

ブドウ酒に樹脂処理を応用する研究 色調と成分に及ぼす影響

天野 義文, 松野 広, 加賀美元男

(昭和45年3月10日受理)

Studies on the Application of Ion Exchange Process to the Wine Industry

Effect of Resin Treatment on the Removal of Color and Wine Constituents

Yoshifumi AMANO, Hiroshi MATSUNO and Motoo KAGAMI

The effects of four synthetic resins. Nylon 6 powder, Vinyl Chloride powder, Duolite S-30 and Asmit 173 N, on color removal and wine constituents were investigated. The experimental results obtained were summarized as the following three items.

1) Nylon 6 powder and Asmit 173 N had more excellent decolorizing ability than the other two.

2) The decoloring effects exhibited by resin treatment became stronger in proportion to the contribution ratio in each wave length.

3) The preventing effect of resin treatment from browning of the wine was recognized, because browning of the wine treated with resin was not so remarkable as the untreated wine.

緒 言

ブドウ酒の色調は、その品質を決める上で大きな比重を占めている。いわゆる褐変現象は、原料、醸造プロセス、貯蔵管理等による要因が複雑にからみあい、追求されるべきにもかかわらず今なお明確ではなく、今後のさらに進んだ研究がまたれている。爾来、多くの研究者により活性炭素や特殊吸着剤処理による着色防止や褐変したブドウ酒の脱色が試みられてきた。最近になって Nylon powder 処理による効果が FULLER¹⁾ や VILLERS²⁾ によって研究され、我国でも岩野、大塚³⁾ らによって試みられ、その有効性が報告されている。ここでは、いわゆる脱色用と呼ばれてるイオン交換樹脂2種と Nylon-6 粉末及び塩化ビニル粉末の計4種の合成樹脂を用いて、ブドウ酒の処理を行ない、色調、成分の変化、復色具合を試験したので、その結果を報告する。

供 試 料

1. ブドウ酒

赤ブドウ酒 : 1965年産 Muscat Bailey A より製造

白ブドウ酒 : 1958年産甲州種より製造したが, 当大学付属研究施設貯蔵庫に保存中
褐変を来たしたものの。

2. 樹 脂

Asmit 173-N (オランダ Industrielee Maatsch Atpu Activit N. V. 製)

Duolite S-30 (米 国 Diamond Alkali Co. 製)

Nylon-6 粉末 (日本レイヨン製)

塩化ビニル粉末 (昭和化学製)

実 験 方 法

実験はすべてバッチ方式で行なった。500 ml 容エルレンマイヤーフラスコに樹脂 (被処理ブドウ酒の1%)を入れておき, ブドウ酒を注入後, 往復振盪器で振盪し, グラスフィルターで吸引濾過し, 分析に供した。

1. 組成分析方法

総酸・酒石酸 : A. O. A. C. 法⁴⁾

亜硫酸 : RANKING 法

クエン酸 : 比色法⁵⁾

全窒素 : KJELDAHL 法

pH : ガラス電極 pH 計

2. 色調の測定

可視部 (370~660 $m\mu$) : 日立 FPW-4 型光電光度計

紫外部 (230~360 $m\mu$) : 日立 101 型分光光電光度計

セル光路長は 10 mm とし, 蒸留水の吸光度を 0 とした。

$$\text{褐変指数} = \frac{430 \text{ } m\mu \text{ の吸光度}}{530 \text{ } m\mu \text{ の吸光度}}$$

結 果 及 び 考 察

1. 酸及び窒素について

(1) Nylon, 塩化ビニル処理

Nylon 粉末は化学的に不活性であるところからブドウ酒に溶けたり, また, ブドウ酒と反応したりする事はほとんどない。従って, 酸及び窒素成分に対する影響は少ない事が予想される。実験によると, 処理時間に対し総酸にわずかの減少がみられたが, pH にして 0.07 以下であった。塩化ビニル処理に対しても同様なことが言える。N 成分の変化はほとんどなかった。

(2) 脱色用樹脂 Asmit 173-N, Duolite S-30 処理

Fig. 1 に示されるように、処理ブドウ酒の pH 変化は約 0.1 であるが、これは Nylon, 塩化ビニル粉末処理に比較しわずかながら大きいと言える。これは脱色用樹脂が水素イオン、水酸イオンの両方を所有し、交換能力を有する吸着樹脂であるからであろう。

又、一部窒素化合物の吸着によるものと思われる全窒素の減少がみられた。この事に関し、吸着樹脂の窒素化合物の吸着が報告されている。

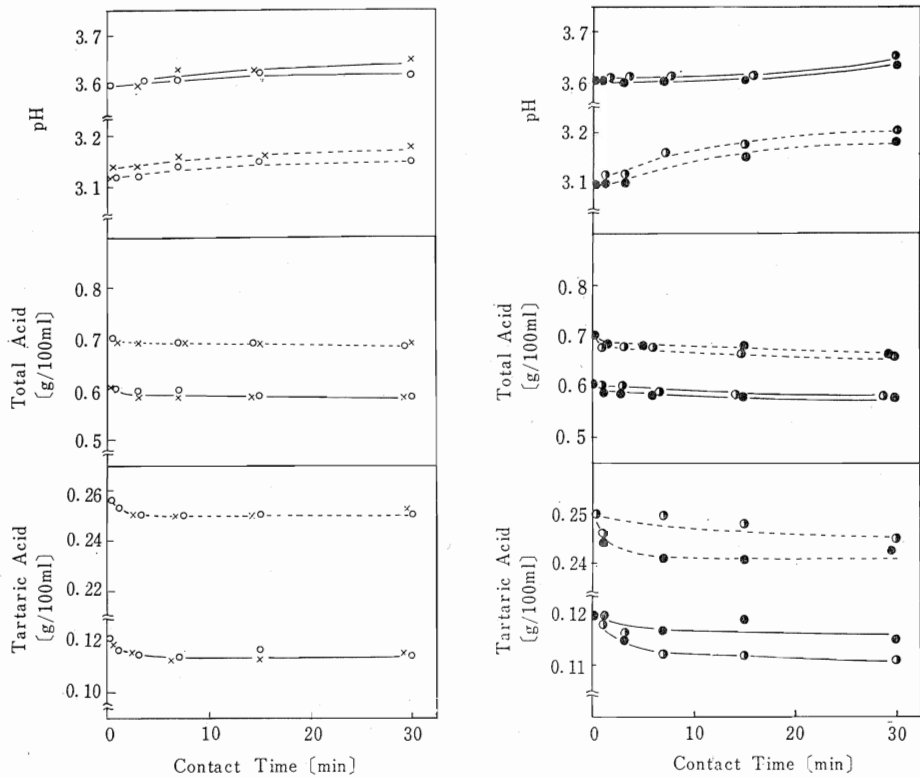


Fig. 1. Effect of contact time on acidity

Solid Lines : Dry Red Wine

Dotted Lines : Dry White Wine

○ : Nylon

● : Duolite S-30

× : Vinyl Chloride

● : Asmit 173 N

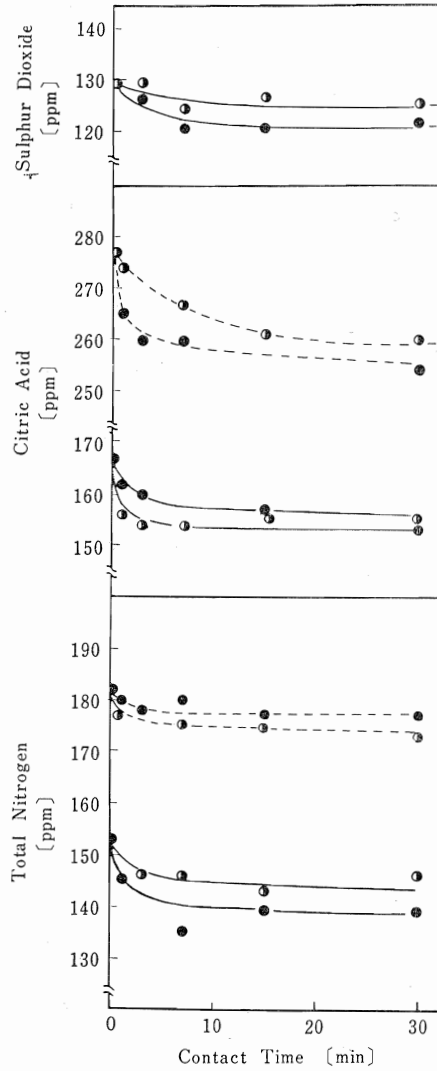


Fig. 2. Effect of contact time on acids and total nitrogen

Solid Line : Dry Red Wine Dotted Line : Dry White Wine

○ : Duolite S-30

● : Asmit 173 N

2. 色調変化

(1) 紫外部

処理による吸光度の低下は Fig. 3 に示される。

Nylon と Asmit 173-N は他のものに比較しよく脱色していることがわかる。塩化ビニルの効果は非常に少なかった。

(2) 可視部

脱色率は TABLE I, II に示した。530 $m\mu$ (赤色部) の脱色率は赤ブドウ酒について Nylon 処理 39.2%, 塩化ビニル処理 1.9%, また、白ブドウ酒ではそれぞれ 27.2%, 3.5% であった。430 $m\mu$ (黄色部) での脱色率は、赤ブドウ酒では、

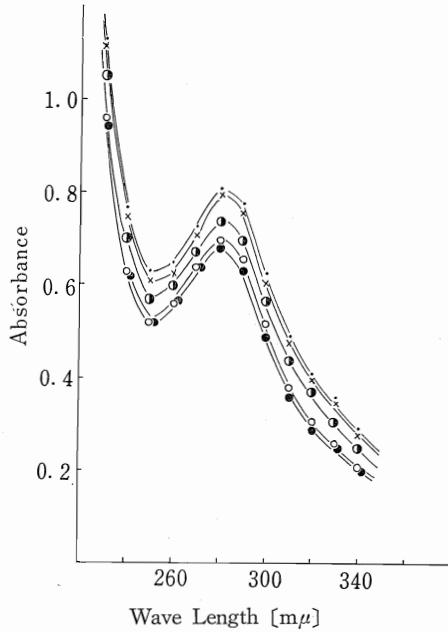


Fig. 3. Effect of resin treatment on absorbance of dry White wine.

• : Control
 × : Vinyl Chloride
 ● : Duolite S-30

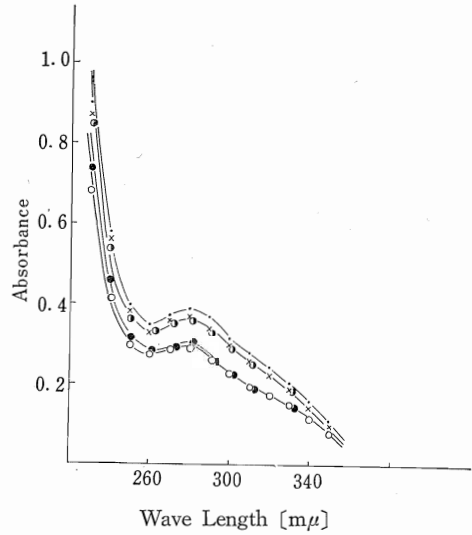


Fig. 4. Effect of resin treatment on absorbance of dry red wine.

○ : Nylon
 ● : Asmit 173 N

Table I

Percent of Color Removal of the Wine treated with Resin for 30 minutes

| Resin | Dry Red Wine ^{a)} | | | | | Dry White Wine | | | | |
|----------------|---|------|------|------|------------|---|------|------|------|------------|
| | Percent of Color Removal ^{b)} at | | | | | Percent of Color Removal ^{b)} at | | | | |
| | 370 | 430 | 470 | 530 | 660 $m\mu$ | 370 | 430 | 470 | 530 | 660 $m\mu$ |
| Nylon | 36.0 | 39.5 | 33.1 | 39.2 | 23.9 | 18.4 | 22.7 | 25.1 | 27.2 | 14.7 |
| Asmit 173 N | 20.2 | 20.2 | 19.3 | 19.7 | 17.7 | 13.6 | 14.5 | 15.0 | 14.6 | 12.3 |
| Duolite S-30 | 3.3 | 4.0 | 4.4 | 5.1 | 2.2 | 7.2 | 8.7 | 8.9 | 8.9 | 7.7 |
| Vinyl Chloride | 3.6 | 3.6 | 2.1 | 1.9 | 15.2 | 0.8 | 0.8 | 1.5 | 3.5 | 4.6 |

a) Diluted twice the quantity before measurement.

b) $\frac{\text{Absorbance at treated wine}}{\text{Absorbance of control wine}} \times 100$

Table II
Browning Index^{a)} of the Wine treated with Resin for 30 Minutes

| | Control | Treated with | | | |
|----------------|---------|--------------|-------------|--------------|----------------|
| | | Nylon | Asmit 173 N | Duolite S-30 | Vinyl Chloride |
| Dry Red Wine | 1.26 | 1.28 | 1.26 | 1.26 | 1.27 |
| Dry White Wine | 3.05 | 3.19 | 3.05 | 3.05 | 3.09 |

a) $\frac{\text{Absorbance at } 430 \text{ } m\mu}{\text{Absorbance at } 530 \text{ } m\mu}$

Table III
Contribution Ratio of Each Wave Length to Total Color of the Wine Treated with Resin

| | Total Color ^{a)} | Contribution Ratio ^{b)} | | | | | |
|----------------|---------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 370 | 430 | 470 | 530 | 660 | |
| Dry Red Wine | Control | 2.32 | 0.354 | 0.233 | 0.212 | 0.181 | 0.020 |
| | Nylon | 1.44 | 0.357 | 0.222 | 0.223 | 0.173 | 0.024 |
| | Asmit 173 N | 1.89 | 0.345 | 0.233 | 0.216 | 0.185 | 0.020 |
| | Duolite S-30 | 2.27 | 0.349 | 0.233 | 0.213 | 0.182 | 0.019 |
| | Vinyl Chloride | 2.20 | 0.352 | 0.232 | 0.214 | 0.181 | 0.017 |
| Dry White Wine | Control | 2.69 | 0.465 | 0.255 | 0.170 | 0.085 | 0.024 |
| | Nylon | 2.11 | 0.483 | 0.253 | 0.162 | 0.079 | 0.026 |
| | Asmit 173 N | 2.31 | 0.466 | 0.255 | 0.169 | 0.084 | 0.025 |
| | Duolite S-30 | 2.47 | 0.468 | 0.255 | 0.169 | 0.083 | 0.022 |
| | Vinyl Chloride | 2.65 | 0.466 | 0.256 | 0.170 | 0.083 | 0.023 |

a) The sum of the absorbance at 370, 430, 470, 530 and 660 $m\mu$

b) Absorbance at each wavelength Total Color.

Nylon 処理 39.5%, 塩化ビニル処理 3.6%, 白ブドウ酒ではそれぞれ 22.7%, 0.8% で, Nylon の脱色能力は優れている。一方, Asmit 173-N と Duolite S-30 については, 全般に Asmit 173-N の方が脱色効果はあるが, Nylon のそれには及ばなかった。

Nylon は $-\text{HN}-\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}'-\text{CO}-$ のようなアミド結合からなるポリアミン樹脂であるが, Asmit 173-N もポリアミン系樹脂で, 他の二つとは構造的にも違っている。このことから脱色とアミン基とは何らかの関係があるものと推察される。

処理後の褐変指数を TABLE II に示した。各波長についての脱色率は差があるが, 指数の変化はほとんどない。このことから, 各波長の脱色率比は一定であることがわかった。そこで, 各波長 (370, 430, 470, 530, 660 $m\mu$) の吸光度の和を全色度とし, 各波長の吸光度との比をとって, その波長の全色度に対する貢献度を考えると, TABLE III に示すごとく, 処理前後の値は全色度の低下にかかわらず, ほぼ一定であることから, 脱色は各波長につき, その波長の全色度に対する貢献度に応じ

て行なわれていることがわかる。このことは処理酒を 30 °C 30 日貯蔵したものにも共通して言えることであった。すなわち、全色度は貯蔵によって増加したが、各色調の貢献度は変らなかった。

3. 処理ブドウ酒の復色

各樹脂で処理したブドウ酒を 50 ml 容エルレンマイヤーフラスコに入れ、コルク栓をして 30 °C で貯蔵した。復色具合は Fig. 5 に示した。Nylon, Asmit 173-N 処理は脱色率が大きく、しかも 430 m μ , 530 m μ の復色率に代表されるように、コントロールのものより率は小さい。このことは着色物質の一部が除去されたと考えられ、率の低下からも脱色効果は十分保たれている。

Fig. 5 に示したように、貯蔵30日目には全色度は増加するが、吸光度/全色度の比率は、貯蔵前後に差のないことから、ある波長のみ特異的に復色する事はなく、各波長共、一定比で復色することがわかる。またコントロールに比較し、処理酒の復色率は小さいので、処理による脱色の効果は保たれたものといえる。

以上 Nylon, Asmit 173-N 処理は脱色率が大きく、復色率も小さかった。また利き酒の結果、両処理とも樹脂臭は付かず、味への影響もほとんどなかった。

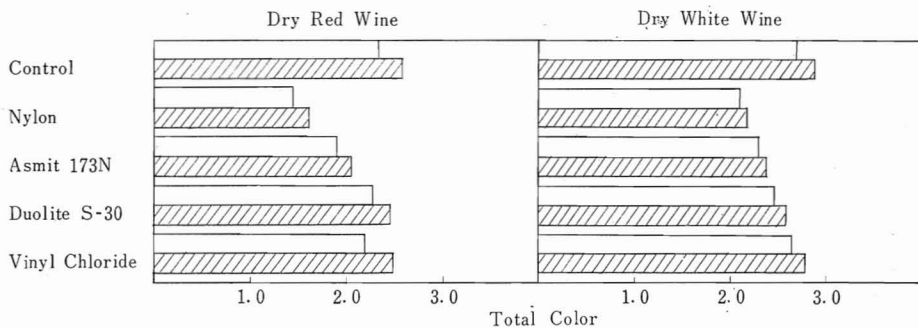


Fig. 5. Browning of the wine treated with resin and stored for 30 days at 30 °C

□ Before storage ▨ After storage

要 旨

- (1) Nylon-6 粉末、塩化ビニル末及び脱色用樹脂 Asmit 173-N, Duolite S-30 でブドウ酒の脱色試験を行なったところ、Nylon 粉末及び Asmit 173-N は他の二つに比較し、脱色能力がすぐれていた。又、処理ブドウ酒についての香味の変化はほとんどなかった。
- (2) 脱色は各波長につき、その波長の全色度への貢献度に従って行なわれた。
- (3) 処理ブドウ酒の復色率はコントロールに比較し小さく、処理効果が認められた。

文 献

- 1) W. L. FULLER and H. W. BERG : Treatment of White wine Nylon 6, 6. *Am. J. Enol. Vite.*, **16**, 212 (1965)
- 2) J. P. DE VILLIERS : The Controle of Browning of White Table Wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **12**, 25 (1961)
- 3) 大塚 : 酒類の Nylon 処理について 醸協, **62**, 178 (1967)
- 4) "Official Method of Analysis of the A. O. A. C" (1965)
- 5) B. McARDLE : A Modified Method for the Microdetermination of Citric Acid. *Biochem. J.* **60**, 647 (1955)
- 6) 根本 等 : 葡萄酒の吸光度に関する研究 醸工, **40**, 1 (1962)
- 7) 植松, 加賀美 : ブドウ酒貯蔵中の変色について 山梨大学醸酵研報告 **4**, 49 (1957)
- 8) 吉田 : しょう油の脱色について 醸協 **62**, 1309 (1967)