

ブランデー蒸留中、及び熟成中の亜硫酸の消長

後藤奈美・藤田晃子・沼田美子代・荒巻 功

Behavior of sulfite during distillation and maturation

Nami GOTO, Akiko FUJITA, Mineyo NUMATA and Isao ARAMAKI

緒 言

ブランデー製造のためのワインは、高酸度、低アルコール分で、亜硫酸を全く、またはほとんど添加せずに醸造するとされているが、実際にはワインのオリやプレス画分など、亜硫酸を含んだワインをブランデーの原料とする場合がある。しかし、亜硫酸を含んだワインからブランデーを製造する場合、どの程度の亜硫酸がどの画分に留出するか、留出した亜硫酸がブランデーの貯蔵・熟成中に減少するかどうかは、いわゆる教科書には詳しく記述されていないため、当所試験醸造ワインを蒸留して調べることにした。また、併せて蒸留中の酢酸エチルの挙動についても調べた。

材料及び方法

1. 蒸留用ワイン

当所で試験醸造した亜硫酸を含むワイン（ろ過の残りやオリの上澄、古いワインなど）をアルコール分10%に調製し、1回の1次蒸留に200Lを使用し、1次蒸留を2回行った。2回目の1次蒸留（1次蒸留（2））には酢酸エチル臭のするワインも用いた。蒸留したワインの総亜硫酸濃度は、1次蒸留（1）が61.6mg/L、1次蒸留（2）が60.0mg/Lであった。

2. 蒸留方法

蒸留にはマレステ社製 200L 容シャラント型ポットスチルを用いた。1次蒸留は、初留約 3L を

カットした後、留液のアルコール分が7%を切るまで蒸留を行った。1次蒸留（1）の初留は1次蒸留（2）用ワインに添加して蒸留した。

次に、2回分の1次蒸留液107L（アルコール分33.4%）に50L加水して2次蒸留を行い、初留3Lをカットしたのち、中留をアルコール分50%まで、後留をアルコール分7%まで蒸留し、中留40L及び後留28Lを得た。通常、1次蒸留液への加水は行わないが、当所では初留カットを容易にするため加水している。

3. サンプルング及び分析方法

蒸留中、約 3L（蒸留初期）～10L（蒸留後期）ごとにサンプルングし、アルコール分は浮標及び振動密度計で、1次蒸留（1）と2次蒸留の総亜硫酸濃度は、ランキン法で測定した。1次蒸留（2）の酢酸エチル、イソブチルアルコール、及びイソアミルアルコール濃度は、ガスクロマトグラフィーにより定量を行った。カラムにはAgilent社 DB-624（内径 0.53mm、長さ 30m、膜厚 3 μ m、固定相 ポリシロキサン）を、キャリアーガスにはヘリウム（流速 6ml/min）を使用し、カラムの温度プログラムは（1）45 $^{\circ}$ C for 5min、（2）45-100 $^{\circ}$ C at 10 $^{\circ}$ C/min（3）100 $^{\circ}$ C for 2min とした。酢酸エチルについては酢酸ブチルを内部標準物質として高級アルコールと同時に定量を行った。なお、イソアミルアルコールの分析値には活性アミルアルコールも含まれる。

また、アセトアルデヒド濃度は酵素法（ロッシュ）

で測定した。酵素法では、亜硫酸と結合型になったアセトアルデヒドも定量される。

4. 樽貯蔵中の亜硫酸の消長

1998~2001年に蒸留され、密栓した斗瓶で保存されていたブランデー中留画分(212L, アルコール分57.6%, 総亜硫酸 127mg/L)を2001年12月26日にリムーザンの樽に移し、15℃の地下室で貯蔵・熟成させた。貯蔵・熟成開始後1年間に4回総亜硫酸濃度を測定した。

結 果

1. 蒸留中の亜硫酸の留出

図1に示すように、1次蒸留中は初留から3回目のサンプリングに掛けて亜硫酸濃度が高くなり、その後徐々に減少した。官能的には3回目のサンプリングから比較的強い亜硫酸臭がして、5-7回目のサンプルに強い亜硫酸臭を感じた。分析値と若干のズレがあるが、初期の留出液にはアセトアルデヒドも多く含まれているため、結合

型になっているのではないかと推察された。

2次蒸留では蒸留初期から高濃度の亜硫酸が留出し、その後徐々に減少した。

2次蒸留の中留画分(製品になる画分)には強い亜硫酸臭があったが、遊離型亜硫酸は5.6 mg/L しかなく、結合型亜硫酸が180 mg/L (2.81 mM) 含まれていた。中留画分にはアセトアルデヒドが156 mg/L (3.54 mM) 含まれており、大部分の亜硫酸はアセトアルデヒドとの結合型になっていると考えられる。

亜硫酸の留出率は1次蒸留(1)で57.5%、2次蒸留で69.9%(中留画分へは58.6%)、原料ワインに対するブランデー2次中留画分への留出率は33.7%であった。また、2次中留画分の亜硫酸濃度は、原料ワインの3.1倍であった。蒸留前のワインの遊離亜硫酸濃度を測定していないが、結合型亜硫酸のかなりの部分も留出しているのではないかと推定される。

なお、1次蒸留(2)及び2次蒸留の初留画分のアルコール分が次のサンプルよりも若干低くな

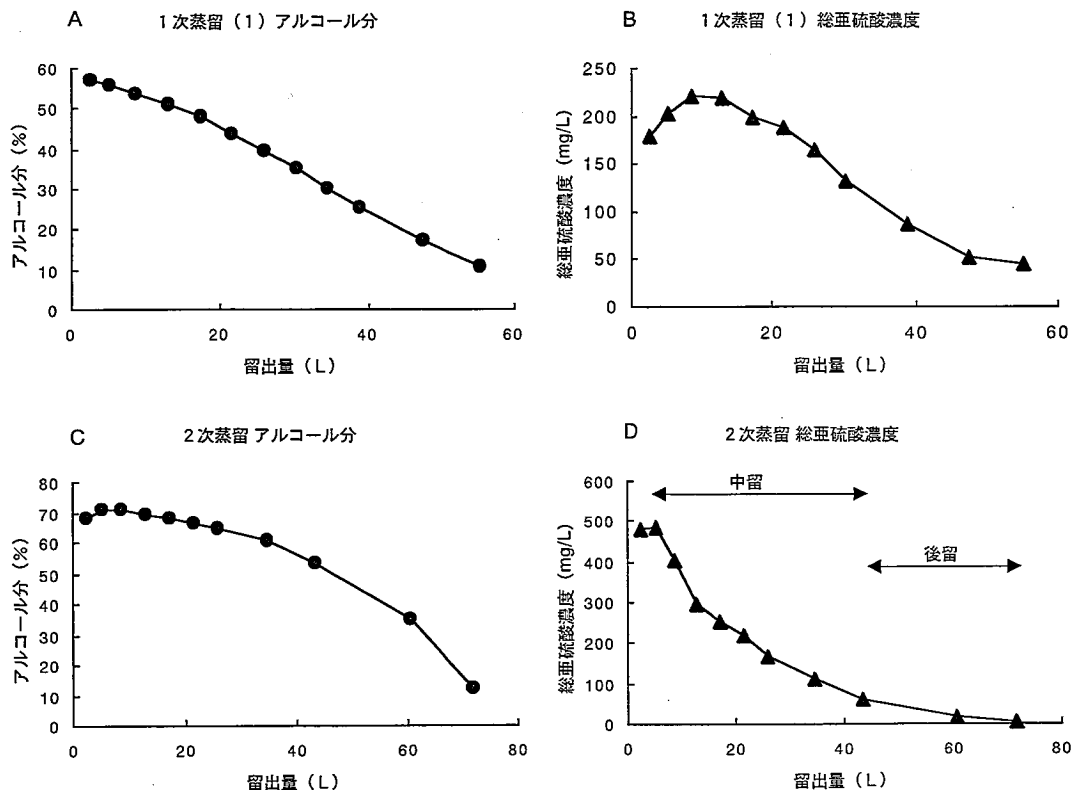


図1 ブランデー1次蒸留(A, B)及び2次蒸留(C, D)中のアルコール度数(A, C)と総亜硫酸濃度(B, D)の変化

考 察

っている（図1，3）のは，蒸留器の配管中に残った前回の留液が初留に混じった結果と考えられる。

2. ブランデーの樽熟成中の亜硫酸の消長

図2に示したように，ブランデーに含まれる亜硫酸は，樽熟成中に減少し，1年後にはほぼ消失した。樽の空隙を通して揮散したか，硫酸に酸化されたものと推定される。

3. 蒸留中の酢酸エチル及びイソブチルアルコール，イソアミルアルコールの挙動

図3に示すように，酢酸エチル，イソブチルアルコール，イソアミルアルコールとも初留の濃度が最も高かったが，イソブチルアルコール，イソアミルアルコールの濃度がその後徐々に減少したのに対し，酢酸イソアミルは急激に濃度が減少し，初留で留出する割合が高い¹⁾ことが確認された。

醸造学の教科書には，亜硫酸は蒸留の際，初留区分にかなり集まるが，留液にも残存するので香りが悪くなり，熟成を遅らせる²⁾と記載されている。今回，亜硫酸を含んだワインの蒸留中にサンプリング，分析を行ったところ，1次蒸留では初留の少し後の画分，2次蒸留では初留の亜硫酸濃度が高いものの，その後も徐々に減少しながら留出することが明らかになった。今回の蒸留の場合，酢酸エチルは，1次蒸留の初留カットで留出量の48.8%を除くことができたが，亜硫酸は初留カットで6.6%しか除くことができなかった。また，2次蒸留の中留画分には原料ワインの約3倍の亜硫酸が含まれており，2回の蒸留で亜硫酸が濃縮されることが明らかになった。2次蒸留の中留画分には強い亜硫酸臭があり，相当量の遊離亜硫酸が含まれていると推定されたが，実際には大部分の亜硫酸が結合型であり，アセトアルデヒドと結合しているものと考えられた。

しかし，留出した亜硫酸は樽熟成中に減少し，貯蔵前には127 mg/L あった総亜硫酸が約1年間でほぼ消失した。また，官能的にも亜硫酸臭は感じられなくなった。従って，亜硫酸を含んだワインから蒸留したブランデーであっても，樽熟成させれば，ブランデー原酒や甘味果実酒用に使用する場合に亜硫酸が問題にはならないことが明らかになった。

なお，わが国では亜硫酸を含んだワインを蒸留

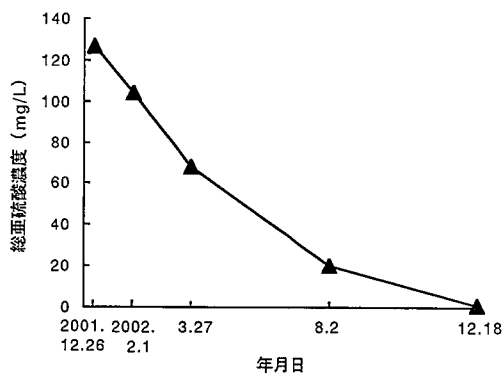


図2 ブランデー樽熟成中の総亜硫酸濃度の変化

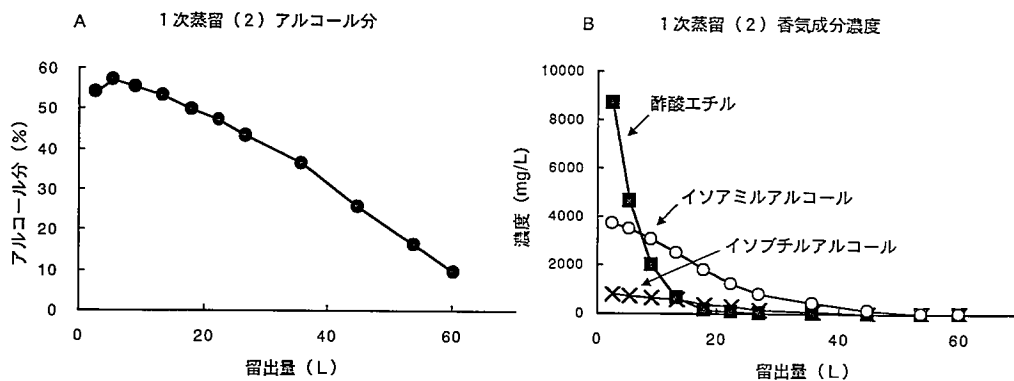


図3 ブランデー1次蒸留中のアルコール度数(A)と香気成分濃度(B)の変化

すると銅製の蒸留器が腐食する点^{3,4)}が重視される場合があるが、コニャックなどの著名なブランデー産地で亜硫酸を使用しない理由は、添加された亜硫酸が発酵中に生成されたアセトアルデヒドと結合して固定し²⁾、蒸留中にアセトアルデヒドが遊離してブランデーの品質に悪影響を及ぼすからと考えられている¹⁾。また、亜硫酸の添加によってワイン醸造中のアセトアルデヒドの蓄積が促進されることが報告されている⁵⁻⁷⁾。アセトアルデヒドは酢酸エチルと同様、初留のカットでかなり除くことができるが¹⁾、蒸留によって濃縮されるため、亜硫酸を含んだワインを蒸留する場合には、製品のアセトアルデヒド濃度にも注意する必要があると言える。

要 約

亜硫酸を含むワインをシャラント型ポットスチルを用いて、1次蒸留、2次蒸留を行ったところ、原料ワインに含まれる亜硫酸の33.7%がブランデー2次中留画分に留出し、2次中留画分の亜硫酸濃度は、原料ワインの3.1倍になった。しかし、総亜硫酸 127 mg/L を含むブランデー2次中留画分をリムーザーン・オークの樽に貯蔵したところ、亜硫酸濃度は徐々に減少し、1年後にはほぼ

消失した。

謝 辞

ブランデーの蒸留、サンプリング及び分析にご協力いただいた第96回酒類醸造講習（ワインコース）受講生及び国税局鑑定官室の皆さまに深謝致します。

引 用 文 献

- 1) R. Léauté, Distillation in Alambic, Am. J. Enol. Vitic., 41:90-103 (1990)
- 2) 2.4.2ブランデー, 「醸造学」, 大塚謙一編著, 養賢堂, p. 154-159 (1981)
- 3) 附 ブランデー, 「最新葡萄酒醸造法講義」, 東京国税局鑑定官室, p. 268-278 (1954)
- 4) 第5章 ブランデー, 「食品の熟成」佐藤信監修, 光琳, p. 149-158 (1984)
- 5) 乙黒親男, 渡辺正平, 醸協, 73:962-967 (1978)
- 6) B. J. Pilkington and A. H. Rose, J. Gen. Microbiol., 134:2823-2830 (1988)
- 7) S. K. Frivik and S. E. Ebeler, Am. J. Enol. Vitic., 54:31-38 (2003)