

## 白ブドウ酒に及ぼす EDTA とアスコルビン酸 の影響について

丸山 智章, 櫛田 忠衛  
(昭和41年10月30日受理)

### Effects of EDTA and Ascorbic Acid on the Quality of White Wines

By Chiaki MARUYAMA and Tadae KUSHIDA

Effects of 50 to 200 ppm of disodium monocalcium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) and 200 ppm of ascorbic acid (AA) on the chemical composition, absorbance and flavor of a white wine were investigated during the storage for ten months.

Contents of aldehydes were generally increased in small quantities by the agents, and Fe (9.9 mg/l) and Cu (1.5 mg/l) contained a very small amount in the original wine were removed perfectly by EDTA which remained almost intactly. Colors of wines were always decreased by AA, and increased (in the case of normal wines) or decreased (in the case of pomace wines) by the mixtures of AA and EDTA.

The sunlight deepened the color of the wine, especially, in case of the additions of EDTA alone.

The differences of flavor were scarcely detected among the wines added these agents.

#### 緒 言

元来、金属キレート試薬であるエチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) は最近食品の安定剤として注目されるようになった。それはEDTAが食品中の重金属やアルカリ金属を封鎖して、金属イオンによる食品の色、香り、味などの変化を防止する可能性があると考えられるからである。

酒類にEDTAを適用した研究には、ビール中に含有する微量金属の除去<sup>1)</sup>、清酒の着色防止<sup>2)</sup>、ブドウ酒の酒石析出防止<sup>3)</sup> などもあるが、一番多いのはブドウ酒中の金属イオンを除去して酒質の変化を防止する研究である<sup>4~9)</sup>。

またEDTAをアスコルビン酸 (AA) と併用して、ビール、炭酸飲料、果実缶詰などに添加した研究<sup>4)</sup> もある。それによるとEDTAはAAの抗酸化作用を保護して着色防止に役立つようである。

食品に実用されるのはEDTAではなくて、そのジナトリウム塩 (EDTA-Na<sub>2</sub>) またはジナトリウム・モノカルシウム塩 (EDTA-Na<sub>2</sub>Ca) で、両者ともほぼ同程度の効力がある<sup>4,10)</sup>。毒性の点は普通食品に用いられる程度では全然問題にならない<sup>4)</sup>。従って米国においては1964年EDTAの使用が許可された<sup>4,11)</sup>。しかしわが国ではまだ一般に許可されていない。

今回著者らはブドウ酒の品質改良にEDTAが役立つかどうかを再検討するため、試醸酒を用いて貯蔵中におけるEDTAの金属除去作用、AAとの関係および香味に与える影響などを試験したのでその結果を報告する。

## 実験方法

### 1. 供試ブドウ酒の醸造

昭和40 (1965) 年10月、山梨県産甲州ブドウ (44.6 kg) を破砕機で破砕、除梗して得た果醪 (43.1 kg) に SO<sub>2</sub> 100 ppm になるようにメタカリを添加した。その果醪を銅製金網上にのせ自然流出果汁 (18.4 kg) を得、砂糖で10%補糖して、20 l 入り硫酸ビンに分注し、金網上に残った果醪 (24.7 kg) はプラスチック製バットに入れて、共に 13~17 °C の地下発酵室に運び、約8時間後酒母として Sacch, cerevisiae Hansen, OC-2 酵母を果汁または果醪に対し2%添加した。果汁の屈折計度は16.0、総酸 8.95 g/l, pH 3.3 であった。果醪の方は4日間発酵させてから圧搾し、発酵液 (14.7 kg) と粕 (10.0 kg) を分離し発酵液には砂糖で10%補糖して20 l 入り硫酸ビンに分注した。なお自然流出果汁は約10日後に発酵を開始した。

### 2. EDTAとアスコルビン酸の添加

約2ヵ月後、上記ブドウ酒の上澄液をとり、2 l 容醤油瓶に2 l ずつ分注し、TABLE I に

TABLE I  
EDTAとアスコルビン酸の添加量  
Amounts of EDTA-Na<sub>2</sub>·Ca and Ascorbic Acid Added to the Wines

Sign (Wine)	Addition	
	EDTA-Na <sub>2</sub> Ca	Ascorbic Acid) (AA)
	ppm	ppm
Fa)	O	—
	EA	50
	EB	100
	EC	200
	AB	—
	EAB	100
Sb)	O	—
	EA	50
	EB	100
	EC	200
	AB	—
	EAB	100

a) Wines made from free run juice.

b) Pomace wines.

示す如く EDTA- $\text{Na}_2 \cdot \text{Ca}$  (第一化学薬品K.K.) とアスコルビン酸 (武田薬品K.K.) を添加し、コルク栓を付してよく振とう溶解させた。

### 3. ブドウ酒の貯蔵、分析、きき酒および日光照射

ブドウ酒は瓶を立てた状態で  $10 \sim 15^\circ\text{C}$  の地下室に約10カ月間貯蔵した。その後一部のブドウ酒を 550 ml 容の無色ブドウ酒瓶に 520 ml 宛入れ、コルク栓を付して、日光に約40時間当てた。

銅および鉄の定量は本島<sup>12)</sup>の方法にならって次のごとく実施した。分液漏斗にブドウ酒 10 ml をとり、少量の水を加え、3 ml の 1% オキシソ酢酸液を加え、アンモニヤ水を滴下して pH 3~4 となし、水を加えて全液量を 50 ml となし、更に 10 ml のクロロホルムを加え、1分間激しく振とう後、下層の金属オキシソ錯塩抽出液をあらかじめ約 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れた試験管にとり、軽く振とう後、日立 101型、分光光度計で銅は 410  $m\mu$ 、鉄は 470  $m\mu$  で測定した。

EDTAの定量には VOGEL<sup>13)</sup>、戸塚<sup>10)</sup>らの方法があるが、本実験では戸塚らの方法を参考にして次の如く実施した。ブドウ酒 5 ml を試験管にとり、1% 硝酸コバルト溶液 0.3 ml および30%過酸化水素水 0.2 ml を加え、沸騰水浴中にて20分間加温し、常温迄冷却する。ブドウ酒 5 ml に水 0.5 ml を加えて同様処理したものを対照として前記分光光度計で 530  $m\mu$  を測定した。

アスコルビン酸の定量は MOLLENHAUER<sup>14)</sup>の方法で前に記した<sup>15)</sup>通りである。

色調の測定は日立 EPW-4 型光電光度計を用い、430~660  $m\mu$  迄の 8 カ所の波長の吸光度を測定し、各波長における吸光度の総和を全色度 (TC) とし、430  $m\mu$  における吸光度 ( $D_{430}$ ) と 530  $m\mu$  における吸光度 ( $D_{530}$ ) との比を褐変指数 (BIN) として算出した。きき酒は当研究所員に依頼し、総合点 1~3 を与える方法で、小さいもの程優秀とした。

## 実験結果および考察

1. EDTAおよびAAを添加して約10カ月貯蔵したブドウ酒の一般分析結果は TABLE II に示す通りである。自然流出果汁で作ったブドウ酒 (並ブドウ酒と略す、記号F)、残りの粕で作ったブドウ酒 (粕ブドウ酒と略す、記号S) とともに EDTA、AA の添加による成分変化はあまり大きくなく、わずかに揮発酸が減少し、アルデヒドが増加した。且つ並ブドウ酒に限りエキスが減少し、揮発エステルがやゝ増加した。

2. ブドウ酒中の銅、鉄および AA と EDTA の分析結果は TABLE III に示す通りである。鉄が銅よりも多い事は一般のブドウ酒と一致している<sup>16)</sup>が粕ブドウ酒よりはむしろ並ブドウ酒の方に金属含量が多かった。しかしブドウ酒中の金属は仕込時における金属類との接触による影響を多分に受けるものであるから、原料中の差であるかどうかはわからない。次にこれらの金属が EDTA 50 ppm の添加により、ブドウ酒 10 ml 中  $\gamma$  以下に消失することが認められた。しかし試醸酒中にある位の微量ではそれを除去しても酒質を向上することは期待できないであろう。

並ブドウ酒では AA を加える事により銅、鉄の量が減少したが粕ブドウ酒ではその傾向がはっきり現われなかった。粕ブドウ酒には果皮中の窒素化合物やタンニン色素等が過剰

TABLE II

EDTAとアスコルビン酸を添加して10カ月貯蔵後における  
白ブドウ酒の一般分析結果  
*Analyses of the White Wines Added the Agents  
and Stored for Ten Months*

Sign (Wine)	Alc.	R.S. <sup>a)</sup>	EX	T.A. <sup>b)</sup>	V.A. <sup>c)</sup>	V.E. <sup>d)</sup>	Ald. <sup>e)</sup>	pH	
	Vol %			g/l		mg/l			
F	O	13.7	0.77	22	5.4	0.57	195	13	2.99
	EA	14.3	0.78	18	5.3	0.53	181	18	2.99
	EB	14.2	0.78	17	5.3	0.52	180	19	3.00
	EC	14.3	0.79	22	5.4	0.52	220	21	3.00
	AB	13.7	0.78	21	5.4	0.53	252	13	3.00
	EAB	13.8	0.78	19	5.4	0.52	181	27	3.00
S	O	13.6	0.22	21	5.4	0.40	146	16	3.20
	EA	13.7	0.22	16	5.4	0.39	141	20	3.20
	EB	13.7	0.22	16	5.4	0.37	157	20	3.22
	EC	13.6	0.23	16	5.4	0.34	187	22	3.21
	AB	13.8	0.22	19	5.4	0.39	127	21	3.20
	EAB	13.8	0.22	16	5.4	0.35	132	20	3.22

a) Reducing sugars as glucose. b) Total acids as tartaric. c) Volatile acids as acetic. d) Volatile esters as ethylacetate. e) Aldehydes as acetaldehyde.

TABLE III

10カ月貯蔵後における白ブドウ酒の鉄, 銅, EDTAおよび  
アスコルビン酸の分析結果  
*Amounts of Cu, Fe, Ascorbic Acid and EDTA of the  
White Wines Found after Storage for Ten Months*

Sign (Wine)	Cu	Fe	Ascorbic Acid (AA)	EDTA <sup>a)</sup>	
	ppm	ppm	ppm	ppm	
F	O	1.5	9.9	2	—
	EA	0.0	0.0	0	50
	EB	0.0	0.0	0	100
	EC	0.0	0.0	0	200
	AB	0.8	5.5	9	—
	EAB	0.0	0.0	0	100
S	O	1.1	6.9	0	—
	EA	0.0	0.0	0	50
	EB	0.0	0.0	0	100
	EC	0.0	0.0	0	200
	AB	0.9	7.0	0	—
	EAB	0.0	0.0	0	100

a) Approximate amounts.

に入っているために, それに影響されて完全に消失し, 金属を除去する余裕がなかったものと考えられる。AAが金属を除去する機構は不明である。

並ブドウ酒において, AAを100 ppm添加したものはAAがわずかに残ったが, EDTAと併用したものは完全に消失し, また対照酒にわずかに存在するAAがEDTA添加酒

にはないことなどからAAはEDTAまたはEDTA-金属イオンと化合して消失するものと考えられる。

この実験で採用したEDTAの定量方法は必ずしも完全なものではなく、分析値はおおよそその値であるが、ブドウ酒中では変化なくその大部分を残しているものと考えられる。

3. ブドウ酒の色調を測定した結果はTABLE IVに示す通りである。並ブドウ酒に比較して粕ブドウ酒の着色増加は激しい、これは果皮中の色素の溶出のほかに着色現象に關与する窒素化合物、タンニンなどが多い結果と考えられる。

TABLE IV  
普通のブドウ酒と日光照射したブドウ酒の吸光度  
*Absorbances of the Normal and Sunstruck Wines*

Sign (Wine)	Normal wines				Sunstruck Wines <sup>a)</sup>				
	Absorbance		B.I.N. <sup>b)</sup>	T.C. <sup>c)</sup>	Absorbance		B.I.N. <sup>b)</sup>	T.C. <sup>c)</sup>	
	D430	D530			D430	D530			
F	O	0.091	0.030	0.33	0.291	0.072	0.018	0.25	0.290
	E A	0.088	0.030	0.34	0.284	0.112	0.039	0.35	0.377
	E B	0.087	0.028	0.32	0.276	0.102	0.038	0.37	0.359
	E C	0.091	0.030	0.33	0.286	0.116	0.038	0.33	0.385
	E A B	0.068	0.014	0.20	0.171	0.064	0.013	0.20	0.162
S	E A B	0.101	0.028	0.28	0.296	0.127	0.044	0.35	0.442
	O	0.418	0.178	0.43	1.566	0.600	0.245	0.41	2.230
	E A	0.351	0.158	0.45	1.312	0.638	0.245	0.38	2.268
	E B	0.370	0.163	0.44	1.402	0.670	0.258	0.39	2.402
	E C	0.378	0.165	0.44	1.426	0.679	0.262	0.39	2.429
A B	0.348	0.154	0.44	1.305	0.568	0.230	0.41	2.083	
E A B	0.335	0.130	0.39	1.158	0.510	0.190	0.39	1.812	

a) Suned for 40 hours. b) Browning index number ( $D_{530}/D_{430}$ ). c) Total color : The sum of the absorbance at 430, 470, 500, 530, 550, 570, 610 and 660  $m\mu$ .

ブドウ酒を日光照射すると並ブドウ酒の対照ブドウ酒とAAのみ添加したブドウ酒は共に着色度は減少した、その機構は不明である、他のものは総て着色度を増加した。なお粕ブドウ酒の褐変指数はわずかに減少する傾向を示した。

EDTAのみを添加すると並および粕ブドウ酒ともに全色度を減少するが、日光照射によって430  $m\mu$ , 530  $m\mu$ , 全色度は増加し、その増加度もEDTAの多いもの程大きくなる傾向にあった。この関係は粕ブドウ酒では明瞭であるが、並ブドウ酒ではあまりはつきりしなかった。

AAを添加したものは、並および粕ブドウ酒ともに着色度は小さくなり、特に並ブドウ酒ではその傾向が大きい、しかしEDTAと併用すると並ブドウ酒では430  $m\mu$ と全色度が増加し、特に日光照射によってその値が増大する。粕ブドウ酒では淡色となり、EDTAがAAの着色防止の性質を更に推進するものと考えられる。

4. きき酒結果はTABLE Vに示す通りである。一般に粕ブドウ酒の方が当然品質は落ちると思われるので並ブドウ酒と分け、別々に採点していただいた。各群内では大差ないが、しいて優劣をつけるならば、並ブドウ酒ではEDTAのみ100 ppm添加したものが最良で

TABLE V

## きき酒成績

## Taste Testing of the White Wines

Sign (Wine)	Panel							Total Score	Rank	
	A	B	C	D	E	F	G			
F	O	2	2	1	1	3	2	2	13	2
	EA	2	3	2	2	2	1	1	13	2
	EB	2	3	2	1	2	1	1	12	1
	EC	2	3	2	2	2	3	2	16	4
	AB	1	1	3	3	1	2	3	14	3
	EAB	2	2	1	2	2	2	2	13	2
S	O	2	1	1	2	2	1	1	10	1
	EA	2	2	1	1	2	2	3	13	3
	EB	2	2	2	1	2	1	2	11	2
	EC	3	2	1	3	2	2	2	15	4
	AB	3	1	2	3	2	2	2	15	4
	EAB	2	2	3	2	2	3	2	16	5

あり, 200 ppm 添加したものは悪かった。また粕ブドウ酒では対照酒が最良であり, 混合添加したものが悪かった。両者を総合してみると, EDTAのみ 100 ppm 添加したものと対照酒がほぼ同じ位に良く, EDTA 200 ppm 添加したブドウ酒は悪い結果となった。

## 要 旨

甲州種のブドウを破碎し, 自然流出果汁と残りの粕とに分けて発酵させ, 並ブドウ酒と粕ブドウ酒を醸造し, これに EDTA-Na<sub>2</sub>Ca (EDTA) とアスコルビン酸 (AA) を各種の割合に添加し, 約10カ月間貯蔵後, 化学分析ときき酒を行ない, また一部のブドウ酒を日光照射 (約40時間) して, ブドウ酒の品質に与える影響を検討した。主な結果は次の通りである。

1) 添加剤による各ブドウ酒間の一般成分の差は大きくないが, アルデヒドが増加する傾向を示した。粕ブドウ酒では EDTA の添加によりエキスが減少した。

2) ブドウ酒中の微量の金属 (Cu 1.5 mg/l, Fe 9.9 mg/l) は EDTA 50 ppm 添加によりほぼ完全に消失した。AA を並ブドウ酒に加えると, 銅, 鉄は減少し, EDTA と混合添加すると AA は消失する傾向にある。EDTA は消失することなくブドウ酒中に残存する。

3) AA を加えたブドウ酒の着色度は小さいが, EDTA と併用すると並ブドウ酒では全色度が増加し, 粕ブドウ酒では逆に全色度は更に小さくなる。日光照射すると並ブドウ酒の対照酒と AA のみ加えたブドウ酒の着色度は減少したが, 他のものは総て着色度は増加した, 特に EDTA のみを加えたものでは著るしい。

4) きき酒結果は余り大差ないが, しいて優劣をつけるならば EDTA 100 ppm 添加酒が良く, EDTA 200 ppm 添加したブドウ酒は悪い結果となった。

終りに, きき酒その他にご協力, ご指導を戴いた小原巖教授をはじめ, 研究所の諸先生に御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) GRAY, P. P. and I. STONE: Trace metal chelation in beer with EDTA. *Walters. Lab. Comm.*, **23**, 181 (1960)
- 2) 正井成之: 清酒の色調 (I) 愛知食工試年報, **6**, 32 (1965); Ref. 日化総覧, **40**, 1179 (1966)
- 3) CANTARELLI, C.: Prevention des précipitations tartariques. *Ann. Tech. Agr.*, **12**, 343 (1963); Ref. *Am. J. Enol.*, **15**, 165 (1964)
- 4) THOMAS, E. F.: EDTA in food. *Food Tech.*, **18**, 1874 (1964); Ref. 食品工業, **8**, 137 (1965)
- 5) CANTARELLI, C.: Sodium ethylenediaminetetraacetate for stabilizing wines with metal-induced diseases. *Riv. Viticolt. Enol.*, **8**, 200 (1955); Ref. *C. A.*, **50**, 1259 (1956)
- 6) DEIBNER, L. and H. BOUZIGUES: Action of iron-removing agents employed in oenology. *Ind. Agr. et Aliment.*, **71**, 833 (1954); Ref. *C. A.*, **49**, 15167 (1955)
- 7) JOSLYN, M. A., A. LUKTON and A. CANE: Removal of excess copper and iron from wine. *Food Tech.*, **7**, 20 (1953)
- 8) KRUM, J. K. and C. R. FELLERS: Clarification of wine by a sequestering agent. *Food Tech.*, **6**, 103 (1952)
- 9) JOSLYN, M. A. and A. LUKTON: Mechanism of copper casse fermentation in white table wine. *Food Res.*, **21**, 384 (1956)
- 10) 戸塚昭, 椎木敏, 山川浩一郎, 志垣邦雄: 清酒に混和された EDTA の分析について 醸協誌, **60**, 159 (1965)
- 11) Additive shows promise in color, taste control. *Am. Soft. Drink J.*, **118**, (182), 30 (1964)
- 12) 本島健次: 有機試薬による分離分析法 (下) p. 18, 東京共立出版 (1961)
- 13) VOGEL, V. and J. DESHUSSES: Determination of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in food, Particularly in wines. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, **53**, 175 (1962); Ref. *C. A.*, **57**, 17206 (1962)
- 14) MOLLENHAUER, H. P.: A simple method for the determination of ascorbic acid in wine. *Aust. Brew. Wine J.*, **77**, 36 (1959)
- 15) 榎田忠衛, 伊藤けさ子: 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1報) 本誌, **10**, 31 (1963)
- 16) 穂積忠彦: ブドウ酒 微生物工学講座, **7**, p. 267, 東京共立出版 (1957)