

ハチミツを用いた酒類に関する研究

(第7報) 褐変現象および固相抗酸化材の適用について

中山大樹, 矢ノ師正義, 永田妙子

(昭和41年10月28日受理)

Studies on the Application of Honey to Alcoholic Beverages

Part 7. On the Browning Reaction and the Application of the "Solid Antioxidants"

By Ooki NAKAYAMA, Masayoshi YANOSHI and Taeko NAGATA

It has been believed that the browning reaction of wines sweetened by honey is more pronounced than sweet wines with cane sugar. Through the experiments, the present authors demonstrated that honey does not promote browning of wines directly, but consumes sulfur dioxide.

In order to prevent the browning of honey wines without addition of too much sulfur dioxide, immersion of "solid antioxidants", i. e. calcium bisulfite; Amberlite IR-45 saturated by bisulfite, ascorbate or erithorbate; ferrous or cuprous ions combined with Dowex A-1, were tested. Among them, IR-45 with bisulfite was the most preferable. It liberates small amounts of sulfite constantly, and its antioxidizing capacity is comparable to 2000 ppm of potassium metabisulfite.

緒 言

著者らは数年間に亘ってハチミツを用いた酒類について研究して来たが、それらの結果にもとづいて、ハチミツ入り甘味ブドウ酒が市販されるようになった。その途上、ハチミツを入れたブドウ酒は酸化褐変が著しいということが言われたので、この問題について検討した。また、これを契機として固相抗酸化材を開発して、ハチミツ入りブドウ酒の酸化防止に用いる実験をおこなった。

ブドウ酒が大衆的に普及して来るにつれて、本格的な長いコルク栓でないものが広く使われるようになって来た。このような場合、特にブドウ酒が酸化されやすいときは、消費者に届く迄の間に褐変が進みがちであるが、香味の点からも法規の上からも、一定量以上に亜硫酸を加えることはできない。

そこで、例えば重亜硫酸イオンを吸着させた陰イオン交換樹脂を浸しておくような方法

は如何かと考えた。このようにすれば、イオン交換平衡の関係に従ってブドウ酒の中に常に微量の亜硫酸が放出され、これが酸化消費されれば、亜硫酸より更に解離度の高い硫酸になるので優先的に吸着され、引き続き、樹脂から亜硫酸が補充され、低濃度大容量の抗酸化剤としての役を果すものと予想される。

活性成分としては、亜硫酸の他、アスコルビン酸やエリソルビン酸などの食品用水溶性抗酸化剤の利用も考えられ、実用の点はともかくとして、理論上は第1鉄や第1銅イオンなども使えよう。また活性成分を固定する手段としては、酸性または塩基性のイオン交換樹脂の他、キレート樹脂や難溶性の塩なども考えられる。今回は実験しなかったが、例えばヒドロキノン系、チオール系、スルフィン酸系などの酸化還元樹脂も有効かと思われる。

飲物の中に異相を入れることは例に乏しいが、菓子や海苔ではシリカゲル等の乾燥剤の袋を同封することが常識となっているので、ブドウ酒の瓶の中に適当な形で固相抗酸化材を入れることも荒唐無稽とは言えまい。

供試料および実験方法

1. 供試ブドウ酒の調製

(1) 無補糖ブドウ酒 (NO): 昭和40 (1965) 年度山梨県勝沼産の甲州ブドウを搾汁し、補糖せず、メタカリ ($K_2S_2O_5$) を SO_2 として 100 ppm の割に加え、ブドウ酒酵母 *Sacch. cerevisiae* Hansen OC-2 を接種して発酵させ、おり引きご1966年5月まで約10~15°C に保持した。

(2) 補糖ブドウ酒 (AO): 糖分が合計26%なるように精製糖を加えて発酵させた他はNOと同じ。

(3) 砂糖添加無補糖ブドウ酒 (NS): NO 1.5 l に精製糖 150 g を溶解したものの。

(4) 砂糖添加補糖ブドウ酒 (AS): AO 1.5 l に精製糖 150 g を溶解したものの。

(5) ハチみつ添加無補糖ブドウ酒 (NH): NO 1.4 l にアルゼンチン産アカシヤ蜜 191 g を溶解したものの。

(6) ハチみつ添加補糖ブドウ酒 (AH): AO 6 l にアルゼンチン産アカシヤみつ 820g

TABLE I
供試酒の分析結果
Analysis of the Wines before Storage

供試酒 Wine	比重 Sp.Gr.	酒精 Alc.	還元糖 R.S. ^{a)}	総酸 T.A. ^{b)}	揮発酸 V.A. ^{c)}	pH	Absorbance		Sweetened by
							420m μ	530m μ	
		Vol. %	g	per	l				
1. NO	0.9940	7.82	0.9	5.8	0.6	3.6	16.8	8.6	None
2. AO	1.0260	12.32	1.1	5.7	0.7	3.5	16.7	8.6	Must+sugar
3. NS	1.0341	7.29	0.8	5.7	0.6	3.5	16.4	8.5	NO+sugar
4. AS	1.0663	11.48	1.0	5.7	0.7	3.4	16.3	8.4	AO+sugar
5. NH	1.0339	7.11	98.7	5.6	0.6	3.5	16.6	8.5	NO+honey
6. AH	1.0660	11.21	98.8	5.6	0.7	3.6	16.2	8.4	AO+honey

a) Reducing sugars as glucose. b) Total acids as tartaric. c) Volatile acids as acetic.

を溶解したものを。

供試ブドウ酒の一般分析結果は TABLE I のとおりである。

2. 固相抗酸化材の調製

イオン交換樹脂で処理した純水を 3 l の三角フラスコに入れ、約 10 分間煮沸して溶存酸素を追い出し、流動パラフィン層で覆い、サイフォンで取り出したものを脱気水とする。次の 7 種の抗酸化材を調製した。

(1) 亜硫酸イオンを吸着させた樹脂 ($\text{SO}_3 \cdot \text{I R45}$): 試験管に 5 ml の陰イオン交換樹脂 Amberlite I R45 と、3 g の重亜硫酸ナトリウムを入れ、脱気水を充たし、ゴム栓を施して、時々上下に転倒させながら 1 時間以上放置して亜硫酸イオンを吸着させたのち傾瀉により上澄を捨て、手早く脱気水で洗滌し、次にこれを添加するものと同じブドウ酒を充たして約 10 分間放置し、更に同じブドウ酒で数回洗滌する。ブドウ酒に添加する場合は、ブドウ酒自身で洗い込む。

(2) 亜硫酸イオンを吸着させた強塩基性樹脂 ($\text{SO}_3 \cdot \text{IRA 400}$): Amberlite I R-45 の代わりに IRA 400 を 7.4 ml 用いるほかは上記と同じ。

(3) 第 1 鉄イオンを吸着させた樹脂 ($\text{Fe} \cdot \text{A1}$): 50 ml 三角フラスコにキレート樹脂 Dowex A-1 を 30 ml、硫酸第 1 鉄を 3 g 入れ、同様に吸着させ、洗滌する。

(4) 第 1 銅イオンを吸着させた樹脂 ($\text{Cu} \cdot \text{A1}$): 50 ml 三角フラスコに塩化第 1 銅を 3 g 入れ、脱気水で数回洗滌して混在する第 2 銅を除き、10 ml の脱気水に懸濁し、溶解するまで濃アンモニア水を加える。これに Dowex A-1 を 30 ml 投入し、脱気水を充たし、以後前記同様に処理する。

(5) アスコルビン酸を吸着させた樹脂 ($\text{VC} \cdot \text{IR45}$): アスコルビン酸 0.2 g、I R-45 0.35 ml を用い、同様に処理する。

(6) エリソルビン酸を吸着させた樹脂 ($\text{Et} \cdot \text{IR45}$): 前記のアスコルビン酸の代わりにエリソルビン酸を用い、同様に処理する。

(7) 重亜硫酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$): 5 g の重亜硫酸ナトリウムを 50 ml の水にとかし、塩化カルシウムの 1 モル液を過剰に加え、生じた重亜硫酸カルシウムの沈殿を遠心分離し、脱気水で 2 回、ブドウ酒で 2 回、遠沈洗滌する。

3. 配合

アスコルビン酸またはエリソルビン酸を用いる場合は、実容量 24.8 ml の中型試験管に 23.5 ml のブドウ酒、その他の場合は実容量 360 ml のサイダー瓶に 340 ml のブドウ酒を入れるようにし、イオン交換樹脂等はブドウ酒の量に合算した。いずれも液面上にブドウ酒の量の約 $\frac{1}{18}$ に相当する空気が存在することになる。

ブドウ酒は、あらかじめ 60 °C に加熱したものを 60 °C に予熱した容器に分注し、更に容器ごと 60 °C に 30 分加熱して殺菌し、抗酸化剤もしくは抗酸化材を配合したのち、直に固くコルク栓を施して冷却した。

配合要領は TABLE II のとおりである。

4. 貯蔵および分析

ハチミツ添加補糖酒 (AH) は同じものを 4 本作り、冷蔵 (AH-O0)、室温貯蔵 (AH-

TABLE II
 抗酸化剤添加, 5 ヶ月貯蔵後の分析結果
*Analysis of Wines after Storage for Five Months
 with or without Antioxidants*

ブドウ酒 Wine	抗酸化剤等 Treatment	Absorbance		SO ₂ , Fe or Cu		pH
		420m μ	530m μ	Added	Found	
				<i>ppm</i>		
NO-0	None	31.9	17.4	none	—	3.4
AO-0	//	27.2	13.5	//	—	3.4
NS-0	//	28.7	16.6	//	—	3.2
NH-0	//	33.3	18.1	//	—	3.4
AS-0	//	26.5	14.0	//	—	3.4
AH-00	Cold storage	17.6	8.8	//	—	3.3
// -01	Room temp.	24.5	11.2	//	—	3.4
// -02	30 °C	25.1	12.0	//	—	3.2
// -03	50 °C	38.4	18.6	//	—	3.4
NS-1	K ₂ S ₂ O ₅	8.8	4.1	SO ₂ 2,000	1,711	3.2
AS-1	//	12.7	6.0	//	1,384	3.1
NH-1	//	7.4	3.4	//	1,803	3.2
AH-10	//	8.8	3.8	//	1,247	3.1
AH-11	//	8.9	4.6	SO ₂ 1,000	648	3.2
NS-2	//	12.5	4.9	SO ₂ 200	135	3.3
AS-2	//	16.4	7.8	//	98	3.2
NH-2	//	13.8	6.4	//	63	3.2
AH-2	//	14.6	6.2	//	47	3.2
NS-3	SO ₃ -IR 45 5 ml	9.3	2.2	SO ₂ 1,280	206	3.6
AS-3	//	16.7	4.8	//	230	3.6
NH-3	//	9.1	4.1	//	141	3.6
AH-30	// 5 ml	10.2	3.7	//	212	3.5
// -31	SO ₃ -IRA400 7.4 ml	5.8	2.7	//	563	3.2
// -40	FeSO ₄ ·7H ₂ O 7.8 g	27.2	14.0	Fe 1,600	600	3.2
// -41	Fe-A1 30 ml	11.4	4.3	Fe 0	214	3.6
// -50	Cu-A1 30 ml	14.7	6.8	Cu 0	28	3.7
// -42	AH-41+K ₂ S ₂ O ₅	9.3	4.0	SO ₂ 200	56	3.7
// -60	Ca (HSO ₃) ₂	11.7	3.7	// 9,000	238	3.4
// -70	VC 50 mg	27.4	12.6	None	—	3.2
// -80	Et 50 mg	28.0	13.5	//	—	3.2
// -71	VC 0.2 g, IR45 0.35 ml	23.9	11.6	//	—	3.6
// -81	Et 0.2 g, IR45 0.35 ml	26.0	11.2	//	—	3.6
// -72	AH-71+K ₂ S ₂ O ₅	17.5	11.6	SO ₂ 200	78	3.6
// -82	AH-81+K ₂ S ₂ O ₅	16.9	12.4	// 200	69	3.6

01), 30 °C 貯蔵 (AH-02) および 50 °C 貯蔵 (AH-03) をおこなった。他は, いずれも室温貯蔵のみをおこなった。期間は1966年5月9日から10月9日までの気温の高い5 ヶ月間である。

5カ月貯蔵後、光電比色計を用い、420 $m\mu$ および 530 $m\mu$ の波長に対する吸光度を測定して抗酸化作用の指標とした。また、必要に応じてリン酸添加蒸溜・ヨードメトリーによる亜硫酸定量³⁾、オキシニキレート⁴⁾の溶媒抽出・比色法による鉄、銅の定量¹⁾、pH 測定および、きき酒をおこなった。

実験結果および考察

供試酒の色調および溶存亜硫酸その他の分析結果を TABLE II に示す。

きき酒の結果、AH-03のみは弱いシエリー様香気とアルデヒド臭が感ぜられたが、他は亜硫酸臭以外の点は感能的に区別できず、亜硫酸臭は分析値と略々平行していた。従って分析値にもとづいて解析するのが妥当であろう。

(1) ハチミツ添加酒は褐変しやすいか：ハチミツを添加したブドウ酒は褐変しやすいという説があるが、亜硫酸無添加の場合または十分に添加した場合、砂糖を添加したものに比べて、むしろ褐変が遅かった。しかし、ハチミツを加えたものは残存亜硫酸の値が少なく出る傾向にあり、これはハチミツの中に亜硫酸を消費する成分があるためではないかと思われる。従って亜硫酸添加量が少ないときは、ハチミツのために亜硫酸の効果が減殺され、結果としてハチミツを添加したブドウ酒の方が褐変が著るしいことも有り得よう。

(2) 亜硫酸イオンを吸着させた樹脂：Amberlite IR-45に亜硫酸イオンを吸着させたものを加えると、メタカリを SO_2 として 1,000~2,000 ppm 加えたものと同程度の色調になり、 SO_2 200 ppm のものに比べて、遙に淡色である。しかも溶存亜硫酸の定量値は 200 ppm 前後である。溶存亜硫酸が 200 ppm では、やゝ多すぎるので、そのままでは実用に向かないが、時間をかけてブドウ酒と平衡させたものを使ったり、樹脂を選んだりすることにより、実用的なものが得られる見込みがある。

(3) 難溶性亜硫酸塩：無害な難溶性亜硫酸塩として重亜硫酸カルシウムを用いてみたところ、亜硫酸溶出量がやゝ多すぎるようである。抗酸化作用はすぐれているので、実際の場合、抗酸化コンパウンドの成分として使うことができよう。

(4) 第1鉄および第1銅誘導体について：Dowex A-1は pH 2以上で使えるということになっているが、ブドウ酒の pH である3台では溶出量が多すぎて実用には向かない。しかし、第1鉄を吸着させた Dowex A-1 と少量のメタカリを組み合わせると、それぞれの単用よりすぐれているので、一般に大容量難溶性の抗酸化材と、微量の可溶性“Messenger antioxidant”との組み合わせは有望と思われる。

(5) アスコルビン酸等について：櫛田ら²⁾はアスコルビン酸、エリソルビン酸などの単用はブドウ酒の酸化防止に著効がないことを報告しているが、これらを樹脂に吸着させたものを多量に加えても結果は略々同様であった。

要 旨

ブドウ酒にハチミツを添加すると褐変が著しいという説の真偽をたしかめた。その結果、ハチミツはブドウ酒の褐変を促進しないが、亜硫酸を消費することがわかった。

また、抗酸化剤の難溶性誘導体から成る固相抗酸化材を調製して、ハチミツを添加したブドウ酒に対する褐変防止作用を試験した。その結果、次のことがわかった。

亜硫酸イオンを吸着させた Amberlite IR-45 をブドウ酒に対して膨潤容量で約 1.5% 添加すると, 溶存亜硫酸は 200 ppm 前後となるが, 褐変防止効果は亜硫酸 1,000~2,000 ppm 添加に匹敵する。

重亜硫酸カルシウムを添加すると, 亜硫酸溶出量が 200 ppm を越すので実用的でないが, 褐変防止効果は著しい。

第 1 鉄または第 1 銅イオンをキレート樹脂 Dowex A-1 に吸着させたものは, 褐変防止効果が弱く, またブドウ酒の pH では鉄または銅の溶出がやゝ多く (214, 28 ppm), そのまゝでは実用にならない。しかし少量のメタカリと併用すると効果が著しい。

アスコルビン酸またはエリソルビン酸を Amberlite IR-45 に吸着させたものは殆んど効果がない。

結論として, 固相抗酸化材, 特に大容量難溶性の固相抗酸化材と微量の可溶性抗酸化剤の組み合わせはブドウ酒の酸化防止法として有望である。

おわりに望み, 御指導, 御協力頂いた小原巖, 櫛田忠衛教授はじめ研究施設の諸教官, マンズワイン株式会社の茂木社長, キッコーマン株式会社中央研究所の中村精次博士に深謝します。

文 献

- 1) 岡宗次郎他: 有機試薬による分離分析法 (下) 37~42 (1959) (共立出版)
- 2) 櫛田忠衛, 丸山智章, 吉田紘一: ブドウ酒醸造における酸化防止剤の利用に関する研究 (第 2 報) 本誌, 11, 65 (1964)
- 3) 山田正一: 醸造分析法 194 (1956) (産業図書)