

亜硫酸測定紙によるワイン中の遊離亜硫酸の測定

原川 守・中山忠博・荻野 敏

Determination of Free Sulfur Dioxide in Wine by Disposable Test Device

Mamoru HAKAKAWA, Tadahiro NAKAYAMA
and Satoshi OGINO

要 約

中小のワインメーカーにおける貯蔵管理等のため、アメリカ、ENVIRONMENTAL TEST SYSTEMS社製のQUANTAB Sulfite Titrator No.1178 (3-60 ppm SO₂)、No.1179 (10-1000 ppm SO₂)を使用した遊離亜硫酸(F-SO₂)の簡易分析について検討した。3-60 ppm SO₂亜硫酸測定紙においては、亜硫酸測定紙のユニット値とランキン法で求めたF-SO₂量に高い相関関係は認められなかった。しかしながら、10-1000 ppm SO₂亜硫酸測定紙においてはF-SO₂濃度10~70 mg/ℓの範囲で、ユニット値とランキン法で求めたF-SO₂量に相関係数0.9831という高い相関が認められた。

つぎに、甲州種、シャルドネ種の白ワイン、ベリーA種、カベルネ・ソービニオン種の赤ワイン中のF-SO₂量を10-1000 ppm SO₂亜硫酸測定紙を用いて算出したところランキン法にて求めた値とほとんど一致し、10-1000 ppm SO₂亜硫酸測定紙がワイン中のF-SO₂の測定に使用できることが確認できた。

また、測定時のワインの温度は10~15℃が最適であった。F-SO₂濃度が70 mg/ℓ以上のワインも2倍に希釈することによって測定が可能であった。

1. 緒 言

酸化防止剤としてワインに添加を許可されている亜硫酸は、ワインの醸造、貯蔵および品質保持のために欠くことのできない添加物である。

亜硫酸は、搾汁時には酵素的、化学的褐変を抑制し清澄な果汁を得るため、また、野生酵母、有害細菌を抑制し、優良酵母による発酵を保証するために添加される。さらに発酵の停止にも添加されるとともに、貯蔵、熟成、シェルフライフ中のワインの微生物的、化学的変質を防止するためにも重要なものである。

ワインに添加した亜硫酸は、ワイン中に存在するアセトアルデヒド、ピルビン酸などと結合しやすいが、前述の効果があるのは、アセトアルデヒド、ピルビン酸などと結合していない亜硫酸だけである。¹⁾ ワイン関係者はこのアセトアルデヒド、ピルビン酸などと結合していない有効な亜硫酸を遊離亜硫酸(F-SO₂)と、またアセトアルデヒド、ピルビン酸などと結合した前述の効果のない

亜硫酸を結合亜硫酸(B-SO₂)と呼んでいる。

ワイン製造に欠くことができない亜硫酸ではあるが、人間の健康のためには添加しないことが望ましいことは言うまでもない。資本力のあるメーカーは温度コントロール、窒素置換などにより亜硫酸のみにたよらない貯蔵、熟成管理を行って亜硫酸使用量の低減化を図っているが、多大な設備投資のできない中小のメーカーは亜硫酸の効果にたよっているのが実情である。県としては適宜ワイン中のF-SO₂を測定し、F-SO₂が少なくなった場合に必要最低量の亜硫酸を添加するように業界を指導している。ところが、中小のメーカーの中には人的、時間的、金銭的理由などからF-SO₂管理をおこなわず貯蔵中にワインを変質させたり、変質防止のため発酵停止時やおり引時に必要量以上の亜硫酸を添加するため、F-SO₂臭の強いワインを出荷することがある。このような中小のメーカーのワインの品質向上のためF-SO₂の測定装

置も熟練も不必要なF-SO₂の分析方法の確立が必要とされているので、水質分析に用いられる亜硫酸測定紙を使用した簡易定量法について検討したところ、ワイン中のF-SO₂の測定が可能であることが確認できたので報告する。

2. 実験方法

2-1 供試ワイン

ワインセンターに貯蔵中の甲州種、シャルドネ種の白ワインおよびマスカット・ベリーA種、カベルネ・ソービニオン種の赤ワインを供試した。

検量線の作成にはF-SO₂がほとんどない甲州種ワインに亜硫酸を適宜添加し供試した。

2-2 亜硫酸測定紙

アメリカ、ENVIRONMENTAL TEST SYSTEMS社製のQUANTAB Sulfite Titrator No.1178 (3-60 ppm SO₂), No.1179(10-1000 ppm SO₂)を供試した。

亜硫酸測定紙は測定部分をプラスチックでサンドウィッチ状に挟んだペーパークロマトグラムで、測定紙はヨウ素酸カリ、ヨウ化カリおよび可溶性デンプンを含んでいる。

ワインに亜硫酸測定紙を浸すとワインが亜硫酸測定紙を上昇するに伴って、亜硫酸測定紙はヨード・デンプン反応の青色を呈するが、亜硫酸のような還元物質が溶液中に存在すると、その濃度に応じて高さが異なる白色の部分が青色の中に現れるので、この高さを読み取り、あらかじめ作成しておいた検量線からF-SO₂量を算出する。

2-3 遊離亜硫酸の測定法

遊離亜硫酸は亜硫酸測定紙およびランキン法にて測定した。ワイン約5ml(液温15°C)にスルファミン酸(亜硫酸測定紙とセットのカプセル)を加え、30秒間かくはん後、亜硫酸測定紙を2枚この溶液に浸し、亜硫酸測定紙の測定部分の上端まで完全にヨード・デンプン反応の青色に呈色するまで放置した。測定開始から終了まで12~15分を要した。反応が完了後、亜硫酸測定紙を溶液から取り出し、F-SO₂がヨード・デンプン反応の青色呈色を阻害した白色部の上端の目盛りを読み取った。検量線の作成には亜硫酸測定紙4枚を使用した。

ランキン法は既報²⁾によった。

3. 結果

3-1 3-60 ppm SO₂亜硫酸測定紙による検量線の作成

3-60 ppm SO₂亜硫酸測定紙のヨード・デンプン反応の呈色は薄く、白色部の上端の判定には注意が必要であった。

亜硫酸測定紙のユニット値とランキン法にて測定したF-SO₂量を表1に、平均ユニット値とF-SO₂量を図1に示した。

表1 3-60ppmSO₂測定紙のユニット値とランキン法による遊離亜硫酸

Unit of TITRATOR*	F-SO ₂ mg/ℓ by RANKINE METHOD
3.8 3.8 3.6 4.0	3
4.0 4.0 4.0 4.0	3
3.8 4.0 3.7 4.1	5
5.8 5.8 5.8 5.8	17
7.2 7.6 7.3 7.4	22
7.0 7.0 7.1 6.9	30
8.0 7.9 8.0 8.4	41
7.5 7.8 7.6 7.6	42
8.5 8.4 8.6 8.7	54
8.2 8.2 8.0 8.4	62
8.6 8.6 8.6 8.8	62
8.8 8.8 8.8 8.6	73

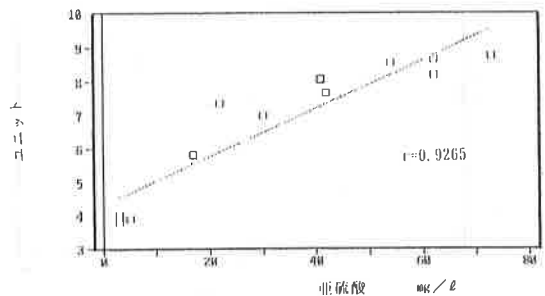


図1 3-60ppmSO₂測定紙のユニット値とランキン法による遊離亜硫酸の回帰曲線

同一試料に対する各ユニット値は大きくばらつかなかつたが、平均ユニット値とF-SO₂量は対数曲線的な関係で、相関係数も0.9265と低く、この亜硫酸測定紙はF-SO₂の定量には使用できないことが判明した。

3-2 10-1000 ppm SO₂亜硫酸測定紙による検量線の作成

亜硫酸測定紙のユニット値とランキン法にて測定したF-SO₂量を表2に示した。

表2 10-1000ppmSO₂測定紙のユニット値とランキン法による遊離亜硫酸

Unit of TITRATOR'	F-SO ₂ mg/ℓ by RANKINE	Unit of TITRATOR'	F-SO ₂ mg/ℓ by RANKINE
1.01.01.00.8	2	1.01.01.01.0	3
1.41.41.41.4	16	1.61.61.61.6	21
1.61.61.61.5	22	1.81.81.61.6	26
2.02.02.02.0	36	2.02.12.22.2	38
2.52.62.22.4	39	2.42.62.22.4	39
2.22.02.02.0	39	2.22.22.22.3	41
2.42.72.42.2	46	2.62.72.52.6	53
2.52.62.62.6	54	2.23.02.62.6	54
2.92.72.82.8	59	3.02.82.82.8	62
2.83.03.22.6	69	3.23.02.92.9	73
3.23.33.23.2	94	3.23.33.63.3	106
3.83.63.83.8	137	4.24.14.04.1	168

F-SO₂濃度が94~168mg/ℓでは、F-SO₂の濃度増加に亜硫酸測定紙のユニットの増加幅が明らかに対応していないので、F-SO₂濃度73mg/ℓ以下のワインの平均ユニット値とF-SO₂量についてのみ検討した結果を図2に示した。

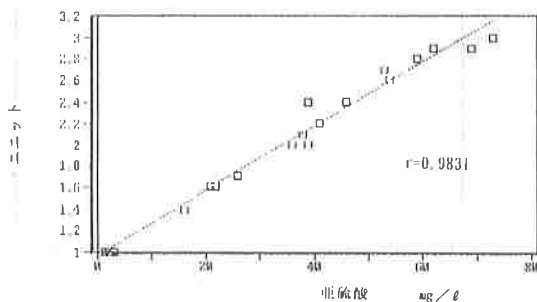


図2 10-1000ppmSO₂測定紙のユニット値とランキン法による遊離亜硫酸の回帰曲線

図2から明らかのように、F-SO₂濃度幅に対応する亜硫酸測定紙のユニット値の幅は狭いものの、相関係数0.9832と高い相関が認められた。

回帰直線は $Y=0.0301 \times X+0.9732$ となった。

同一試料に対する各ユニット値は亜硫酸測定紙で若干のふれが認められるので、試料の測定には複数の亜硫酸測定紙の使用が必要と考えられる。

3-3 10-1000 ppm SO₂亜硫酸測定紙によるワイン中のF-SO₂測定

甲州種、シャルドネ種の白ワインおよびマスカット・ベリー-A種、カベルネ・ソービニオン種の赤ワインのF-SO₂を亜硫酸測定紙を用い前項で得た回帰曲線から求め、ランキン法の値と比較した結果を表3に示した。亜硫酸測定紙は各試料につき2枚使用し、そのユニット値の平均からF-SO₂を算出した。

表3 ワインの亜硫酸分析

Grape	Unit of TITRATOR	F-SO ₂ mg/ℓ		
		by TITRATOR ^A	by RANKINE ^B	A)-B)
White Kosyu	2.7 2.4	46	46	0
	2.2 2.6	47	49	-2
	1.9 2.0	32	31	1
	1.4 1.6	18	20	-2
	1.8 2.0	31	28	3
Chardonnay	1.2 1.3	10	15	-5
	2.0 2.0	34	41	-7
	1.8 1.8	27	36	-6
	2.6 2.4	51	56	-5
Red Muscat Bailey A	1.8 1.6	24	25	-1
	2.2 2.3	42	47	-5
	2.9 2.8	62	62	0
	2.7 2.8	59	58	1
	2.8 2.8	61	61	0
Cabernet Sauvignon	2.3 2.1	41	37	4
	1.8 1.8	27	28	-1
	2.1 2.4	42	35	7

亜硫酸測定紙によるF-SO₂値とランキン法によるF-SO₂値は、ほぼ一致した。

貯蔵中のワインのF-SO₂はその効果および製

品とした時の亜硫酸臭を考慮すると、20mg/ℓ以上多くとも70mg/ℓ以下であることが望ましい。当亜硫酸測定紙は、分析精度だけでなく、実際貯蔵中のワインに含まれるであろうF-SO₂量の範囲をカバーする分析範囲を持っており、現場でのF-SO₂管理のための簡易分析として十分使用に耐えられることが判明した。

なお、中小メーカーが亜硫酸測定紙を使用するに際し、F-SO₂を算出するための換算表を表4に示した。

表4 換算表

Unit of TITRATOR	F-SO ₂ mg/ℓ
1.4	14
1.5	18
1.6	21
1.7	24
1.8	27
1.9	31
2.0	34
2.1	37
2.2	41
2.3	44
2.4	47
2.5	51
2.6	54
2.7	57
2.8	61
2.9	64
3.0	67
3.1	71
3.2	73

3-4 ワインの温度と希釈の影響

ワインの液温が亜硫酸測定紙によるF-SO₂値におよぼす影響を検討した結果を表5に示した。

ワインの液温は10~15℃が最適で、それ以下では実際より低く、またそれ以上では実際より高くなった。これは亜硫酸測定紙の分析がクロマトグラムの原理を応用しているため、ワインが亜硫酸測定紙を上昇する速度が温度により影響されたためと考えられる。

表5 亜硫酸測定におよぼす温度の影響

Temp. ℃	mg/ℓ by RANKINE 16		mg/ℓ 30		mg/ℓ 40	
	Unit	F-SO ₂	Unit	F-SO ₂	Unit	F-SO ₂
	by TITRATORS					
5	1.2 1.3	9	1.5 1.6	19	1.9 2.0	32
10	1.4 1.4	14	1.7 1.8	26	2.2 2.2	41
15	1.6 1.7	22	1.9 2.0	32	2.2 2.4	44
20	1.6 1.6	21	2.2 2.2	41	2.4 2.5	49
30	2.2 1.8	34	2.2 2.4	44	3.9 2.4	72
40	2.2 2.0	37	2.6 2.6	54	3.0 2.8	64

食品衛生法でワインに許可されている亜硫酸は350mg/ℓであるので、その約半分量の150mg/ℓ程度までのF-SO₂量がワイン中に存在することがある。このようなワインを2倍希釈しそのF-SO₂量を亜硫酸測定紙とランキン法により検討した結果を表6に示した。亜硫酸測定紙による値を2倍した値はランキン法による値より低めになったものの亜硫酸管理ということから考えると2倍希釈した資料も亜硫酸測定紙で分析できることが確認できた。

表6 2倍希釈ワインの亜硫酸分析

Unit of TITRATOR	F-SO ₂ mg/ℓ		
	by TITRATOR ^a	A) * 2	by RANKINE*
1.8 2.1	32	64	73
2.5 2.6	52	104	116

* non dilute wine

終りに亜硫酸測定紙QUANTAB Sulfite Titratorを提供していただいたマイルス・三共株式会社井上正機氏に心から感謝申し上げます。

文献

- 1) J. f. SCHOPFERET AERNY, J.: Bull, LOIV, 652, 515 (1985)
- 2) RANKINE, B. c.: Aust. Wine, Brew. & Spir. Rev., 85(5), (1962)