの色素パラメータや overall quality とは密接な関連があった。このことは、少なくとも熟成した赤ワインに関して、消費者がその色調を肉眼的に観察することによって、一方、分析者は色調に関するいくつかのパラメータを測定することによって赤ワインの全体の品質を推定できることを意味する。

要 約

1. 1968～1993 年に製造したカベルネ・ソービニオン赤ワイン 17 点及びマスカット・ベリーA赤ワイン 16

点を 1.8 l ガラスボトルに入れ、15℃で約 8 カ月～25 年 8 カ月間貯蔵後、スペクトル分析及び官能検査を行った。

2. 1975～1990年に製造した 2 種のワイン各 14 点、計 28 点について、ワインの pH あるいは pH<1 でのワインカラー、color density、色素重合体カラー、color hue を 1992 年と 1994 年に測定し、2 年間経過後の変化量を調べた。各色素パラメータの両年の測定値の間で相関係数を求めてみると、いずれのパラメータにおいても高い相関関係が得られ、熟成の程度の異なる製造年の違うワインでも 2 年間の色素パラメータの変化の度合はほぼ同じであった。

3. 過剰の亜硫酸添加によりアントシアニンモノマーを脱色して色素重合体カラーを求め、全アントシアニンカラーに占める色素重合体カラーの割合を算出した。その結果、1986 年以前に製造した熟成したワインの色調は色素重合体カラーに大部分由来し、1989～1993 年の若いワインには明らかにモノマーに由来するカラ

ーが存在した。color hue の分析結果を合わせて考えると、これらの2種のワインは、少なくとも色調に関する限り、製造後約5年以内にある熟成状態に達すると考えられる。

4. 1981～1990年に製造されたワインの官能検査を行い、その結果と色素パラメータとの関連を調べた。2種のワインともに熟成したワインよりも若いワインの方が官能検査で高い評価を受け、また肉眼で観察した色調(color)の評価とワインカラー、color desity, 色素重合体カラー、overall qualityなどのパラメータと密接な相関がみられた。

以上の結果、赤ワインの品質を評価するにあたって、肉眼的にワインの色調を観察することと簡単なスペクトル分析により色素パラメータを測定することは、単にワインの色調の分析に役立つばかりか、ワインの品質全体を評価するのにきわめて重要であることが分かった。

謝 辞

本研究の一部は本学大学院生、中沢和生氏並びに保坂徹氏の助力の下に行われた。ここで謝意を表します。

文 献

- 1) T. C. SOMERS and M. E. EVANS : *J. Sci. Food Agric.*, 25, 1369 (1974)
- 2) T. C. SOMERS and M. E. EVANS : *J. Sci. Food Agric.*, 28, 279 (1977)
- 3) M. G. JACKSON, C. F. TIMBERLAKE, P. BRIDLE and L. VALLIS : *J. Sci. Food Agric.*, 29, 715 (1978)
- 4) T. C. SOMERS : *Phytochemistry*, 10, 2175 (1971)
- 5) 横塚 勇 : 山梨大的研報告, 1, 63 (1954)
- 6) M. A. AMERINE, C. S. OUGH : *Methods for Analysis of Must and Wines*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980)
- 7) T. C. SOMERS and M. E. EVANS : *J. Sci. Food Agric.*, 30, 623 (1979)
- 8) T. C. SOMERS : *Proc. Sixth Aust. Wine Ind. Tech. Conf.*, 14-17, July 1986, Adelaide, SA, Australia, Australian Wine Research Institute and Australian Society of Viticulture and Oenology (1987)
- 9) P. SUDRAUD : *Ann. Technol. Agr.*, 7, 203 (1958)
- 10) P. RIBEREAU-GAYON : *Chemistry of winemaking* (ed. by A. D. Webb), p. 50, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. (1974)