リンゴの発酵的利用に関する研究

(第14報) リンゴ圧搾粕を利用するブドウ酒の減酸

村 木 弘 行*・増 田 博*

Studies on Fermentative Processing of Apple Fruit

Part XIV. Acid reduction in grape musts and wines by addition of apple pomace

HIROYUKI MURAKI* and HIROSHI MASUDA*

Apple pomace (10–100 g fresh weight/l) was added to grape musts before fermentation and removed with lees when racking. The resulted young wines had higher pH, less total acidity, malate, lactate and tartarate, more succinate in some cases, and a softer taste than normal wines. The decrease of malate was probably caused by the action of malic enzyme in the apple pomace; while the changes of other acids were likely to be due to other factors. The presence of 100 ppm of sulfurous acid made the decrease of malate somewhat smaller. When apple pomace was added to finished young wines instead of unfermented musts, the decrease of malate did not occur at all.

(Received Jan. 9, 1976)

ブドウ果汁の酸度は原料ブドウ果の品種、生産地、及び生産年度などによって異なるが、いうまでもなく過度に高い酸度はブドウ酒原料として望ましいものではない。そこで古くからブドウ果汁ないしブドウ酒の酸度調節のために多くの方法が検討されてきた。ブドウ果汁中の主要な有機酸としては、酒石酸とならんでリンゴ酸も相当量ふくまれているが、すでに報告したように^{1,2)}、リンゴ果実は malic enzyme の高い活性を持ち、破碎果の maceration によって果汁中のリンゴ酸を減少させる作用を持つ。そこでリンゴ果組織をブドウ果汁あるいはブドウ酒に作用させることによって、その中のリンゴ酸を減少させることができれば、1つの新しいブドウ酒減酸法になるのではないかとと思われる。本報ではこの点に関する実験結果を報告する。

実 験 方 法

1. 供試試料

(1) 原料リンゴ果: 供試したリンゴ果は市販の紅玉種

である。ブドウ果汁にリンゴ果組織を作用させる場合、リンゴの破碎果全体をそのまま添加したのでは、ブドウ果汁がリンゴ果汁によって希釈される結果となる。リンゴ果汁が少量ならばブドウ酒の香味に大きな影響は与えないが³⁾、それにしても必ずしも望ましいことではない。そこでリンゴ破碎果からできるだけ果汁を除去した圧搾粕を用いることとし、リンゴ果 14.5 kg を剥皮、摘芯したのち破碎、圧搾して、果汁 9.0 l を除去した残渣 3.1 kg (水分約 65%) を採取して供試した。なお、リンゴ果汁の全糖分は 9.7%、全滴定酸度 96.7 meq/l、遊離滴定酸度 81.8 meq/l (リンゴ酸としてそれぞれ 6.58 及び 5.48 g/l) であった。

(2) 原料ブドウ果: 市販甲州種ブドウ果 115 kg を常法によって破碎、圧搾して果汁 68 l を採取した。果汁の糖は 13.4%、全滴定酸度 82.2 meq/l、遊離滴定酸度 78.3 meq/l、リンゴ酸 21.2 meq/l (1.42 g/l) であった。この果汁にブドウ糖を加えて糖分を 26% に調整したのち試験に供試した。

* 山梨大学工学部発酵生産学科 (甲府市武田4丁目)

Department of Fermentation Technology, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Kofu 400, Japan.

表 1. リンゴ圧搾粕を添加して醸造したブドウ酒の分析値

区分	添 加 物		ブ ド ウ 酒 分 析 値							
	リンゴ圧搾粕 ^{a)} (g/l)	SO ₂ (ppm)	アルコール (vol%)	糖 (g/l)	pH	全滴定酸度 (meq/l)	遊離滴定酸度 (meq/l)	揮発酸 (g/l)	エステル (g/l)	アルデヒド (mg/l)
A-0	0	—	13.2	5.8	3.19	85.3	81.5	1.13	0.32	31
A-10	10 ^{b)}	—	11.8	8.6	3.31	83.9	79.7	0.61	0.37	25
A-50	50 ^{b)}	—	13.4	1.8	3.32	80.5	77.0	0.72	0.39	22
A-100	100 ^{b)}	—	12.6	2.4	3.33	81.0	77.2	0.67	0.29	28
H-10	10 ^{c)}	—	12.0	5.0	3.17	87.8	83.9	0.85	0.41	26
H-50	50 ^{c)}	—	13.0	3.2	3.23	89.3	85.5	0.98	0.41	26
H-100	100 ^{c)}	—	13.7	1.5	3.25	86.9	82.9	0.76	0.20	11
S-0	0	100	14.0	3.6	3.23	84.4	80.9	0.79	0.37	29
S-10	10 ^{b)}	100	14.1	1.8	3.27	83.9	79.8	0.73	0.24	40
S-50	50 ^{b)}	100	14.1	0.3	3.29	81.1	77.6	0.61	0.43	19
S-100	100 ^{b)}	100	12.9	2.8	3.32	83.4	79.0	1.05	0.26	24
W-0	0	—	13.2	5.8	3.19	85.3	81.5	1.13	0.32	31
W-10	10 ^{d)}	—	11.8	2.8	3.20	84.0	83.2	0.52	0.21	16
W-50	50 ^{d)}	—	12.0	3.2	3.23	84.3	83.8	0.58	0.23	26
W-100	100 ^{d)}	—	12.4	3.3	3.26	81.4	77.9	0.64	0.19	21

a) fresh weight として表示。

b) 発酵前の果汁に添加，25 日後に滓引きと同時に除去。

c) 110°C，5 分間加熱して酵素を失活せしめたものを添加。

d) 発酵終了後の新酒に添加，30 日後に除去。

2. ブドウ酒の試験方法

試験は表 1 に示したように，4 つの方法によって行った。第 1 はブドウ果汁にリンゴ圧搾粕を添加したのち発酵させ，発酵終了後に滓と共に除去する方法であり，第 2 は，これに対する対照区として，110°C，5 分間加熱して酵素を失活せしめたリンゴ粕を添加したもの，第 3 はリンゴ粕と共に 100 ppm の亜硫酸（異性亜硫酸カリウムを使用）をブドウ果汁に添加してその影響を検討したものである。また第 4 は果汁に対してでなく，発酵を終了してでき上がった新酒に対してリンゴ粕を添加し，1 カ月放置したのち濾過して除去する方法を試験した。各方法について，リンゴ粕添加量は 0，10，50，100 各 g/l（生重量）とし，試験のスケールは各区分について果汁 5.0 l とした。リンゴ粕添加量は，あらかじめ簡単な予備試験を行って決定したもので，添加量が 100 g/l をこえると，ブドウ果汁はペースト状に近くなり，発酵が円滑に進みにくいばかりでなく，リンゴ粕からブドウ酒へのリンゴ酸移行量が大きくなるので，ブドウ酒の酸度はそれほど低下しない結果となる。

各区分ともリンゴ粕添加と同時に酒母（ブドウ酒酵母 *Saccharomyces cerevisiae* OC-2 のブドウ果汁培養液）を果汁に対して 1% の比率で加えて室温で発酵せしめ

た。酒母添加から主発酵終了までには 10 日間，滓引きまでには 25 日間を要した。

3. 分析方法

遊離滴定酸度は試料をそのまま滴定した値，全滴定酸度は試料をイオン交換処理して陽イオンを除いたのち滴定した値である。その他の分析方法はすべて前報⁴⁾の通りで，各有機酸の分離定量にはシリカゲル・クロマトグラフィーを用いたが，ビルビン酸のみは，別に牛心筋 lactate dehydrogenase を用いる酵素法⁵⁾によって定量した。

実 験 結 果

1. ブドウ果汁に対するリンゴ圧搾粕添加の減酸効果

ブドウ果汁にリンゴ粕を添加して発酵させ，滓引きと同時にこれを除去した場合，得られるブドウ酒の分析値は表 1 の通りである。アルコール量及び残糖量によって示されるように，リンゴ粕添加によって特に発酵が進みにくくなるようなことはない。また揮発酸，エステル，アルデヒドなどの成分についても特に顕著な影響は認められない。

滴定酸度はリンゴ粕添加によって減少し，これに伴って pH は上昇する。この場合，ブドウ酒の酸度を構成

表 2. リンゴ圧搾粕を添加して醸造したブドウ酒の有機酸組成

区分 ^{a)}	リンゴ酸	酒石酸	乳酸 (g/l)	コハク酸	クエン酸	ピルビン酸 (mg/l)
A-0	1.34	2.09	0.92	0.72	0.09	37
A-10	1.03	1.98	0.82	0.70	0.07	23
A-50	0.88	1.95	0.75	0.74	0.07	27
A-100	0.65	1.83	0.62	1.18	0.08	27
H-10	1.28	2.06	0.72	0.88	0.08	42
H-50	1.34	2.07	0.79	0.86	0.12	30
H-100	1.36	1.96	0.71	0.90	0.12	43
S-0	1.32	2.22	0.72	0.68	0.10	18
S-10	1.19	2.14	0.57	0.56	0.08	23
S-50	1.06	2.09	0.41	0.66	0.08	13
S-100	0.96	2.04	0.60	0.82	0.09	34
W-0	1.34	2.09	0.92	0.72	0.09	37
W-10	1.44	1.92	0.85	0.74	0.10	33
W-50	1.54	1.90	0.74	0.76	0.09	50
W-100	1.60	1.88	0.40	0.76	0.10	25

a) 表 1 参照

表 3. リンゴ圧搾粕添加によるブドウ酒中の主要有機酸量の変動^{a)}

区分 ^{b)}	リンゴ酸	酒石酸	乳酸 meq/l (%)	コハク酸	全滴定酸度
A-10	-4.6(-23.1)	-1.5(-5.3)	-1.1(-10.9)	-0.3(-2.8)	-1.4(-1.6)
A-50	-6.9(-34.3)	-1.9(-6.7)	-1.9(-18.5)	+0.3(+2.8)	-4.8(-5.6)
A-100	-10.3(-51.5)	-3.5(-12.4)	-3.3(-32.6)	+7.8(+63.9)	-4.3(-5.0)
H-10	-0.9(-4.5)	-0.4(-1.4)	-2.2(-21.7)	+2.7(+22.2)	+2.5(+2.9)
H-50	0(0)	-0.3(-1.0)	-1.4(-14.1)	+2.4(+19.4)	+4.0(+4.7)
H-100	+0.3(+1.5)	-1.8(-6.2)	-2.3(-22.8)	+3.1(+25.0)	+1.6(+1.9)
S-10	-1.9(-9.8)	-1.1(-3.6)	-1.7(-20.8)	-2.0(-17.6)	-0.5(-0.6)
S-50	-3.9(-19.7)	-1.7(-5.9)	-3.4(-43.1)	-0.3(-2.9)	-3.3(-3.9)
S-100	-5.4(-27.3)	-2.4(-8.1)	-1.3(-16.7)	+2.4(+20.6)	-1.0(-1.2)
W-10	+1.5(+7.5)	-2.3(-8.1)	-0.8(-7.6)	+0.3(+2.8)	-1.3(-1.5)
W-50	+3.0(+14.9)	-2.6(-9.1)	-2.0(-19.6)	+0.7(+5.6)	-1.0(-1.2)
W-100	+3.9(+19.4)	-2.8(-10.0)	-5.8(-56.5)	+0.7(+5.6)	-3.9(-4.6)

a) リンゴ圧搾粕無添加のものとは比べて減少を-, 増加を+で示す。

b) 表 1 参照。

する各有機酸の量は表 2 のような変化を示す。有機酸の中で、比較的存在量が大きく、変化も顕著なのはリンゴ酸、酒石酸、乳酸、コハク酸の 4 種の酸であり、これらの酸の量の変化をまとめると、表 3 のような結果となる。リンゴ酸はリンゴ粕添加量に応じて顕著に減少し、最大減少率は 50% をこえる。乳酸及び酒石酸も減少す

るが、減少量とリンゴ粕添加量との関連はやや不規則である。コハク酸の変化は最も不規則で、リンゴ粕添加との関連性は明確さを欠くが、時に顕著な増加を示すことがある。ただし、これらの酸の変化の中で、リンゴ酸の減少のみは、加熱したリンゴ粕を加えた対照区では全く認められないが、他の変化は対照区でも多少おこってい

ることが認められる。したがって、リンゴ酸の減少はリンゴ粕中の酵素によるものと考えられるけれども、他の酸の変化の原因は酵素以外に求められるべきであろう。

この4種の酸以外の酸として、ピルビン酸は *malic enzyme* によるリンゴ酸からの直接生成物であるが、特に蓄積するようなことはない。クエン酸は存在量も少なく、リンゴ粕添加によって大きく変動することもない。フマル酸も検出されるが常に痕跡程度の量である。

なお、研究室員6名によるきき酒の結果、リンゴ粕を添加して酸度を低下せしめた新酒は、無添加のもの及び加熱したリンゴ粕を添加した対照区に比べて、明らかにソフトな味を持つことが認められた。

2. リンゴ圧搾粕による減酸に対する亜硫酸の影響

ブドウ酒の発酵は通常亜硫酸の存在下で行われるが、亜硫酸の存在はリンゴ粕による減酸に対して何等かの影響を与える可能性がある。そこでこの点を検討した。結果は表1~3に示した通りで、亜硫酸100 ppmの添加では、リンゴ酸の減少は、無添加の場合に比べれば小さくなるが、なおかなりの強さでおこっていることが認められる。きき酒の結果でも新酒の味は対照酒と比べてソフトである。リンゴ破碎果の *maceration* の場合、亜硫酸の存在によってリンゴ酸の減少が全くおこらなくなる⁴⁾のに比べて、ブドウ果汁の発酵の場合は亜硫酸の影響を受けにくいと言えるが、これは発酵によって生成されるアルデヒドなど、有効亜硫酸を減少せしめるような因子が *maceration* の場合よりも多かったことによるのかも知れない。

3. 発酵終了後のブドウ酒に対するリンゴ圧搾粕添加の効果

発酵前の果汁に対してでなく、発酵を終了し滓引きし、すでにでき上がった新酒に対してリンゴ圧搾粕を添加した場合でも、表1に示すように多少の滴定酸度減少はおこり得る。しかし、この場合の酸度減少は表2,3に示すようにリンゴ酸の減少を全くふくまない。リンゴ酸はかえって増加を示しており、この場合はリンゴ粕からブドウ酒中にリンゴ酸が溶出されるのみで、*malic enzyme* による分解はほとんどおこっていないものと認められる。きき酒の結果でも、この方法による試験酒の味は必ずしも十分にソフトではないと判定された。加熱失活させたリンゴ粕を添加した区分(表3, H区分)についても、同じようにリンゴ酸の溶出のみがおこって分解はおこらないはずであるが、この区分でリンゴ酸の増加が認められないのは、溶出に続く発酵の際に、酵母によるリンゴ酸消費がおこるためと思われる。

考 察

リンゴ圧搾粕をブドウ果汁に添加して発酵せしめる方法は、ブドウ酒中のリンゴ酸を減少させる効果を持つ。このリンゴ酸の減少は乳酸の生成を伴わないから乳酸菌によるマロラクチック発酵ではない。また加熱したリンゴ粕では全く減少が認められないこともあわせて考えると、明らかにリンゴ粕中の酵素によるものであり、これに關与する酵素は、さきに述べたように²⁾ *malic enzyme* であると考えられる。すでにでき上がったブドウ酒中ではリンゴ粕添加が効果を示さないのは、ブドウ酒中のアルコールによるこの酵素の不活性化のためであろう。またこの酵素反応の速度は、ブドウ酒の発酵温度などの諸条件によって当然影響されるはずであり、この点は今後確認を試みたい。

リンゴ酸以外の酸の変化については、リンゴ粕中の酵素以外に原因があると思われるが、その原因は未だ明確でない。酒石酸については、リンゴからカリウムが溶出され、酒石酸カリウムの沈殿が増加したというような可能性も考えられるが、なお今後の検討を必要とする。

malic enzyme はリンゴばかりでなく、ブドウにも存在しており、*carbonic maceration*⁶⁾のような醸造法を用いれば、特にリンゴ果を加えなくても、ブドウ果自身の代謝によってリンゴ酸を減少させることができる。ただし、この場合は乳酸菌によるマロラクチック発酵が必然といってよいほど同時におこることが多く、乳酸の顕著な増加を伴うのが普通である^{7,8)}。マロラクチック発酵がはじまる前の、乳酸の増加を伴わないブドウ果自身によるリンゴ酸の減少としては、12日間で約25%の減少率が報告されている⁹⁾。本報のリンゴ粕を用いる方法では、リンゴ酸の減少率はリンゴ粕添加量によって規制することができるから、原料果汁の酸度の高さに応じて適当な添加量をえらべばよい訳であるが、必要があれば25%以上の減少率を得ることももちろん可能である。リンゴ酸以外の酸については、*carbonic maceration* によっても酒石酸の減少^{7,9,10)}、コハク酸の増加¹⁰⁾がおこることが認められており、これらの点を総合して比較すると、*carbonic maceration* と比べて、本報のリンゴ粕を用いる方法は、乳酸の生成を伴わずに顕著なリンゴ酸減少をおこし得ること、しかもその減少度をコントロールすることが可能であるという点に特長があるといえる。なお、*carbonic maceration* の1つの特長は、通常法による醸造酒と比べて新酒の熟成が早いことだと言われているが⁶⁾、この点に関してリンゴ粕添加が効果を

持つか否かは全く未知である。

要 約

リンゴ圧搾粕を用いるブドウ酒の減酸を試みて次の結果を得た。

(1) ブドウ果汁にリンゴ圧搾粕を添加して発酵させ、発酵終了後に滓と共に除去する方法によってブドウ酒中のリンゴ酸を著しく減少させることができた。この減少はリンゴ圧搾粕中の *malic enzyme* によると思われる。100 ppm の亜硫酸の存在下では、減少率は多少低下するが、なおかなりの減少がおこる。

(2) リンゴ酸と共に、乳酸、酒石酸も減少し、また時としてコハク酸の増加を伴う。これらの酸の変化はリンゴ圧搾粕中の酵素によるものとは考えられない。

(3) 総合結果としてブドウ酒の滴定酸度は減少し、pH は上昇してソフトな味の新酒が得られる。

(4) 発酵終了後の新酒にリンゴ圧搾粕を添加したのでは、リンゴ酸の減少は全く認められない。

文 献

- 1) 増田 博・四条徳崇・村木弘行: 発工誌, **42**, 7 (1964).
 - 2) 村木弘行・山崎岩雄・増田 博: 食品工誌, **22**, 137 (1975).
 - 3) 増田 博・四条徳崇・村木弘行: 発工誌, **41**, 655 (1963).
 - 4) 村木弘行・増田 博: 食品工誌, **23**, 181 (1976).
 - 5) 増田 博・村木弘行: 発協誌, **29**, 438 (1971).
 - 6) FLANZY, M.: *Compt. Rend. Acad. Agr. France*, **21**, 935 (1935).
 - 7) AMERINE, M. A. and OUGH, C. S.: *Am. J. Enol. Viticult.*, **19**, 139 (1968); **20**, 251 (1969).
 - 8) CHAUVET, J., BRÉCHOT, P., DUPUY, P., CROSON, M. et IRRMANN, R.: *Ann. Tech. Agr.*, **12**, 237 (1963).
 - 9) BEELMAN, R. B. and McARDLE, F. J.: *Am. J. Enol. Viticult.*, **25**, 219 (1974).
 - 10) FLANZY, C., ANDRÉ, P., FLANZY, M. et CHAMBROY, Y.: *Ann. Tech. Agr.* **16**, 27; 89 (1967).
- (昭和51年1月9日受理)