

132 ワインの熟成

(醸試) 原 昌道

発酵終了直後のワインは曇っており、 CO_2 も含まれ、 SO_2 臭、酵母臭などがあり、又味は粗く、苦味、酸味が強く感じられる。通常、赤、白ワインで貯蔵、熟成の方法は異なるが、一般にはオリ引きした新酒をカシ樽に満量つめて、地下の貯蔵庫におき、年に数回オリ引きをする。タル貯蔵期間は白で0~1年、赤で1~3年である。つぎにワインはろ過され、ビンに詰めて長期間貯蔵される。ワインの熟成は物理的と化学的变化にわかれる。前者はオリの沈降、酒石の析出、炭酸ガスの放出、清澄化、アルコール分子と水分子との会合などがあり、化学的な面では結合型 SO_2 の増加、エステル化、アルデヒドの増加(樽貯蔵)と減少(ビン内貯蔵)、フラボノイド類の重合、色調の変化、熟成香の発現等があり、若々しい異臭が消え、芳醇な口あたりのよい、味の丸い、調和のとれたワインとなる。つぎに主な成分変化について述べる。

1. 有機酸ならびにエステルの変化

ワインの貯蔵中の有機酸の変化のうちで、もっとも顕著なのは酒石酸とリンゴ酸である。前者は酒石となって沈降し、後者は *malolactic* 発酵 (MLF) により乳酸にかわる。この MLF は或る種の乳酸菌(主に *Leuconostoc* sp.) による発酵で、ワインの酸味及び香味の調節の上から重要で、特に赤ワインでは起って欲しい発酵である。なお、正常な MLF では、生成する乳酸は乳酸菌の種類に関係なく L-型である。これは L-malate から直接 L-lactate を生成する *malolactic enzyme* の作用によるもので、反応は比較的 pH の低い (pH 3~3.5) ワインにおいてよく起る。pH が高くなると従来からよく知られている *malic enzyme* により pyruvate が生成し、ついで乳酸菌の種類により L- or D-lactate が生成する。この際は pyruvate を経て acetate が生成しやすいから好ましい反応ではない。

ワイン中の揮発性エステルは貯蔵中一部は加水分解され、又一部はさらにエステル化され、最終的には平衡状態になる。一般に高級 alcohol の酢酸エステルは脂肪酸のエチルエステルよりも加水分解されやすい。又反応は温度が高い程、pH が酸性程速い。他方、ワイン中に量的に著しく多い有機酸[酢酸④、乳酸⑤、コハク酸⑥、リンゴ酸⑦、酒石酸⑧]は貯蔵中にエステル化が進行し、酸味の調和と香氣成分の生成がある。この反応も基質濃度が高い程、pH が低い程、時間が長い程よく起り、最終的にはエステル化平衡に達する。一般に一塩基酸は二塩基酸に比べて速やかにエステル化は完了する。乳酸エチル (E-④) は MLF が生じたワインには当然のことながら著しく多い。二塩基酸はまず monoethyl ester (ME) が生成し、ついで diethyl ester (DE) となる。後者の生成はゆるやかである。DE は E-④ とともにワインの香氣に著しく影響を与える。なお篠原らは $\text{DE-⑧}/\text{ME-⑧} \times 100$ の値と熟成年数との間によい相関があるという。又 ME-⑤ は揮発成分の保留効果がある。

2. フェノール系化合物の変化

(i), 非 flavonoids 化合物 : この系の化合物としては hydroxycinnamic acid 誘導体が果汁

シンポジウム (醸造物の熟成)

中でもっとも量的に多く、中でも caffeoyl tartrate (CfT)が多い。ついで *p*-coumaroyl, feruloyl tartrate である。いずれも発酵によって減少し、貯蔵中も徐々に減少する。これらはワインに苦味、收斂味をもたらす、又 CfT は酵素的褐変の基俵になりやすい(渡辺らの報告)。その他 tyrosol は酵母による発酵で生成し、貯蔵中殆んど変化しない。又 hydroxybenzoic acid 誘導体或いは volatile phenols も量的には少いがワイン中に多数含まれ、熟成中、殆んど変化しないか僅かに増加する。これらはワインの苦味、褐変に関係し、又香りにも影響を与えている。

(iii). Flavonoids 化合物 : この中では anthocyanin 色素の変化がもっとも顕著である。Anthocyanin は anthocyanidin の glucose 配糖体で、*vitis* 系ぶどうには malvidin-3-monoglucoside (Mv-glu) の含量がもっとも多く、その他 delphinidin, petunidin, peonidin, cyanidin のそれぞれ monoglucoside が含まれる。又アシル化合物として、それらの acetate ならびに Mv-glu-coumarate がある。これらの anthocyanin は通常発酵3日目で最大値となり、その後僅かに減少し、さらに樽貯蔵、ビン貯蔵で激減する。例えば Cabernet sauvignon ワインでもっとも含量の多い Mv-glu は246 日間貯蔵で最高値の 1/10 になるとの報告もあり、又2年間で70%、6年間で80% が消失するとの報告もある。さて、このような anthocyanin の減少は重合によるもので、分子量は2,000 から3,000 が大部分である。この重合色素はぶどう果汁の色素よりも tawny で、520 nm の極大吸収は減少し、420 nm の吸収が増大する。一部、分子内に glucoside を含み、pH による色調の変化が少く、SO₂ によっても退色しにくい。

Catechin 系化合物 (flavan-3-ols) としては、ワイン中では (+)catechin, (-)epicatechin, (-)epicatechin-gallate ならびにそれらに analog な gallocatechin がある。このうち量的に多いのは catechin, epicatechin で、貯蔵中、徐々に減少する。これらは直接色に関係しないが、anthocyanin と重合して赤色タンニン様物質をつくる。又褐変の要因ともなる。その他ワインの香り、渋味、コク (body) に影響を与えている。

Flavan-3,4-diols 系物質は酸と加熱すると赤変することから leucoanthocyanidin と呼ばれ、この中には leucocyanidin, leucodelphinidin などがある。但しワイン中では単体としては殆んど存在せず重合体 (procyanidin) としてとどまる。その他 flavanol 化合物として黄色系の色素の kaempferin, quercetin, myricetin などがある。これらは glucoside としても存在し、貯蔵中減少する。これらは色調にあまり貢献せず、酸化褐変に影響を与えている。

3. Acetaldehyde の生成と褐変

ワインに含まれる bidental diphenol 系物質 (caffeic acid, catechin 等) はワイン中に溶けこんでいる空気 (O₂) と化学的な反応を起して orthoquinone と H₂O₂ のような強酸化剤を生成する。後者はつぎに ethanol を酸化して acetaldehyde にする。生成 acetaldehyde は SO₂ とも反応するが、前述した flavonoids の重合化を加速し、ワイン熟成に重要な役割を果たしている。

なお、ワインの褐変化については、同時に生成する orthoquinone が更に bidental diphenol と反応を繰り返して dimer, trimer となり、最後に brown 色素が生成すると考えられている。ワインでは酵素的褐変の関与は殆んどない。