

ポリビニルポリピロリドン(PVPP)によるワインの酒質改善

辻 政雄・原川 守

Improvement of Browning Wines with Polyvinylpolypyrrolidone (PVPP)

Masao TSUJI and Mamoru HARAKAWA

要 約

PVPPの最適使用条件の検討及びPVPPによる劣化したワインの酒質改善を試みた。PVPPは、平均粒径の異なる2種類(粒径 $50\mu\text{m}$ 及び $114\mu\text{m}$)の製品を用いた。はじめにポリフェノール(Gallic acid)除去に及ぼす反応時間、温度、pH、PVPP濃度の影響を検討した。その結果、30~120分間反応させたが、除去率はこの間一定に推移した。温度試験では5~30℃の間、5℃間隔で検討したところ、低温の5℃で最も除去率が高かった。pH試験では、2.8~4.0の範囲で検討したが、白ワインのpHに相当する3.2において最も除去率が高かった。またPVPP濃度の影響をみるために200~2000mg/Lで検討したところ、PVPP濃度が高くなるに従い、除去率が徐々に上昇した。

次に各種ポリフェノール成分の除去試験を実施したところ、フラボノール型フェノール(カテキン、エピカテキンやタンニン酸)は、非フラボノイド型(没食子酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-クマール酸、フェルラ酸、バニリン酸、クロロゲン酸、プロトカテキュ酸、コーヒー酸)に比較して除去率が高かった。

最後に褐変白ワイン及び劣化ロゼワインにPVPPを500~3000mg/L濃度で添加したところ、濃度の増加に伴い、処理したワインの褐変度が減少し、官能的にも色調の改善やニガミ・雑味がとれるなど酒質が大きく改善された。

Synopsis

In 1995, insoluble polyvinylpolypyrrolidone(PVPP) was approved in Japan for use as an additive for preventing wine. In this paper, optimum conditions for use of PVPP and improvement of browning wine with PVPP were investigated.

When PVPP was added to 100 ppm of polyphenol(gallic acid) solution in concentration of 1000mg/L, rates of polyphenol removal with PVPP reached a maximum value after 30 minutes and constant thereafter. And the maximum rates were found at around pH3.2 and 5℃ in the solution. The rates of polyphenol removal with PVPP increased gradually with increasing concentration of PVPP.

The removal rates of flavonoid phenols, i.e. catechin, epicatechin and tannic acid with PVPP were higher than non-flavonoid phenols, i.e. p-hydroxybenzoic acid, protocatechuic acid, gallic acid, p-comaric acid, vanillic acid, chlorogenic acid, ferulic acid and caffeic acid.

PVPP was added to browning white wine and pink wine in concentration between 500 to 3000mg/L. Absorbance at 420nm, bitter notes and an astringent impression in wines decreased gradually with increasing concentration of PVPP, and qualities of wines were improved exceedingly.

1. 緒 言

ワインは貯蔵・管理が悪い場合、褐変や異臭、苦み等の増加が見られ、品質が著しく劣化する。これはワイン中のポリフェノールの酸化が原因¹⁾とされているが、一度劣化したワインの酒質改善はかなりむずかしいのが現状である。このような中、ポリフェノールを吸着するポリビニルポリピロリドン(PVPP)は、平成7年4月に食品添加物のろ過助剤として認可され、さらに5月には酒税法施行規則の改正に伴い、ワインへの使用が許可された。そこで今

回、このPVPPによるワインの酒質改善を目的に、PVPPの最適使用条件を検討するとともに酒質の劣化した白ワイン及びロゼワインに添加して酒質改善を試みたので報告する。

2. 実験方法

2-1 PVPP

PVPPは、市販されている白色状粉末の平均粒径が異なる2製品(A及びB)を用いた。それぞれの粒度分布は、粒度分布測定装置(コールター社製、マルチサイザー)を

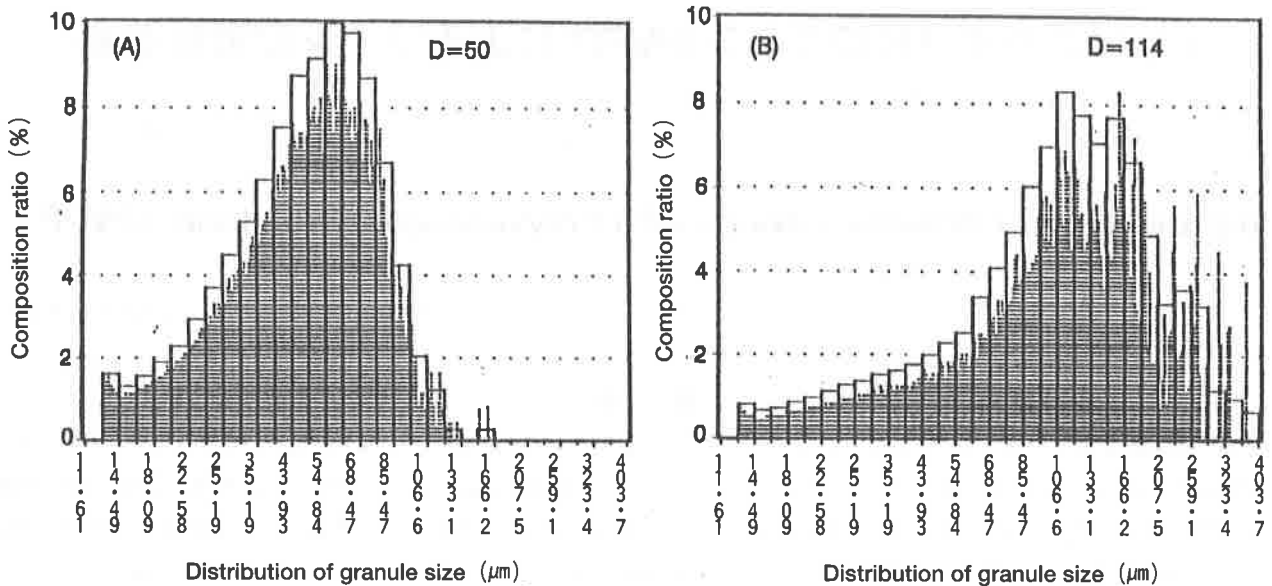


Fig. 1 Granule sizes of commercial PVPP

D=Average diameter(μm) of granules

用い、電気抵抗法により測定した。なお、測定条件はアパチャーチューブ径 $580\mu\text{m}$ 、分散溶媒は蒸留水とした。その結果を図1に示したが、A及びBの平均粒径は、それぞれ $50\mu\text{m}$ 及び $114\mu\text{m}$ であった。そこで以下2製品を、それぞれPVPP $50\mu\text{m}$ 及びPVPP $114\mu\text{m}$ とし、 $200\sim 3000\text{ mg/L}$ の濃度範囲で使用した。

2-2 ポリフェノール

没食子酸 (Sigma社製) を主体に使用したが、PVPPによる各種ポリフェノール成分の除去試験においては、その他p-ヒドロキシ安息香酸、p-クマール酸、フェルラ酸、バニリン酸、クロロゲン酸、プロトカテキユ酸、コーヒー酸、カテキン、エピカテキン、タンニン酸 (いずれもSigma社製) の各ポリフェノールを用いた。これらは、いずれも12%エタノール溶液に溶解し、濃度が 100ppm 及び $\text{pH}3.2$ に調製した。

2-3 PVPPの使用法

ポリフェノール溶液またはワイン 50mL をビーカーに分取し、所定濃度となるようにPVPPを添加した。つぎに1分程度軽く攪拌後、30分間静置させ、東洋濾紙NO.5Cでろ過して処理液を得た。反応温度は 20°C で行い、いずれの実験も3反復実施した。

2-4 成分分析

ポリフェノールはフォーリン・チオカルト法³⁾により分析した。なお、ワイン中のポリフェノールは没食子酸として算出した。またワインの褐色度 (OD: 420nm)、赤色度 (OD: 530nm) 及び亜硫酸は、国税庁所定分析法注解³⁾に準拠して行った。蛋白質 (アルブミン) は、Yokotsukaらの22%過塩素酸-0.15%アミドブラック染色法⁴⁾で行った。

異臭成分であるアセトアルデヒド、酢酸エチル及び香気成分であるn-プロパノール、イソブチルアルコール及びイソアミルアルコールは、島津製ガスクロマトグラフGC-9Aを用いて分析した。カラムは $1600\text{mm} \times \phi 3\text{mm}$ のガラスカラムで、充填剤には20%PEG20M (Chromosorb W AW-DMCS 60~80メッシュ) を用いた。試料注入量は $1\mu\text{L}$ で、窒素流量を 30mL/min とし、注入温度が 135°C 及びカラム温度が 90°C で行った。検出器はFIDで、水素量 0.6kg/cm^2 及び空気量 0.5kg/cm^2 とした。また異臭成分である酢酸は水蒸気蒸留法⁵⁾により分析した。官能検査はワインセンター職員4名により、色、香り、味などを総合して、5点法 (1;非常に良い, 2;良い, 3;普通, 4;悪い, 5;非常に悪い)で行った。

2-5 PVPPの水分吸収率の測定

PVPP約 0.1g を 20mL のビーカーに取り、 105°C で恒量になるまで乾燥後、実験室内 (温度 23°C 、湿度70%) に放置して、経時的に水分吸収量を測定した。水分吸収率は乾燥恒量時のPVPP量に対する水分吸収量の割合で示した。

2-6 PVPPの沈降性の測定

没食子酸溶液 (100ppm) 1L をビーカー (1L 用・ $\phi 106\text{mm} \times 121\text{mm}$) に分取し、PVPPを 1000 mg/L となるように添加後、よく攪拌して静置させた。試料のサンプリングは、ビーカー下部から 25mm の位置から経時的に行い、直ちに吸光度 (OD: 660nm) を測定した。なお、対照としてワインの清澄化に用いられているベントナイト 10 mg/L 区を設けた。

3. 結果

3-1 PVPPの使用最適条件の検討

PVPPの使用最適条件の検討において、(1), (2), (3)では、PVPP濃度は1000 mg/Lを基本とした。

(1) 攪拌の影響

PVPPによるポリフェノール除去に及ぼす攪拌の影響をFig. 2に示した。その結果、両者とも除去率は約44%を示し、攪拌の有無による影響がないことがわかった。

(2) 反応時間の影響

反応温度を20℃一定下で、30~120分間静置して除去率を求めFig. 3に示した。その結果、各反応時間において除去率は約42%の一定値を示したことから、ポリフェノール除去に要する時間は30分程度あれば十分であることがわかった。

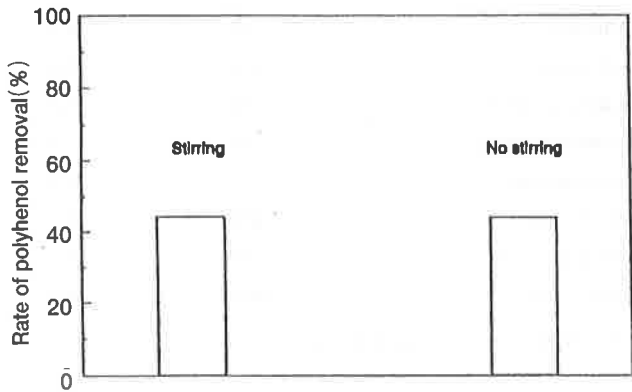


Fig. 2 Effect of stirring on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

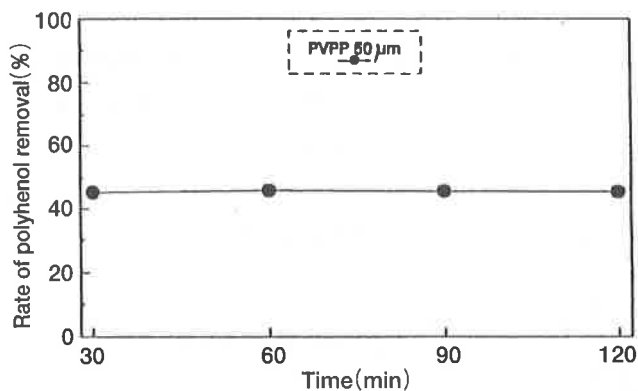


Fig. 3 Effect of reaction time on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

(3) 反応温度の影響

PVPP50 μ m及びPVPP114 μ mのポリフェノール除去率に及ぼす反応温度の影響をFig. 4に示した。その結果、いずれの温度においても、粒径の小さいPVPP50 μ mがPVPP114 μ mより除去率が高かった。また両者とも温度が低いほど除去率が高い傾向であった。

(4) pHの影響

pHの影響をFig. 5に示した。一般的なワインのpH領域である2.8~4.0の範囲で検討したところ、除去率はpHが高いと低下する傾向で、白ワインのpHにあたる3.2付近が最も高い値を示した。

(5) PVPP濃度の影響

100ppmの没食子酸溶液に、PVPP50 μ m及びPVPP114 μ mを200~2000 mg/Lの範囲で添加した結果をFig. 6に示した。両PVPPとも添加量が増加するに従い、除去率が徐々に増加する傾向を示した。PVPP間では、50 μ mが114 μ mより常に高い値で推移した。

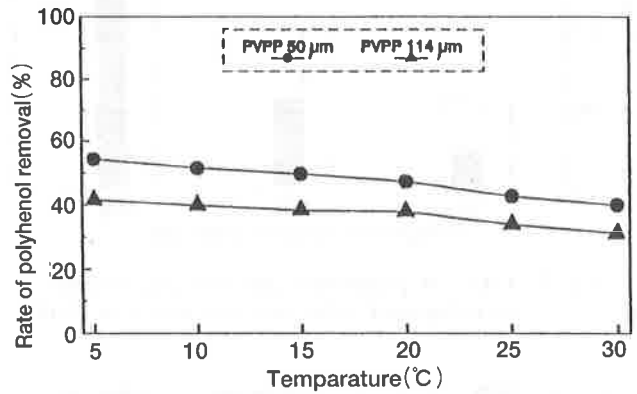


Fig. 4 Effect of temperature on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

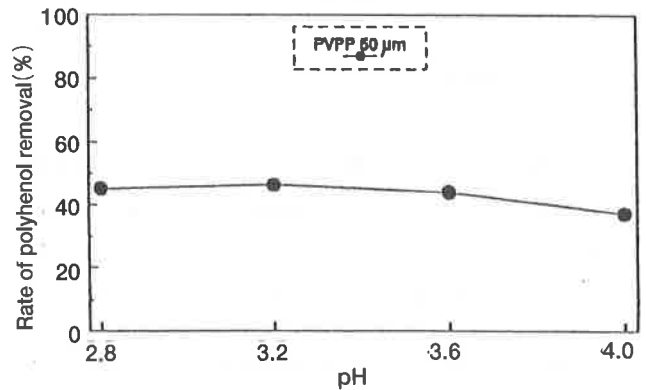


Fig. 5 Effect of pH on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

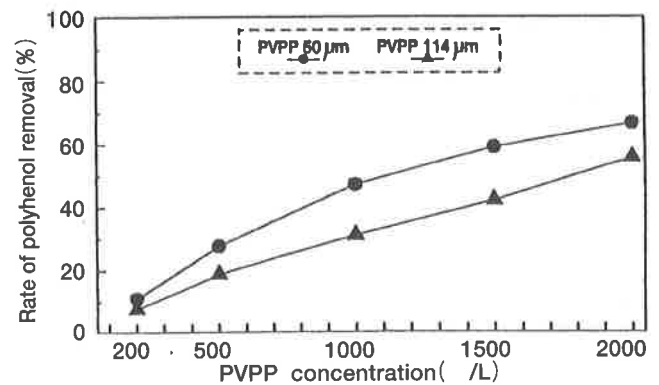


Fig. 6 Effect of PVPP concentrations on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

3-2 ポリフェノール濃度がPVPPによる除去率に及ぼす影響

ポリフェノール濃度がPVPPによる除去率に及ぼす影響をFig. 7に示した。その結果、ポリフェノール含量が高くなると、除去されるポリフェノール量は増加するが、除去率は、ポリフェノール50ppmでは53%、200ppmでは37%と、徐々に低下する傾向が見られた。

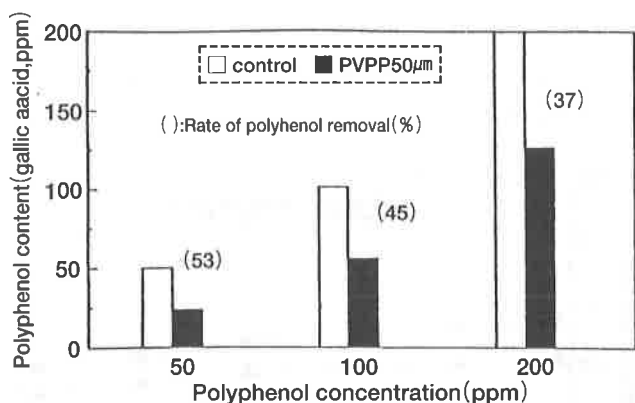


Fig. 7 Effect of polyphenol concentrations on rate of polyphenol (gallic acid) removal with PVPP

3-3 各種ポリフェノールのPVPPによる除去率

11種類のポリフェノールを用いてPVPPによる除去試験を実施し、その結果をTable 1に示した。タンニン酸、カテキン及びエピカテキンのフラボノイド型タンニンの除去率がこれら以外8種類の非フラボノイド型フェノールに比較して高かった。また非フラボノイド型フェノール中では、バニリン酸、クロロゲン酸、p-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸などが低かった。PVPP間では、50µmが114µmに比較して、いずれのポリフェノールに対しても除去率が高く、タンニン酸とp-ヒドロキシ安息香酸を除き、前

Table 1 Rates of polyphenol substances removal with PVPP (%)

Substances	PVPP50µm	PVPP114µm
o-Hydroxybenzoic acid	14.1	10.4
Protocatechuic acid	29.9	23.3
Gallic acid	48.7	38.1
o-Coumaric acid	24.3	20.2
Vanillic acid	9.0	6.6
Chlorogenic acid	12.3	10.9
Ferulic acid	16.8	15.1
Caffeic acid	43.5	36.1
Catechin	76.1	60.8
Epicatechin	64.4	53.0
Tannic acid	79.3	48.8

* Polyphenol substance concentration; 100 ppm

** PVPP concentration; 1000 mg/L

者は後者の1.1~1.3倍の除去率であった。

3-4 蛋白質、香気成分及び異臭成分の除去に及ぼすPVPPの影響

蛋白質、香気成分及び異臭成分の除去に及ぼすPVPPの影響をTable 2に示した。その結果、酢酸を除き、いずれの成分もわずかながら除去される傾向が見られた。すなわち、蛋白質は6.3%、また香気成分のn-プロパノール、イソブチルアルコール及びイソアミルアルコールは0.6~2.8%の除去率であった。また亜硫酸は約9%で、異臭成分であるアセトアルデヒド及び酢酸エチルはいずれも約5%ほど除去された。

Table 2 Rate of protein, flavor and off-flavor substances removal with PVPP (%)

Substance	Substance concentration (ppm)	PVPP50µm
Albumin	50	6.3
n-Propanol	110	0.6
Isobutylalcohol	100	2.8
Isoamylalcohol	240	2.0
Acetaldehyde	135	5.4
Ethylacetate	100	5.5
Sulfurous acid	90	8.7
Acetic acid	1800	0.0

* PVPP concentration; 1000 mg/L

3-5 PVPPの繰り返し使用によるポリフェノール除去率の変化

同じPVPPを3回繰り返し使用したときのポリフェノール除去率の変化をFig. 8に示した。その結果、PVPP50µmでは1、2及び3の各使用回数時の除去率は、46%、18%及び7%であり、一方、PVPP114µmでは34%、14%及び6%であり、両者とも、使用回数の増加にともない除去率は減少するが、2回以降でも除去効果があることがわかった。

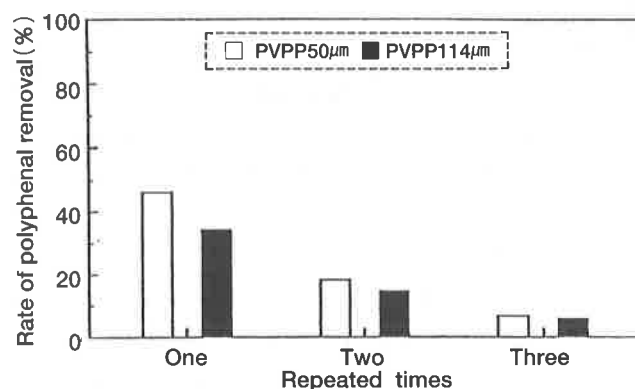


Fig. 8 Changes in rate of polyphenol (gallic acid) removal with repeated use of PVPP

3-6 PVPPの水分吸収

Fig. 9 にPVPPの水分吸収率の変化を示した。その結果、PVPPは室内の水分を徐々に吸収することが認められ、両PVPPとも同様な水分吸収率で推移し、2時間後には約22%の値を示した。

3-7 PVPPの沈降性

PVPPの沈降性の結果をFig.10に示した。両PVPPはいずれもベントナイトより沈降性が非常に良好であった。またPVPP間では粒径の大きい方が沈降性が良く、いずれの時間においても2倍以上の速度で沈降することがわかった。

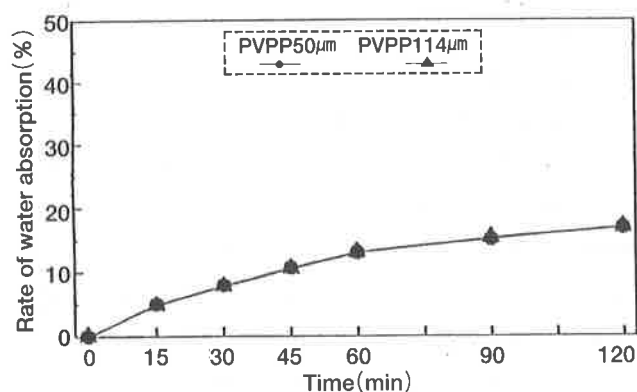


Fig. 9 Changes in rate of water absorption of commercial PVPP

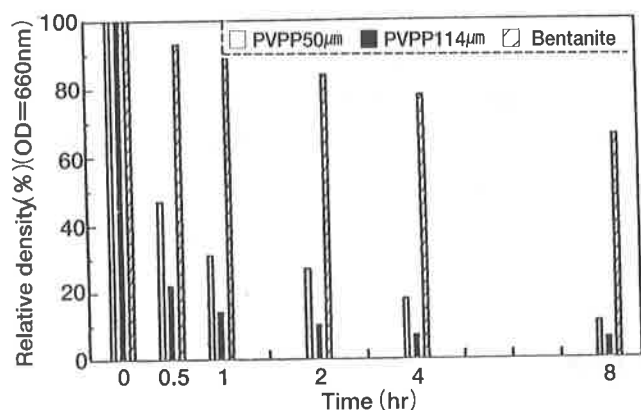


Fig.10 Precipitation rate of PVPP

3-8 PVPPによるワインの酒質改善

(1) 褐変白ワイン

酸化した白ワインにPVPPを1000~3000 mg/Lの範囲で添加した時のポリフェノール、色調、亜硫酸及び官能検査の結果をTable 3 に示した。その結果、添加量が増加するとともに亜硫酸量はわずかに減少するが、ポリフェノール含量及び褐変度 (OD:420nm) は急激に減少した。また官能検査の結果、無処理区では褐色、苦み、異臭が強くなり劣化したワインであったが、PVPP処理により品質改善がみられ、2000 mg/Lではまだ多少の苦みが感じられたが、3000 mg/Lでは苦み、褐色は完全に除去され、甘味が強く

感じられるワインとなり評点もかなり高かった。ただし、味覚的に多少フラットになる傾向が見られた。

(2) 劣化ロゼワイン

劣化したロゼワインにPVPPを500~3000 mg/Lの範囲で添加した時の色調及び官能検査の結果をTable 4 に示した。その結果、添加量が増加するとともにOD:420nm及びOD:530nm値は急激に減少した。また官能検査の結果でも、添加量の増加に伴い色調が改善され、苦みがなくなりワインの品質向上が認めれたが、3000 mg/Lではわずかに香りが弱く、味もフラットになったことから、1000~2000 mg/L程度で評価が高かった。

Table 3 Improvement of browning white wine with PVPP

**	0	1000	2000	3000
Polyphenol conc. (ppm)	459	367	297	252
OD (420 nm)	0.131	0.107	0.081	0.058
Free-SO ₂	14	13	13	10
Bround-SO ₂	102	100	99	95
Total-SO ₂	116	112	112	105
Sensory evaluation	4.5	4.0	3.5	2.5

* Sensory evaluation: 1; very good, 2; good, 3; medium, 4; bad, 5; very bad
** PVPP concentration; mg/L

Table 4 Improvement of pink wine with PVPP

**	0	500	1000	2000	3000
OD(420 nm)	0.400	0.284	0.235	0.201	0.172
OD(530 nm)	0.380	0.278	0.235	0.202	0.172
* Sensory evaluation	4.5	3.8	3.3	3.3	3.5

* Sensory evaluation: 1; very good, 2; good, 3; medium, 4; bad, 5; very bad
** PVPP concentration; mg/L

4. 考 察

PVPPは、ポリビニルピロリドン (PVP) をクロスリンクして、水や有機溶媒に不溶⁹⁾としたもので、ポリフェノールと水素結合することにより、選択的にポリフェノールを除去するものである。このPVPPは、欧米においては古くから、ワインやビールの品質改良剤として使用されていたが、日本においてはようやく平成7年5月に酒類への使用が許可された。PVPPのワインへの利用は小泉⁶⁾も行っているが、PVPPの使用最適条件や諸性質、また各種ポリフェノール成分の除去率や劣化ワインの酒質改善等の検討はなされていない。そこで、はじめに、没食子酸を用いて最適条件を検討したところ、ポリフェノールの除去率は、30分程度の反応時間で、低温ほど、またpHが3.2程度で最も高かった。ワインの品質保持上、清澄化処理は低温で行

なわれることが多く、PVPPが低温でしかも短時間にポリフェノールと反応することは、作業上からもかなりのメリットがあるものと考えられる。

PVPPは各種のポリフェノールを除去するが、その除去率はポリフェノールの種類によって異なっていた。これはビーエーエスエフの技術資料⁵⁾でも記載されているが、今回の実験からもフェノール基の数及び芳香族環に結合する他の置換基の種類が除去率に影響していることがわかった。すなわち、フェノール基の多いタンニン酸、カテキン及びエピカテキンは除去率が高く、またp-ヒドロキシ安息香酸、プロトカテキュ酸、没食子酸のように同芳香族環を持つもので、フェノール基の増加に伴い除去率が向上すること、一方コーヒー酸、プロトカテキュ酸、クロロゲン酸のように同数のフェノール基を持ちながら芳香族環に結合する置換基が異なることによって除去率が大きく変化することである。

白ワインは各種のポリフェノールを含んでいるが、褐変の度合いは、非フラボノイド型フェノールよりもフラボノイド型フェノールと密接に関連しているといわれている。今回の実験で、PVPPがフラボノイド型フェノールを良く除去することから考えると、貯蔵、出荷前にワインをPVPP処理しておくことにより、褐変はかなり防止できるものと思われる。

酸化褐変したワインの処理は、現在のところ活性炭で行なわれている。これにより脱色はできるが、ワイン中の各種成分を非選択的に吸着するため、香氣成分等も除去され、さらに炭臭が残るなどワインの著しい品質改善は望めない。一方、ポリフェノールのみを選択的に除去するPVPPは、今回劣化した白及びロゼワインを処理した結果から、ややフラットなワインとはなるものの、ワイン本来の香りに大きな変化はなく、また褐色、苦み、酸化臭が除去され、普通のワインに近い評価を得たことは、ワインの品質改善剤としてかなり有用なものと考えられた。

なお、PVPPは水分を吸収しやすいので、使用した残りのものは十分密閉しておくことが重要である。

5. 結 言

平均粒径の異なる2種類のPVPPのポリフェノール(Gallic acid)除去について検討した。30~120分の反応時間では、除去率は一定であった。温度試験では5~30℃の間、5℃間隔で検討したところ、低温ほど除去率が高かった。pH試験では、2.8~4.0の範囲で検討したが、白ワインのpHに相当する3.2において最も除去率が高かった。またPVPP濃度の影響をみるために200, 500, 1000, 1500及び2000 mg/Lで検討したところ、PVPP濃度が高いほど除去率

が上昇し、粒径50 μ mのPVPPによる各濃度での除去率は、それぞれ11%, 28%, 47%, 59%及び67%であった。一方、PVPP濃度が一定で、除去されるポリフェノール濃度を高くすると、ポリフェノール濃度が高いほど、除去率が低下した。

次に各種ポリフェノール成分の除去試験を実施したところ、フラボノール型フェノール(カテキン、エピカテキンやタンニン酸)は、非フラボノイド型(没食子酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-クマール酸、フェルラ酸、バニリン酸、クロロゲン酸、プロトカテキュ酸、コーヒー酸)に比較して除去率が高かった。また、ワイン中に含まれる蛋白質、異臭成分、香氣成分は、酢酸を除きわずかながら除去される傾向が見られた。

100ppm没食子酸を用いてPVPPの繰り返し試験をした結果、除去率は低下するものの2回でも、粒径50 μ mで18%、114 μ mで14%の除去率を示した。

PVPPの沈降性は、粒径が大きいものほど早く沈降するが、現在清澄剤としてつかわれているベントナイトよりは沈降性が非常に良好であった。またPVPPは水分吸収が大きく、室温に2時間放置すると約22%の水分増加が見られた。

PVPPのワイン酒質改善を目的に、褐変白ワイン及び劣化ロゼワインにPVPPを添加したところ、処理したワインの褐変度が減少し、官能検査結果からも色調の改善やニガミ・雑味がとれるなど酒質の大きな改善が見られた。

最後にPVPPの粒度分布測定にご協力いただきました(株)はくばくの遠藤研究開発センター長及び永沢氏に感謝いたします。またPVPPを提供していただきましたビーエーエスエフジャパン(株)、バイロン貿易(株)、五協産業(株)の各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 横塚弘毅：ワインの製造技術，山梨日日新聞社，p37 (1994)
- 2) 辻 政雄・原川 守・中山忠博・荻野 敏・小宮山美弘：山梨県工業技術センター研究報告，8，46 (1994)
- 3) 注解編集委員会編：第四回改正国税庁所定分析法注解 (財)日本醸造協会，p72 (1993)
- 4) YOKOTSUKA K., KATO A. and KUSHIDA T. : J. Ferment. Technol., 56(6), 606~610 (1978)
- 5) ビーエーエスエフ技術資料 ‘ダイバガン ポリビニル ポリピロリドン (PVPP)’，バイロン貿易(株)
- 6) 小泉智恵子・榎田忠衛：山梨大発研報告，14，1 (1970)
- 7) 横塚弘毅：日食工誌，42(4)，288 (1995)