

## 果醪およびブドウ酒の亜硫酸含量の調整について

渡辺正平, 天野義文, 加賀美元男

(昭和41年10月20日受理)

### On the Adjustment of Sulphur Dioxide Contents in Wine and Must

By Masahira WATANABE\*, Yoshihumi AMANO and Moto-o KAGAMI

Addition of sulphur dioxide to young wines is a ordinary preserving procedure widely used in winemaking. The authors studied the application of ion exchange process to adjust the concentration of sulphur dioxide in must which contained the excess of sulphur dioxide for prevent the fermentation at undesirable time. Also this paper presents the results obtained by treating wine with ion exchange resins for the purposs of removing the excess of sulphur dioxide from it selectively. On the property of ion exchange resin column method, the results indicated that in point of technical volume capacity Dowex A-1 in the tartrate form was superior to Amberlite IRA-93.

The results obtained with the column process also indicated that there was no undesirable effects on quality of the treated wine.

#### 緒 言

ブドウ酒の様な果実酒醸造工業においては、輸送などによりある期間、果汁の発酵を防止するため多量の亜硫酸を添加しなければならないが、それを任意の希望する時期に発酵させようとする場合、過剰の亜硫酸を除去する必要がある。従来、その方法として炭酸ガス処理、加温および攪拌による方法、または過酸化水素水で酸化し亜硫酸を硫酸とし、これを炭酸カルシウムで石膏としておとす方法などが提唱されている<sup>1),2)</sup>。

本実験においては原料ブドウ果粒を破碎し圧搾を行って果汁を分取し、発酵を一時おさえるために過剰のメタ重亜硫酸カリウムを添加し、発酵直前に亜硫酸の濃度を陰イオン交換により調整しブドウ酒を製造する方法を試みた。

またブドウ酒の貯蔵中、遊離の亜硫酸は結合型に移行し、その濃度が低下し種々な変質の原因となるため、常に亜硫酸を補足し遊離の亜硫酸を一定濃度に保つことが必要であるが、そのため総亜硫酸が増加し亜硫酸の許容濃度 450 ppm をこえる場合が生ずるが、その対策としてイオン交換による方法を試みたので、それらの結果を報告する。

\* Research Institute of Brewing, Yamanashi Prefecture.

## 実験の部

## 1. 供試料

a ブドウ果汁：昭和40（1965）年10月に採取した原料ブドウ（甲州種）を破碎し压榨して得た果汁を実験に供した。

b ブドウ酒：昭和39（1964）年度において甲州種より製造したものを使用した。

c イオン交換樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂として Amberlite IRA-400, Dowex 21 K および Duolite A-40 を供試した。

弱塩基性陰イオン交換樹脂として Amberlite IRA-93 を供試した。

## 2. 実験方法

実験に供した装置は内径 8mm, 長さ約210m のガラス製カラムに前記の樹脂を 5ml 宛充填したものである。なお樹脂の再生はそれぞれ下記のように行った。

a 強塩基性陰イオン交換樹脂：再生用溶液として 1N 苛性ソーダを用い樹脂容積の4倍量の再生液を 8 *vvh*（単位樹脂容積に対する1時間当りの流入液量）の流速にて処理したのち、水洗し更に 1N 塩酸をもって同様に処理したのち 1N 酒石酸溶液を用いて樹脂容積の4倍量を 8 *vvh* で流し酒石酸型とした。

b 弱塩基性陰イオン交換樹脂：再生用溶液として 1N 苛性ソーダおよび 1N 塩酸を用い、それぞれ樹脂容積の5倍量を流速 4 *vvh*, 再生温度 40~50°C で処理し、この操作を2回行いOH型としたのち、1N 酒石酸溶液の5倍量を用いて酒石酸型とした。

## 3. 分析方法

供試ブドウ酒および果醪に対する分析方法は下記の通りである。

a アルコール, 糖分, エキス, 総酸および揮発酸：常法により行った<sup>3)</sup>。

b 酒石酸：A. O. A. C. 法により行った<sup>4)</sup>。

c pH：ガラス電極 pH メーターにより測定した。

d 亜硫酸：従来 Ripper 氏法においては遊離の亜硫酸を定量する際、滴定の終点が不明瞭であり、且つ沃度還元性物質により正確を期し難いので、本実験においては下記の如き Rankine<sup>5)</sup> の方法を採用した。

分析装置：Fig.1 の如き Lieb-Zackerl 装置の改良型による。Cのシリンダーは圧調節装置であって、高さ約 600mm のシリンダーにT字管とガラス管（長さ約 600mm）を附したもので、圧の調節はガラス管を上下させて行う。

試薬の調製：（1）指示薬 0.1g のメチルレッドおよび 0.05g のメチレンブルーを 50%アルコールにとかして 100ml とする。（2）過酸化水素水（0.3%）3%の過酸化水素水 10ml をとり蒸留水で 100ml に希釈する。（3）リン酸（25%）リン酸（90%）280mi をとり蒸留水で 1l にする。（4）苛性ソーダ標準溶液（N/100）1度沸騰せしめたのち冷却した蒸留水に苛性ソーダ 0.41g をとかし 1l とする。この貯蔵瓶は 10ml ミクロピコレットに連結する。

操作：（1）0.3%過酸化水素水 10ml を梨形フラスコ（50ml 容）にとり、指示薬 3 滴を加え（紫色を呈す）稀苛性ソーダ溶液により褐色をおびた緑色を呈するまで調

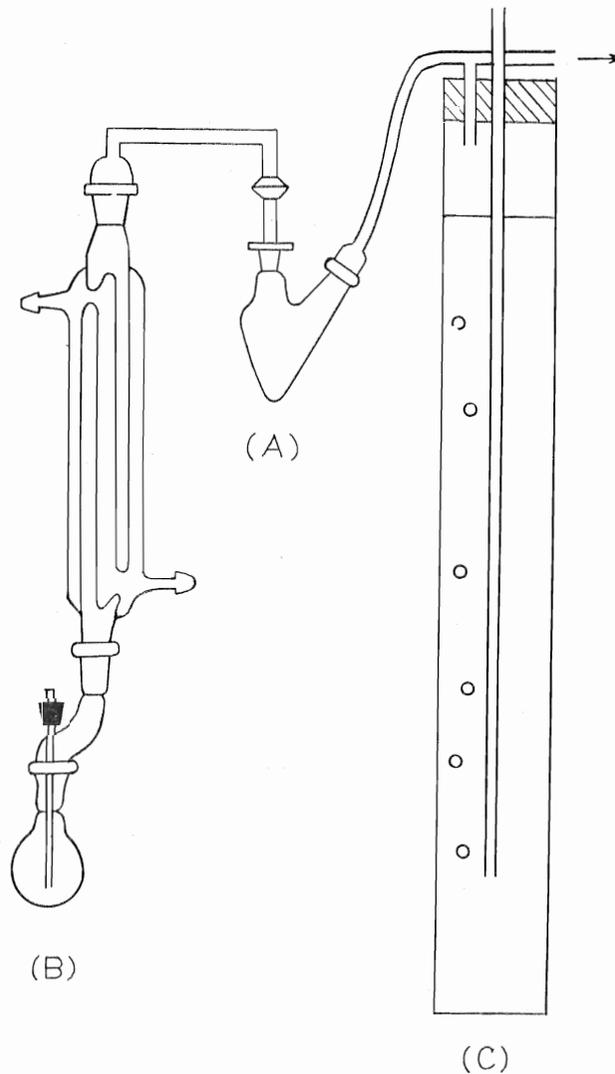


Fig. 1. A modified Lieb-Zacherl Apparatus.

節して装置に取り付ける (Fig.1 A)。(2) 試料 20ml および25%リン酸 10ml を 50ml 丸底フラスコ Fig.1Bにとり、冷却器の下部にとりつける。(3) 水流ポンプにより吸引を開始し15分間持続せしめる。指示薬は紫色に戻る。(4) 梨形フラスコを取りはずし、内容物をか性ソーダ標準溶液で緑褐色を呈するまで滴定する。



ブドウ酒 20ml をとった場合、遊離亜硫酸の濃度 [ppm] はその滴定 ml 数を16倍したものとなる。

次に結合形亜硫酸は過酸化水素水—指示薬溶液をとりかえたのち、同じ試料を用いて静かに沸騰せしめつつ15分間吸引操作を行い上記と同様にして定量する。

なお揮発酸の含有量が 1.2 g/l をこえる場合には盲検を行わなければならない。即ちリン酸添加のブドウ酒に数滴の過酸化水素水を加えたのち、前記同様に蒸留を行い、ここに得られた値から減ずる。また結合形亜硫酸の含有量が 160 ppm 以上の場合には 試料およびリン酸の添加量を半減して定量を行う。

### 実験結果並びに考察

#### 1. イオン交換樹脂の選定

上記の供試イオン交換樹脂において亜硫酸に対する除去特性および処理能力などに関する実験を行い、処理後における品質的特徴を含め下記の如き観点の下にイオン交換樹脂の選定を行った。

強塩基性陰イオン交換樹脂においてその分離特性に関し検討してみると、Amberlite IRA-400の分離特性は流入液中の亜硫酸の濃度が他の2種類の陰イオン交換樹脂 (Dowex 21 K および Duolite A-40) に対するものに比して高濃度において流入せしめたが、この2種類の樹脂の分離特性とほぼ同程度かそれ以上の傾向を示し、亜硫酸の選択除去の優れていることが認められたが、処理後のブドウ酒の品質において比較的に好ましくない影響が認められた。

次に Dowex 21 K および Duolite A-40 に関し同一亜硫酸濃度 (200 ppm) までの処理可能量は 21 K の方がより高い値を示し卓越していることが認められた。(TABLE 1, Fig.2)

次に近年急速に開発され有機物による汚染のきわめて少ない特長を有する巨大網目構造 (Macro Reticular Structure, MR型イオン交換樹脂) の樹脂として Amberlite IRA-93 を実験に供した (TABLE 1, Fig.3)。

以上により強塩基性陰イオン交換樹脂として Dowex 21 K および 強塩基性陰イオン交換樹脂として Amberlite IRA-93 を選出し供試した。

TABLE I  
供試陰イオン交換樹脂の特性  
*The Properties of Anion Exchange Resins used*

Trade name	Free SO <sub>2</sub>		Total SO <sub>2</sub>		Amounts of <sup>b)</sup> wine treated	Remarks
	Influent	Capacity <sup>a)</sup>	Influent	Capacity <sup>a)</sup>		
	mg/l wine	meq/ml resin	mg/l wine	meq/ml resin	ml/ml resin	
Dowex 21 K	355	0.23	470	0.34	39	Improved mech. stability, easier regeneration
Duolite A-40	340	0.24	470	0.36	32	
Amberlite IBA-400	460	0.35	560	0.40	30	
Amberlite IRA-93	530	0.24	660	0.30	14	Macroreticular resin

a) Technical volume capacity.

b) The amounts of wine treated to prescribed concentration (200 mg/l) of sulphur dioxide.

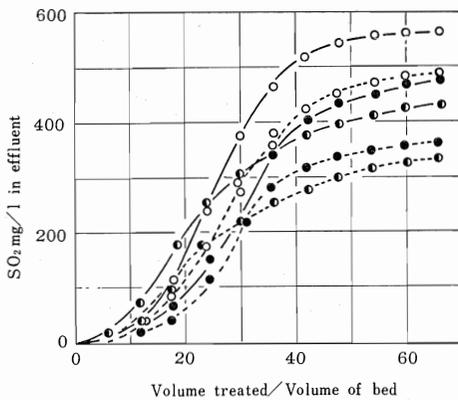


Fig. 2

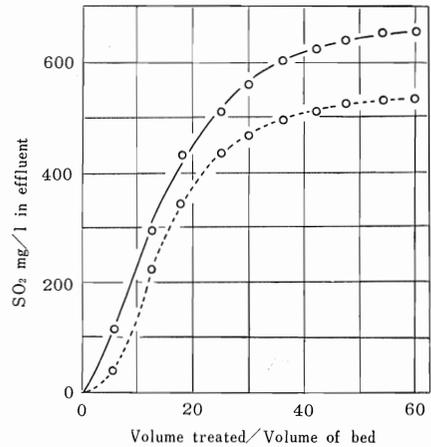


Fig. 3

Fig.2. Effluent concentration histories for the bed of strong-base anion group in tartaric ion exchange cycle. Resin volume: 5 ml, Flow rate: 20 *vvh*. Solid lines: Total  $\text{SO}_2$ , Dotted lines: Free  $\text{SO}_2$ . ○; Amberlite IRA-400; ●; Dowex 21K; ●; Duolite A-40.

Fig.3. Effluent concentration histories for the bed of weak-base anion exchange resin (Amberlit IRA-93) in tartaric ion exchange cycle. Resin volume: 5 ml, Flow rate: 20 *vvh*. Solid lines: Total  $\text{SO}_2$ , Dotted lines: Free  $\text{SO}_2$ .

## 2. 選定されたイオン交換樹脂の特性

ここに選出された Dowex 21K および Amberlite IRA-93 を使用し供試ブドウ酒および果醪に対して実験した結果は Fig.4 および Fig.5 の通りであり、これより算出された交換容量 (Technical volume capacity) および亜硫酸の所定濃度まで除去し得る処理可能量などを TABLE II, III に示した。

これらの図表よりブドウ酒および果醪において選出された陰イオン交換樹脂を比較すると、交換容量および所定亜硫酸濃度までの処理可能量はいずれも Dowex 21K の方が大なる値を示し効果的であることが認められ、また21K (酒石酸型) の方が IRA-93 (酒石酸型) より幾分吸着力の優れていることが明らかとなった (TABLE II, III)。

## 3. イオン交換処理にともなうブドウ酒および果醪の組成変化

ブドウ酒および果醪に対しそれぞれ選定した陰イオン交換樹脂を用い、所定の亜硫酸濃度 (約200ppm) までイオン交換処理を行い、処理前後における一般組成の変化を調べた結果、ブドウ酒および果醪ともに全般的に大なる変動はみられなかった (TABLE IV, V)。

而してこのイオン交換が酒石酸型で行われているにもかかわらず、処理後の酸度がブドウ酒および果醪のいずれにおいても減少しているが、これはイオン交換の結果増大した酒石酸イオンとカリウムとが酒石となって析出除去されるためと考えられる。この点がこの方法の特長の一つであって、一般にブドウ酒においてその貯蔵中に現われる障害の主なもの酒石の析出であり、これに対しては冷却法およびイオン交換法などの対策方法が必要とされるが、本実験の如くブドウ酒および果換中の亜硫酸の調整方法として酒石酸型にお

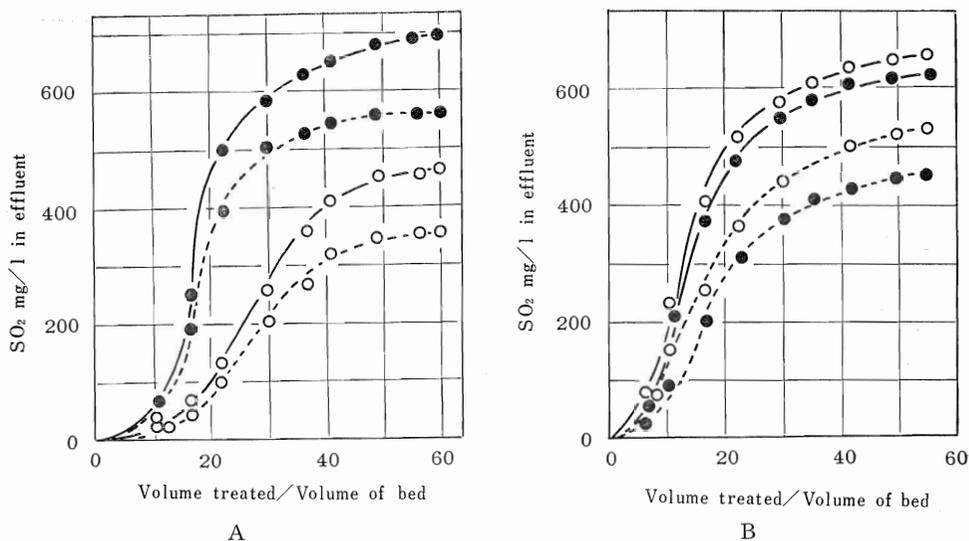


Fig. 4. Effects of flow rate on removal of sulphur dioxide from the wine.  
 A: Dowex 21K treatment. B: Amberlite IRA-93 treatment. Anion exchange resin: (CHOHCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> form, Resin volume: 5 ml, Flow rate: ○, 20 vvh; ●, 10 vvh. Solid lines: Total SO<sub>2</sub>, Dotted lines: Free SO<sub>2</sub>.

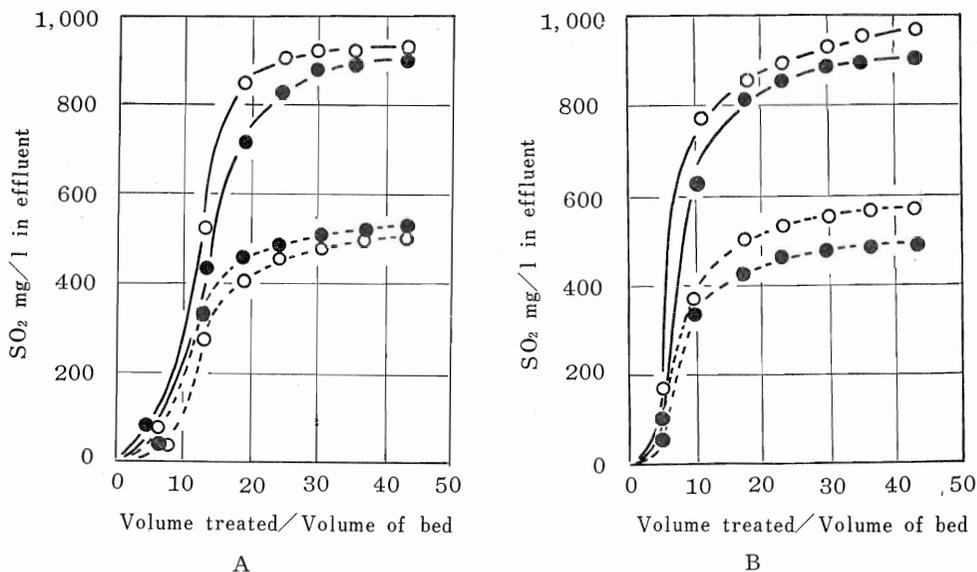


Fig. 5. Effects of flow rate on removal of sulphur dioxide from the must.  
 A: Dowex 21K treatment. B: Amberlite IRA-93 treatment. Anion exchange resin: (CHOHCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> form, Resin volume: 5 ml, Flow rate: ○, 20 vvh; ●, 10 vvh. Solid lines: Total SO<sub>2</sub>, Dotted lines: Free SO<sub>2</sub>.

TABLE II

陰イオン交換樹脂（酒石酸型）によるブドウ酒より SO<sub>2</sub> の除去  
*Sulphur Dioxide Removal from the Wine by Anion Exchange Resins in Tartrate form*

Ion exchange resins	Flow rate	Free SO <sub>2</sub>		Total SO <sub>2</sub>		Amounts of <sup>b)</sup> wine treated
		Influent	Capacity <sup>a)</sup>	Influent	Capacity <sup>a)</sup>	
	<i>vvh</i>	<i>mg/l</i> wine	<i>meq/ml</i> resin	<i>mg/l</i> wine	<i>meq/ml</i> resin	<i>ml/ml</i> resin
Dowex 21 K	{ 10	540	0.29	660	0.36	23
	20	355	0.23	470	0.34	39
Amberlits IRA-93	{ 10	455	0.31	620	0.31	18
	20	530	0.30	660	0.30	14

a), b): See TABLE I.

TABLE III

陰イオン交換樹脂（酒石酸型）による果醪より SO<sub>2</sub> の除去  
*Sulphur Dioxide Removal from the Must by Anion Exchange Resins in Tartrate form*

Ion exchange resins	Flow rate	Free SO <sub>2</sub>		Total SO <sub>2</sub>		Amounts of <sup>b)</sup> must treated
		Influent	Capacity <sup>a)</sup>	Influent	Capacity <sup>a)</sup>	
	<i>vvh</i>	<i>mg/l</i> must	<i>meq/ml</i> resin	<i>mg/l</i> must	<i>meq/ml</i> resin	<i>ml/ml</i> resin
Dowex 21 K	{ 10	495	0.16	909	0.30	11
	20	505	0.13	945	0.28	10
Amberlite IRA-93	{ 10	485	0.14	914	0.25	10
	20	575	0.11	990	0.24	9

a), b): See TABLE I.

TABLE IV

ブドウ酒に対する陰イオン交換処理（酒石酸型）の影響  
*Effect of the Anion Exchange Resins (Tartrate form) on the Constituents of Wine*

Treatment wine	Alcohol	Total SO <sub>2</sub>	Sugar	Extract	Acid		pH
					Total	Volatil	
	<i>Vol. %</i>	<i>mg/l</i>		<i>g/l</i>			
Dowex 21 K	13.8	186	9.4	37.2	4.58	0.85	3.80
Amberlite IR-93	13.1	174	9.2	38.8	4.06	0.82	3.60
None	14.2	660	10.5	48.6	5.55	0.88	3.34

TABLE V

果醪に対する陰イオン交換処理(酒石酸型)の影響  
*Effect of the Anion Exchange Resins (Tartrate form) on  
 the Constituents of Must*

Treatment with	Total SO <sub>2</sub>	Sugar	Acid		pH
			Total	Volatile	
	mg/l		g/l		
Dowex 21 K	205	142.3	4.36	1.03	3.87
Amberlits IR-93	186	139.6	4.29	0.98	3.78
None	1,000	153.3	6.28	1.59	3.05

けるイオン交換を行わせることにより, 亜硫酸の所要濃度への調整と同時に 酒石の析出による障害も併せて解決することができる。

#### 4. 生成ブドウ酒の特性

ブドウ酒製造原料として 採取されたブドウ果を破砕し圧搾して得られた果汁において, その SO<sub>2</sub> 濃度が 1000ppm 程度になるようメタ重亜硫酸カリウムを添加し 暫時発酵を停止せしめ保存された果醪に対し, 陰イオン交換樹脂(酒石酸型)を用い SO<sub>2</sub> 濃度を 100~200 ppm までイオン交換により調整を行い, 常法によりブドウ酒を製造し生成されたブドウ酒について比較検討した結果, 総酸および総酒石酸量が減少し 且つ品質の点においても遜色のないことが認められた (TABLE 6)。

TABLE VI

陰イオン交換処理(酒石酸型)された果醪の発酵  
*Fermentation of the Musts treated with Anion Exchange  
 Resins in Tartrate form*

Components	Treatment with			
	Dowex 21 K		Amberlite IR-93	
	Raw material (Must)	Product (Wine)	Raw material (Must)	Product (wine)
Alcohol (Vol.%)	—	14.7	—	14.0
Total SO <sub>2</sub> (mg/l)	155	95	208	172
Total acids (g/l)	4.49	3.81	4.32	34.8
Volatile acids (g/l)	0.97	0.67	0.90	0.81
Tartaric acid (g/l)	3.2	2.1	3.1	2.2
Sugars (g/l)	142.0	2.15	138.7	31.5
Extract (g/l)	—	17.0	—	45.2
pH	3.86	3.20	3.80	3.65

#### 総 括

原料ブドウ果醪に対し 暫時, 発酵防止の目的をもってメタ重亜硫酸カリを過量に 添加し

( $\text{SO}_2$  約1000ppm), 以後必要に応じ  $\text{SO}_2$  濃度を発酵可能の程度までに調整する方法としてイオン交換法の適用を試みた。

また総亜硫酸として所定の濃度以上に含有しているブドウ酒に対し 同様にイオン交換法を適用したが, その結果を要約すれば次の通りである。

- 1) カラム法により Dowex 21K および Amberlite IR-93 を用い, いずれも酒石酸型となしブドウ酒および果醪中の亜硫酸含有量の調整を行った。
- 2) イオン交換樹脂の吸着性は, Dowex 21K の方が Amberlite IR-93 に比較して交換容量および所定  $\text{SO}_2$  濃度 (約200ppm) までの処理可能量などの点において幾分優れていることが認められた。い
- 3) イオン交換処理後のブドウ酒および果醪の組成にみられる特長は, 酒石酸型による処理にもかかわらず 総酸量が減少することであって, これは交換反応の結果ブドウ酒および果醪に移行し増大した酒石酸がカリウムと結合し, 酒石として沈澱析出するためと思われる。また原料果汁に対するイオン交換処理により 製造されたブドウ酒においても, またブドウ酒に対する直接処理においても品質的に特に悪影響は認められなかった。

#### 文 献

- 1) STUHRK, A.: Versuche zur einfachen Entschwefelung von Traubenmosten. *Deut. Wein-Ztg.*, **93**, 219 (1957)
- 2) BELOGUROW, D. W. und I. M. WOSKOBOIMIKOW: Die Verwendung von Wasserstoffperoxyd zur Desulfiterung von Saften, Mosten und weinen. *Vinod. Vinog.*, **17** 14 (1957). Ref. *Weind. u. Keller*, **5**, 149 (1958)
- 3) 東京大学, 農芸化学教室: 実験農芸化学, 上巻, 朝倉書店, 東京 (1960)
- 4) LEPPER, H. A.: *Official methods of analysis of the A. O. A. C.*, 7th Ed., 173, Association of Official Agricultural Chemists, Washington (1950)
- 5) RANKINE, B. C.: New method for determination of sulphur dioxide in wine. *Aust. Wioe Brew. & Spir. Rev.*, **80**, 14 (1962)