

低亜硫酸含有白ブドウ酒の製造に関する基礎的研究

(第1報) PVPPによる脱ポリフェノール処理の甲州種
白ブドウ酒に及ぼす影響について

小泉智恵子, 櫛田忠衛
(昭和45年2月10日受理)

Fundamental Studies on the Production of the Stable White Wine Involved Low Amount of Sulphur Dioxide

Part 1. Effects of PVPP Fining on Polyphenol Composition and Characteristics of Koshu White Table Wine

By Tiekko KOIZUMI and Tadae KUSHIDA

By the fining of Koshu white table wine with insoluble synthetic resin, PVPP (Polyvinyl-polypyrrolidone), the color was faded about fifty percent, and the browning was almost prevented for three months, while the sulphur dioxide was rapidly decreased. The polyphenols of smaller molecule such as leucoanthocyanin and catechin were removed and the composition of residual polyphenols was imitated that of the old wine aged for several years, and the taste of the wine was improved. Moreover, by this treatment, alcohol, reducing sugar, total acid, iron and potassium were little affected, and copper and bound sulphur dioxide were decreased a little, while protein was absorbed and removed completely.

緒 論

白ブドウ酒の褐変防止には、古くから、強い還元剤である亜硫酸が多量に使われて来たが、最近の食品添加物に対する情勢から、亜硫酸及びその類似薬品類の添加に頼らない、新しい褐変防止策が求められている。一般に白ブドウ酒には、醸造時に雑菌を押えるために加えられる約 100 ppm の亜硫酸の他に、その貯蔵熟成中に主に褐変を防止するため最高 350 ppm に及ぶ亜硫酸が追加使用されている。ところで、白ブドウ酒の褐変は主としてポリフェノール類の酸化によるとされている¹⁾から、亜硫酸の添加量を下げるためには、ポリフェノールを適当な方法で制限することが早道と思われる。このような新しい考え方で、低亜硫酸含有の白ブドウ酒製造が可能かどうかについて、検討することとした。

ポリフェノール除去剤としては、天然物である、カゼイン、ゼラチン、卵白等と共に、合成品では、ナイロン-6、ナイロン-66、ポリビニルピロリドン (PVP)、さらにポリビニルポリピロリドン (PVPP) 等がある。これらのうちで、単位重量当りのポリフェノ

ール吸着量の大きさについては, Rossi²⁾らが天然蛋白質>PVP>ナイロンの順であると報告している。しかし実際問題として, ゼラチン等の天然蛋白質は, ブドウ酒への溶解性が大きくて, 使い方を誤ると, かえって混濁の原因となり, 又, 一応不溶と考えられていた合成品のナイロンやPVPによる研究もあるが^{3) 4)}, 最近これらもアルコール溶液にわずかながら溶解することが指摘され, これらの使用^{5) 6)}は, 心理的, 医学的に好ましくない。そこで本実験では, PVPをクロスリンクして, 酸, アルカリ, 有機溶媒, 水とエタノールの混合液に不溶としたPVPPを, 白ブドウ酒の脱フェノール剤として用いるのが, 現時点では最も合理的であると考え, これを採用した。

ブドウ酒のPVPP処理については, LAWE⁷⁾のエメラルド・リースリングに対する実験があり, 適正使用量及び作用時間に関するデータが報告されているが, まだ報告は少ない。そこで我国で最も多く生産され, 又褐変も激しいとされている甲州種白ブドウ酒について, PVPP処理と褐変との関係を調べ, さらに白ブドウ酒中の諸成分とポリフェノールとの関係について, 考察をおこなった結果を以下に報告する。

供試料及び実験方法

1. 供試ブドウ酒

1968年11月6日, 山梨県勝沼町産の甲州ブドウ195 kgを, 破碎除梗後, 压榨して得た果汁118 lに, メタカリをSO₂として100 ppm添加し, 砂糖で26度まで補糖し, 翌日, 酒母として*Saccharomyces cerevisiae* (OC-2) 酵母を果醪に対して約1%加え, 常温で発酵させた。同年12月5日に第一回のおり引きを行ない, 翌年3月6日に第二回おり引きをし, 1.8 lずつビン詰めし, 1°Cに保存したものを用いた。一般分析値は, 次の通りである。

酒 精	15.4 Vol %
エ キ ス	17.5 g/l
還元糖 (グルコースとして)	2.01 g/l
総 酸 (酒石酸として)	5.27 g/l
揮発酸 (酢酸として)	0.58 g/l

2. ブドウ酒のPVPP処理法

米国 G. A. F. 社製のPVPP (白色粉末, 水分5%含有)を, 所要量取り, 白ブドウ酒中に添加し, 3分攪拌後, 1.5時間室温に静置し, 東洋ろ紙 No. 5 C を用いてろ過したものを処理酒とした。無添加区も, 同様に攪拌放置後, ろ過して, PVPPによる吸着以外の要因の影響をできるだけ小さくして, 以後の分析をおこなった。

3. 分 析 方 法

(1) アルコール

試料 50 ml を中和後, 蒸留し, 酒精計で測定した。

(2) 還 元 糖

SOMOGI 変法による。試料は2倍に希釈した。

(3) 総 酸

試料は 10 ml を用い、終点は pH 7.8 まで⁸⁾、0.1 N 水酸化ナトリウムで滴定し、酒石酸として算出した。

(4) pH

日立堀場 M-5 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

(5) 金属イオン⁹⁾

日立原子吸光分光光度計 207 型を使用した。

(6) 可溶性蛋白質¹⁰⁾

5% トリクロル酢酸溶液を加えて振とうし、その混濁度を、分光光度計の 540 m μ において測定し、カゼイン酸ソーダによる検量線を用いて定量した。

(7) 着 色 度

日立分光光度計 101 型を使用。セルは 10 mm のガラスセル、試料は希釈せずに測定した。

(8) 亜硫酸の定量^{11, 12)}

総亜硫酸は、リン酸酸性にした試料 10 ml をリービツヒ冷却管を付した丸底フラスコ中で窒素ガスを通しながら 15 分加熱し、0.01 N ヨウ素及び 5% ヨウ化カリウム溶液中に亜硫酸を吸収させ、0.2 M リン酸水素二ナトリウムで 30 秒間アルカリ性に保った後 1 N 硫酸で酸性とし、遊離した過剰のヨウ素を 0.01 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。この方法は、揮発酸、アルデヒド、亜硫酸の酸化、及び還元性揮発物質の影響を受けない。遊離亜硫酸は、加熱せず、又窒素ガスの代りに、空気を減圧下 (70~80 mg Hg) 15 分間通して発生する亜硫酸を中性にした 1% 過酸化水素水に吸収させ、0.01 N 可性ソーダで滴定し、盲検値を差し引いて亜硫酸を算出する。この方法は揮発酸及び結合亜硫酸の分解による影響を除去し得る。

(9) ポリフェノール

i) 総ポリフェノール

FOLIN-DENIS 法による³⁾。試料 5 ml に FOLIN-試薬 5 ml, 10% 炭酸ナトリウム 5 ml を加え、よく振とう後室温に 1 時間静置し、(この間、液温が 15° を下らないようにする) 分光光度計の 760 m μ での吸光度を測定し、D-カテキンを用いた検量線から、総タンニン量を算出する。

ii) D-カテキンの標品の調製¹³⁾ および検量線の作成

生薬の亜仙薬を粉碎し、ケイソウ土を等量加え、一昼夜エーテル抽出し、エーテル除去後、抽出物を少量の熱水に溶かし、活性炭で脱色する。熱水から 3 回再結晶して得た mp 173~175 °C の無水物を用いて検量線を作成。1~16 ppm まで直線となる。

iii) カテキン (フラボノイド) の定量

T. KRAMLING 氏¹⁴⁾ の方法によった。試料 10 ml に (1:4) 塩酸 10 ml, ホルムアルデヒド溶液 (8 mg/ml) 5 ml を加え、窒素ガスで酸素を追い出して一昼夜常温で放置すると、カテキンのみがアルデヒドと結合、沈殿する。これを東洋ろ紙 No. 4 (目の大きさ 0.6 μ) でろ過し、ろ液を FOLIN-DENIS 法で定量し、

総ポリフェノール量から差し引いて、カテキン量とする。

iv) ロイコアントシアンの定量¹⁵⁾

塩酸-ブタノール試薬 10 ml に検液 1 ml を加え、沸騰水中に 30 分つけた後、ただちに水冷し、その赤色を 550 m μ の吸光度で測定する。検量線はシアニジンクロライド (イヌツゲ果実より調製したもの) を用いて作成した。

結果及び考察

1. 色調への影響について

PVPP は、脱ポリフェノール剤として使用されるが、脱色剤としての働きも相当強く、褐変した白ブドウ酒は、処理により、明らかに淡色化することが認められた。Fig. 1 は PVPP 処理の前後における、可視部の吸収スペクトルで 400~550 m μ の範囲では、ほぼ同程度ずつ、吸光度が減少したことを示す。従って PVPP 処理による脱色は、黄色~赤色が平均に淡色化されるために観察される現象であることがわかった。

又、白ブドウ酒は、褐変していない時は、可視部にピークを特たないが、酸素下に放置すると、酸化臭と共に、450 m μ にピークが現われるようになった (Fig. 3)。そこで、白ブドウ酒の褐変の度合い (着色度) を J_{URD}¹⁶⁾ と同じく 450 m μ の吸光度をもって代表させることにし、脱色率を次の如く求めた。

$$\text{脱色率} = \frac{\text{未処理酒 } D_{450} - \text{処理酒 } D_{450}}{\text{未処理酒 } D_{450}} \times 100$$

ただし D_{450} は 450 m μ における吸光度

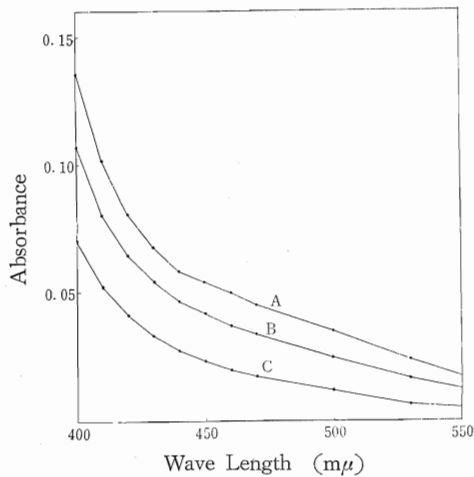


Fig. 1.

Fig. 1. Absorption spectra produced by Koshu white dry wines, original (A), treated with 1500 (B) and 3000 (C) ppm of PVPP.

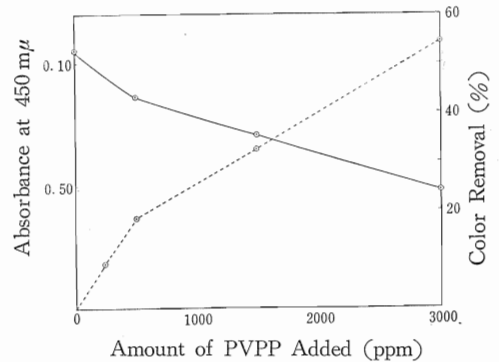


Fig. 2.

Fig. 2. Change of absorbance at 450 m μ and percent color removal (broken line) of Koshu white dry wine induced by the treatment of various concentrations of PVPP.

脱色率は Fig. 2 のように PVPP 添加量と共に増大するが、直線関係が見られるのは、添加量 500 ppm, 脱色率 20% 位までで、それ以後は放物線状となり、この処理条件では、3000 ppm で約 55% の脱色が認められた。

Fig. 3 は、種々の処理酒を、100 ml 三角フラスコに、80 ml 入れ、コルク栓を付して室温に 3 カ月放置した場合の吸光スペクトルである。これによると無処理酒 (A) は、著しく褐変したが、3000 ppm 処理酒では、ほとんど原酒の色調を保持し得た。即ち、

褐変防止率 = $\frac{\text{処理酒 } D_{450} - \text{貯蔵前原酒 } D_{450}}{\text{未処理酒 } D_{450} - \text{貯蔵前原酒 } D_{450}} \times 100$ を計算すると、1000 ppm で 50%, 3000 ppm では、85% にのぼった。

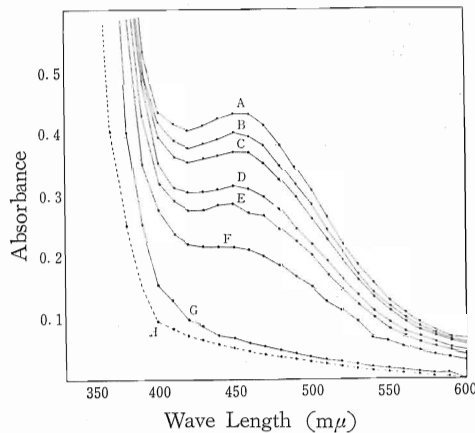


Fig. 3. Absorption spectra produced by Koshu white dry wines treated with various concentrations of PVPP and stored for three months at room temperature, A) control, B) 200, C) 400, D) 600, E) 800, F) 1000, G) 3000 ppm PVPP treatment, and H) the original wine before storage.

2. 亜硫酸含量への影響

亜硫酸は、PVPP処理により、Free ではほとんど変化しないが、Total で 3% 減少した (TABLE I)。これは、結合亜硫酸の一部が、ポリフェノールと複合体を形成しており、処理によって、それが除去されたためと考えられる。

又、PVPP 処理したブドウ酒を 100 ml の三角フラスコに 80 ml 入れ、密栓して、室温に放置した場合、TABLE II のように、Total 及び Free 亜硫酸は、対照と比較して、著しく減少することが認められた。これは酸化されやすいポリフェノールがない場合には、亜硫酸が酸化されやすくなることを示すものである。従って、亜硫酸の多いブドウ酒を PVPP 処理して、褐変をほぼ完全に防止させると共に、含有亜硫酸を、酸化減少させることができるわけで、この事は、亜硫酸含量のきわめて低い白ブドウ酒の製造の可能性を示唆するものとして非常に興味深い。

3. ポリフェノール含量への影響

PVPP 1500 ppm 処理により、総ポリフェノール量は約 45%, ロイコアントシアンは 100

TABLE I

Effects of PVPP Treatment on General Composition of Wine^{a)}

Amount of PVPP added	Alc.	R. S. ^{b)}	T. A. ^{c)}	SO ₂		Protein	pH
<i>ppm</i>	<i>Vol%</i>	<i>g/l</i>	<i>g/l</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	
0	15.4	2.01	6.32	107.4	15.5	13	3.28
500	—	1.92	—	106.1	15.6	11	—
1500	15.3	1.91	6.31	105.2	15.4	5	3.29
3000	15.2	1.89	6.31	102.4	15.5	0	3.29

- a) Koshu white dry.
 b) Reducing sugars as glucose.
 c) Total acids as tartaric.

TABLE II

Changes of Sulfur Dioxide in Wine^{a)} Treated with PVPP and Stored^{b)}

Amount of PVPP added	Total SO ₂ after 6 weeks aging	Per Cent Difference	Free SO ₂ after 1 week aging	Per Cent Difference
<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>
0	51.2	0	11.8	0
500	41.4	-19.1	11.5	-2.5
1500	19.1	-62.7	6.8	-42.4
3000	18.1	-64.6	6.2	-47.5

- a) Koshu white dry.
 b) at room temperature.

TABLE III

Effects of PVPP Treatment on Total Phenols, Flavonoid and Leucoanthocyanin in Wine^{a)}

Amount of PVPP added	Total Phenol content removed		Flavonoid content removed		Leucoanthocyanin content removed	
	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>	<i>ppm</i>	<i>%</i>
0	362.5	0	175.0	0	25.0	0
500	290.0	20.0	67.5	61.5	21.2	15.5
1500	200.0	44.8	17.5	90.1	0	100
3000	137.0	62.1	2.5	98.5	0	100

- a) Koshu white dry.

%, フラボノイド (カテキン) は90%除去される (TABLE III)。従って, PVPP のブドウ酒中のポリフェノールに対する吸着能は, ロイコアントシアニン > カテキン > 会合型タンニンの順であると考えられ, これは Rossi らの報告と一致する²⁾。又, 3000 ppm 処理する

TABLE IV
Effect of PVPP Treatment on Relative Browning of Wine^{a)}
Stored at Two Different Conditions

Amount of PVPP added	Absorbance at 450 m μ		Per Cent Decrease of Absorbance	
	after three months ^{b)}	after seven days ^{c)}	after three months ^{b)}	after seven days ^{c)}
<i>ppm</i>			%	%
0	0.430	0.479	0	0
200	0.400	—	7.0	—
400	0.375	—	12.8	—
500	—	0.347	—	27.6
600	0.315	—	26.7	—
800	0.285	—	33.7	—
1000	0.215	—	50.0	—
1500	—	0.122	—	74.6
3000	0.065	0.075	84.9	84.4

a) Koshu white dry.

b) stored at room temperature.

c) stored at 60 °C

と、ロイコアントシアン、カテキン共に完全に除去され、会合型タンニンと考えられるポリフェノールが残っているのみになるが、前述の如く、この処理酒でも、室温3か月及び60 °C 7日間放置後には、無処理酒に比して約15%褐変が認められた (TABLE IV)。もし会合型タンニンが、褐変への影響を持たないとすれば、これはポリフェノール以外の物質 (糖、アミノ酸、有機酸等) の関与する褐変と考えられる。

4. 酒精分への影響

TABLE I の如く、ブドウ酒では、3000 ppm 処理で、0.2度減少したが、エタノール水 (18 Vol %) を 5000 ppm で処理しても変化は認められなかった。これは、ブドウ酒の中和後の蒸留液には、酒精のほか、アルデヒド、ケトン、エステル、高級アルコール類等の中性物質が含まれているから¹⁷⁾、これらの物質が、処理により、何らかの影響を受けるためと思われる。

5. 還元糖への影響

PVPP 処理したブドウ酒の還元糖を、SOMOGI 変法で定量した結果は、TABLE I の通りで、3000 ppm 処理で約6%減少することが認められた。しかし、TABLE V に示すように、グルコース、フラクトース、アラビノース、キシロースの各々の水溶液について、試験したところ、これらの糖は、いずれも PVPP により吸着除去されない。そこで、この分析法に対する、ポリフェノールの影響について調べると、TABLE VI のように非常に大きいことが認められた。PVPP 処理により除去されたポリフェノール量を考慮すると、 $\pm 3.0\%$ の誤差範囲で、この処理による分析値の減少は、還元糖そのものの減少によらず、還元力を有するポリフェノールの減少によるものといえる (TABLE VII)。

TABLE V

Effect of PVPP (1500 ppm) Treatment on Individual Sugar Content in Aqueous Solution

Sugar tested	Amount of sugar calculated as glucose		Per Cent Difference
	before treatment	after treatment	
	<i>g/l</i>	<i>g/l</i>	%
D-Fructose	1.88	1.90	+1.1
D-Glucose	2.03	2.06	+1.5
L-Arabinose	2.05	2.06	+0.5
D-Xylose	2.29	2.31	+0.9

TABLE VI

Effect of D-Catechin in Aqueous Solution on Sugar Determination by Somogyi Method

Amount of D-catechin (A)	Amount assayed as glucose (B)	$\frac{(B)}{(A)}$ Ratio
<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	
80	50.8	0.635
200	166	0.830
400	355	0.887

TABLE VII

Effect of D-Catechin in Wine on Sugar Determination by Somogyi Method

Amount of PVPP added	Amount of Polyphenol removed		R. S. ^{a)}	Total	Errors
	as catechin	calculated as glucose ^{b)} (A)	(B)	(A)+(B)	
<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	%
0	0	0	2010	2010	0
500	72.5	50	1920	1970	-2.0
1500	162.5	135	1910	2045	+1.7
3000	210.0	180	1890	2070	+3.0

a) reducing sugars as glucose.

b) from TABLE VI.

6. pH および総酸への影響

PVPP 処理による pH 及び総酸の変化は, TABLE I に示すようにわずかである。但し, 処理時の液温が低い時には, 総酸のかなりの減少と pH がわずかに上昇するのがみられる (TABLE VIII)。

甲州種白ブドウ酒の総酸に主に貢献するのは, リンゴ酸, 酒石酸水素カリウム (酒石) およびコハク酸, 酢酸である ¹⁸⁾。これらの酸の水溶液は, PVPP 処理すると, リンゴ酸,

クエン酸, 酒石酸, 酒石酸水素カリウム等のオキシ酸が, 各々2%前後減少するが (TABLE IX), この程度では, 全体の滴定値に影響を与えない。

又, 低温でのみ滴定値が減少することと考え合せると, これは, 溶解度の小さい酒石が, 液温の低い時には, 微結晶となっており, これが PVPP のろ過補助剤的作用によって除去されるためと考えられる。それ故, PVPP 処理を酒石安定のために行なう低温処理と併用することは, 有効な方法であると思われる。

TABLE VIII
Effects of PVPP Treatment at Low Temperature^{a)} on Total Acid
and pH in Wine^{b)}

Amount of PVPP added	T.A. c)	Per Cent Difference	pH	Per Cent Difference
<i>ppm</i>	<i>g/l</i>	<i>%</i>		<i>%</i>
0	6.45	0	3.13	0
1500	6.38	-1.1	3.14	+0.3
3000	6.30	-2.3	3.14	+0.3

a) at 0°C.

b) Koshu white dry wine.

c) as tartaric acid.

TABLE IX
Removal of Individual Acid in Aqueous Solution by PVPP (1500 ppm)
Treatment

Acids tested	Amount of acid before treatment	Amount of acid calculated as tartaric after treatment	Per Cent Removal
	<i>g/l</i>	<i>g/l</i>	<i>%</i>
Acetic	4.06	4.05	0.2
Lactic	3.88	3.84	1.0
Succinic	3.71	3.68	0.9
Malic	3.26	3.19	2.3
Citric	4.40	4.31	2.0
Tartaric	3.11	3.05	2.2
K-H-Tartrate	1.99	1.95	1.9

7. 蛋白質への影響

TABLE I に示すように, トリクロル酢酸により沈殿する蛋白質は, PVPP 3000 ppm 処理で完全に除去される。これは, ブドウ酒中の蛋白質が, 低分子ポリフェノールと結合しているため, この処理によりポリフェノールと共に吸着除去されるものと思われる。従って PVPP 処理は, ブドウ酒の蛋白混濁も防止し得ることを示している。

8. 鉄, 銅, カリウムイオン含量への影響

Fig. IV 及び TABLE X に示すように, PVPP 処理は鉄, 及びカリウムイオン含量には影響せず, 銅イオンを減少させる。但し, 銅イオンはビールでの実験では, 200 ppm 処理で 80% も除去されると報告されている¹⁹⁾ のに比して, ブドウ酒では, 500 ppm で 14.3% であり, しかもそれ以上処理しても, 除去率は変わらない。これは, ブドウ酒中に存在する銅イオンの多くは, ビールと異なり, ポリフェノールとの関連性が少ない形で存在しているためと考えられる。同様に鉄およびカリウムイオンも, ブドウ酒中では, ポリフェノールと無関係な形で存在していると思われる。

TABLE X

Effects of PVPP Treatment on Iron, Copper and Potassium Content in Wine^{a)}

Amount of PVPP added	K	Fe	Cu
ppm	ppm	ppm	ppm
0	1200	10.8	2.1
500	1200	10.8	1.8
1500	1200	10.8	1.8
3000	1200	10.8	1.8

a) Koshu white dry.

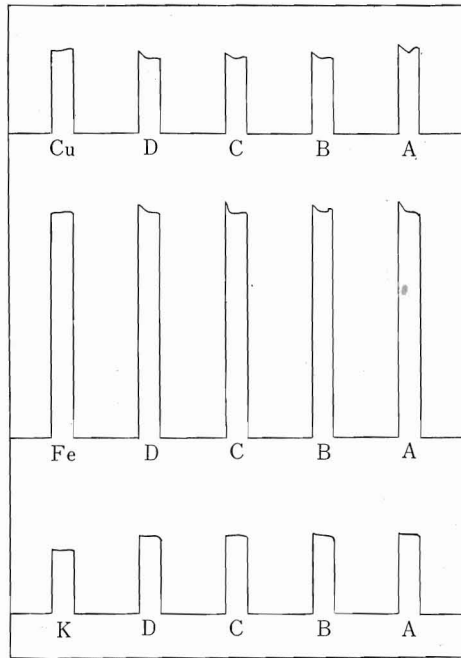


Fig. 4. Recorder traces of atomic absorption spectrophotometer. A, B, C and D are wines treated with 0, 500, 1500 and 3000 ppm PVPP, respectively, and Cu, Fe and K are 12% alcoholic standards containing 2.0 ppm copper, 5.0 ppm iron and 1 ppm potassium, respectively.

9. 利き酒結果

PVPP 処理したブドウ酒の利き酒結果は、TABLE XI の如く全員が、一致して、1500 ppm 処理区分を最上とした。

一般にこの処理により、渋みがとれて味がまろくなり、新酒の荒さが消えて、飲みやすくなる傾向が、指摘されたが、3000 ppm 区分になると水っぽくなり、過剰な処理は、好ましくないようである。一方、甲州ブドウ酒の貯蔵年度とポリフェノール含量との関係は、TABLE III のようであり、貯蔵年度の古いものほどカテキンとロイコアントシアンが減少していることがわかる。従ってこれらの物質の量だけから見れば PVPP 処理は、白ブドウ酒を数年熟成したのと、同様な効果を持つと考えられる。

又、甲州種白ブドウ酒のポリフェノール含量は、製造時の亜硫酸添加量、搾汁率、果皮、果梗との接触時間の長短等により、大きく影響されるが、この実験から考えて、ポリフェノール含量の多い白ブドウ酒では Total で約 200 ppm 程度となるように PVPP で調節するのが良いと思われる。この値は、又、自然流下液で作った高級白ブドウ酒のポリフェノール含量の平均値²⁰⁾ともよく一致する。

TABLE XI
Effects of PVPP Treatment on Taste Testing of Wine^{a)}

Amount of PVPP added <i>ppm</i>	Pannel				Total Score	Ranking
	A	B	C	D		
0	3	4	3	3	13	3
500	2	2	2	2	8	2
1500	1	1	1	1	4	1
3000	4	3	4	4	15	4

a) Koshu white dry.

TABLE XII
Polyphenol Content in Old Koshu White Table Wines

Enological Year	Polyphenol Total	Flavonoid	Leucoanthocyanin
	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>	<i>ppm</i>
1968	362.5	175.0	118
1967	267.5	109.5	116
1964	197.5	12.5	46

要 旨

酸、アルカリ、有機溶媒に不溶性の合成樹脂粉末である PVPP で甲州種白ブドウ酒を処理すると、約 55% におよぶ脱色と、ロイコアントシアン、カテキン等の低分子量のポリフ

ェノールが吸着除去され、以後、全く亜硫酸を添加せずに、室温に放置しても褐変の進行が極めて遅かった。又、この処理により、ブドウ酒中の亜硫酸は、すみやかに、酸化減少すること、ポリフェノール組成は、数年熟成した古酒のそれとほぼ同様となり、新酒の荒さが消えて、味が丸く、飲みやすくなり、利き酒成績が向上することを認めた。

一般成分のうち、アルコール、還元糖、pH、鉄、カリウムイオンは、ほとんど変化せず、銅イオン、結合亜硫酸、および低温処理時における総酸は、わずかに減少し、蛋白質は完全に吸着除去されることを認めた。

終りにのぞみ、本実験にあたり、貴重な試薬をおわけ下さった東京教育大、林孝三先生、および当研究所、後藤昭二先生、利き酒に御協力下さった、山梨大学、発酵生産学科の諸先生方、並びに本実験に用いたブドウ酒の醸造を御指導下さった当研究所の雨宮昭郎技官、相原俊秀技官、及び種々御手伝いいただいた功刀博子技官に深く感謝致します。

文 献

- 1) DE VILLIERS, J. P. : The control of browning of white table wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **12**, 25 (1961)
- 2) ROSSI JR., J. A. and V. L. SINGLETON : Flavor effect and adsorptive properties of purified fractions of grape-seed phenols. *Ibid.*, **17**, 240 (1966)
- 3) IWANO, S. : Treatment of white wine of browning color material with Nylon 66. *Vitis*, **6**, 309 (1967)
- 4) OUGH, C. S. : Gelatin and polyvinylpyrrolidone compared for fining red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **17**, 170 (1966)
- 5) "PVP" General Aniline & Film Corporation (1965)
- 6) CAPUTI, A. JR. and T. BROWN and M. UEDA : Residual polyvinylpyrrolidone in wines. *Ibid.*, **20**, 152 (1969)
- 7) LAWE, E. J. : The use of insoluble PVP in Emerald Riesling wine. Meeting of American Society of Enologist (June 24-25., 1965).
- 8) WONG, G. and A. CAPUTI : A new indicator for total acid determination in Wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **17**, 174 (1966)
- 9) WEINER, J. P. : Determination of metals in beer and wine by atomic absorption spectrophotometry. *J. Inst. Brew.*, **75**, 196 (1969)
- 10) 〓生化学領域における光電比色法・Ⅲ〓 化学の領域 増刊47号 南江堂 東京 (1967)
- 11) BURROUGHS, L. F. and A. H. SPARKS : The determination of the total sulphur dioxide content of ciders. *Analyt.*, **88**, 304 (1963)
- 12) BURROUGHS, L. F. and A. H. SPARKS : Determination of the free sulphur dioxide content of ciders. *Ibid.*, **89**, 55 (1963)
- 13) 中林敏郎, 木村 進, 加藤博通 〓食品の変色とその化学〓 光琳書院 東京 (1967)
- 14) KRANMING, T. and V. L. SINGLETON : An estimate of the nonflavonoid phenols

- in wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**, 86 (1969)
- 15) HILLIS, W. E. : Phenolic constituents of *Prunus domestica*. II. Analysis of tissues of the Victoria plum tree. *J. Sci. Food Agr.*, **10**, 135 (1959)
- 16) JURD, L. : Review of polyphenol condensation reactions and their possible occurrence. *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**, 191 (1969)
- 17) 山田正一 「醸造分析法」 産業図書 東京 (1967)
- 18) 榎田忠衛 : ブドウ及びブドウ酒中の有機酸に関する研究 第2報 ブドウ酒の有機醸組成について 本誌 **3**, 7, (1956)
- 19) 「ポリクラール AT」 Antara Chemical Co. U. S. A.
- 20) AMERINE M. A. and W. V. CRUESS : The technology of wine making. Avi. Publ. Co. Westport (1960)