

(170) (加賀美) イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究 (第6報)

て醗酵を継続させた後 36hrs 後の状態を二次元 P.P.C 法で調べた結果 Ornithine の顕著な増加を認めた。

d. 牛の肝臓を細砕したものよりの抽出液で Arginase 反応を調べた結果 *Asp. oryzae* の場合と同様な結果を得た。

要 約

1) 著者等は清酒の二次元 P.P.C 上に既知18種以外の Unknown spot を認め、①標本 DL-ornithine を用いた P.P.C 法、②XE-64 amberlite に依る Column chromatography 分離法、③芥子油反応等を用いてそれが Ornithine である事を確認した。

2) Ornithine の生成に就いて追及した結果、清酒醸造工程中の酒母並びに醗期間に於いて米麴の *Aspergillus oryzae* の有する Arginase に依つて Arginine が Ornithine に変化し、そのまゝ清酒中に存在する機作の在る事を確認した。

3) 各塩基性 Amino-acid と Ornithine の量的関係は概ね Ornithine 0.01, Lysine 0.05, Histidine 0.04, Arginine 0.03各%であることが分つた。

終りに臨み本研究の発表を許可された当社肥土社長、肥土常務に感謝する次第である。

文 献

- 1) 大高：農化，**24**，366 (昭26)。
- 2) 田村，桐村等：農化，**26**，480 (昭27)。
- 3) 高橋，関根，能勢：合酒技，**8**，61 (1955)。
- 4) 高橋，能勢：合酒技，**11**，302 (1956)。
- 5) A. H. GARDEN: Bio-chem. J. **37**，313 (1943)。
- 6) A. N. BELOZERSKY: Lancet **247**，716 (1944)。
- 7) 田島，高梨等：合酒技，**11**，291 (1956)。
- 8) 守随，田島等：合酒技，**6**，44 (1955)。
- 9) 石井，安藤：生物化学討論会 (1953)。
- 10) E. F. GOLE: Nature **157**，265 (1946)。
- 11) KOSSEL u. DAKIN: Z. physiol-Chem **41**，321 (1904)。
- 12) KREBS u. HENSELITZ: physiol-Chem. **210**，33 (1932)。

(昭和32，2，27受理)

イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究 (第6報)

ブドウ酒中の有害イオンに対する撰択吸着の利用について

加賀美 元 男 (山梨大学醸造研究所)

緒 言

ブドウ酒中に過剰の鉄、銅を含有する時は製品の濁濁、或いは褐変の現象を助長し^{1)~5)}、またブドウ酒貯蔵中の有害菌の發育を妨げるためにも過剰のカルシウム及びマグネシウム等を除去する必要があるが⁶⁾、一方カリウムはブドウ酒のkokumiを維持せしめるために必要であるので酒石の結晶を生じない程度に残す必要がある。

イオン交換体がその交換吸着に撰択性を有することは従来よりよく知られている事実であるが、上記のような目的からブドウ酒に対しどのように撰択性を適用出来るかどうかについて試験を行つたので、その結果を報告する。

実 験 の 部

I. 供 試 料

(1) ブドウ酒：昭和30年、山梨県善光寺町にて採取したブドウ (Golden Queen) を原料として製造したブドウ酒を実験に供した (Table 1)。

(2) イオン交換樹脂：強酸型スチレン系樹脂として Ameberlite IR-120 のH型及びNa型、並びに弱酸型メタクリル酸樹脂として Amberlite IRC-50 のH型及びNa型の4種類を使用した。

II. 実 験 方 法

(1) バッチ法：先づ樹脂の再生は下記の如くカラム操作法により行つた。即ち Amberlite IR-120 はH型に 1N-HCl を樹脂容積の2倍量、Na型に10% NaCl を樹脂容積と同量用い夫々8 v.v.h. の流速で通し、Amberlite IRC-50 はH型に 1N-HCl、Na型に 1N-NaOH を用いて夫々6 v.v.h. の流速で通して所要の型となし、その後カラム中に残存する遊離の再生剤を洗滌する。

Table 1. The influence of cation-exchange resins on the composition of wine.

	Un-treated wine	Treated wines							
		Amberlite IR-120				Amberlite IRC-50			
		H-form		Na-form		H-form		Na-form	
		10 v. v. h.	20 v. v. h.	10 v. v. h.	20 v. v. h.	10 v. v. h.	20 v. v. h.	10 v. v. h.	20 v. v. h.
K	1,220	667	690	683	695	1,120	1,190	970	988
Ca	197.0	33.2	42.5	33.1	37.1	193.0	193.0	123.0	140.2
Mg	80.5	24.8	28.6	26.2	25.2	79.2	80.1	49.6	59.0
Fe	23.1	0.1	0.3	22.8	22.8	22.8	23.0	20.3	21.1
Cu	12.5	4.2	4.7	10.0	11.8	12.5	12.5	11.8	12.0
Acidity (meq/l)	67.1	98.3	95.0	65.8	66.7	68.8	67.5	67.6	67.2
pH	3.5	2.3	2.4	3.4	3.5	3.2	3.4	3.5	3.6
Wine treated (ml)	—	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300	1,300
Resin vol. of wine treated	—	65	65	65	65	65	65	65	65
Alcohol (% v/v)	13.8	13.5	13.7	13.8	13.6	13.7	13.7	13.5	13.8
K/Ca	6.2	20.0	16.2	20.6	18.7	5.8	6.2	7.9	7.1
K/Mg	15.2	26.9	24.1	26.1	27.6	12.6	14.8	19.5	16.7
K/Fe	53.1	6,670	2,300	30.0	30.5	49.2	51.7	47.8	46.8
K/Cu	97.7	158.8	147.0	68.3	58.9	89.7	95.3	82.2	82.3
Selectivity {	K/Ca	—	0.31	0.38	0.30	1.09	1.00	0.79	0.87
	K/Mg	—	0.57	0.63	0.58	1.21	1.03	0.78	0.91
	K/Fe	—	0.01	0.02	1.77	1.08	1.03	1.11	1.13
	K/Cu	—	0.62	0.67	1.43	1.09	1.03	1.19	1.18

All values in mg/l unless stated.

Resin volume 20 ml.

以上の如く所要の型となした樹脂はカラムより取り出し、その20mlを Glass filter に移し純水で完全に樹脂を洗滌し、しかる後100mlのビーカーに移す。別に25 mlのブドウ酒を他の容器に入れ、それを100 ml ビーカー中の樹脂へ速かに注ぎ一定時間振盪攪拌する。一定時間経過後、減圧下にある Glass filter 中に樹脂及びブドウ酒を移し処理液を樹脂より除くため更に速かに水洗し原液及び洗滌水を定容フラスコに集めて分析に供した。

(2) カラム法: 内径17mm, 高さ155mmのガラス円筒に20mlの樹脂を充填し、再生は前記バッチ法における場合と同様に行つた後、試料ブドウ酒を後記の如き各流速をもつて順流式により処理した。

(3) ブドウ酒の成分分析法: 本実験によりイオン交換処理されたブドウ酒及び供試料の各成分については夫々下記の方法により分析を行つた。

(a) アルコール及び滴定酸度: A. O. A. C. 法により行つた⁷⁾。

(b) pH: ガラス電極 pH メーターにより測定した。

(c) K: 重酒石酸ソーダ及びアルコールを試料に添加、カリ塩を沈澱せしめた後、その沈澱を分離溶解せしめ苛性ソーダで定量した⁸⁾。

(d) Ca 及び Mg: EDTA 試薬 [Acetic acid, (ethylene dinitrilo) tetra.] によるキレート滴定法によつて定量した⁹⁾。

(e) Fe: 硫イオン化カリにより比色定量した¹⁰⁾。

(f) Cu: SDDC 試薬 (Sodium diethyldithiocarbamate) によるカルバミン酸法により比色定量を行つた¹¹⁾。

実験結果並びに考察

I. バ ッ チ 法

イオン交換体のブドウ酒に対して示す交換吸着の選択性が流速によつて如何なる影響を受け、どのような変化

(172)

(加賀美) イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究 (第6報)

を示すかを知るため、その接触時間の相違による各イオンの吸着率の変化並びに樹脂の撰択力と接触時間との関係を追究した。その結果は Fig. 1 及び Fig. 2 の通りであるが、まず吸着率の点よりみると Amberlite IR-120 は、その型式の如何にかかわらず接触時間の影響を余り示さないが Amberlite IRC-50 の方は H 型のものより Na 型の方が著しく吸着率は良好であり且つ Na 型は接触時間の相違により吸着率に著しい変化を示すことが認められた。

次にブドウ酒の含有成分に対して示す樹脂の撰択力とその接触時間との関係は Fig. 2 の通りである。なおここに撰択力は交換吸着の前後における試料の或る 2 つのイオンの夫々の商の比率によつて示してある。従つてイオン交換処理前及び処理後におけるブドウ酒中の 2 つのイオンの商が等しい場合は (即ちその比率、撰択性が 1 の場合) 撰択性を示さないことであり、交換吸着の結果その比率が > 1 である場合は撰択性は negative である。而して Fig. 2 より総括的に強酸型スチレン系の H 型のものが優れていることが予想される。

弱酸型メタクリル酸樹脂においては、その H 型は全くその撰択力を示さず Na 型は Ca 及び Mg に対し接触時間によりその撰択力に著しい変化を示し、このことはカラム法の場合における流速の影響が大なることを示している。なお Fe 及び Cu に対しては強酸型の Na 型と共にいづれも negative の値を示した (Fig. 2)。

I. カラム法

前記バッチ法において示された結果より、弱酸型樹脂の Na 型は流速の条件による撰択力の相違が予測されるため、5, 10 及び 20 v.v.h. の三段階の流速によつてブドウ酒を処理

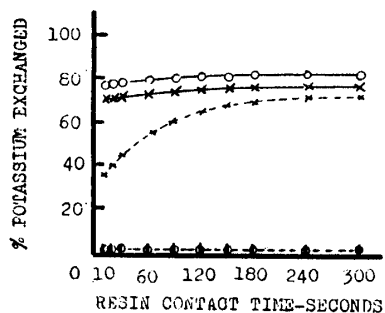


Fig. 1-1. Potassium

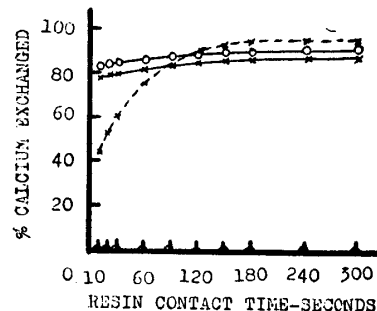


Fig. 1-2. Calcium

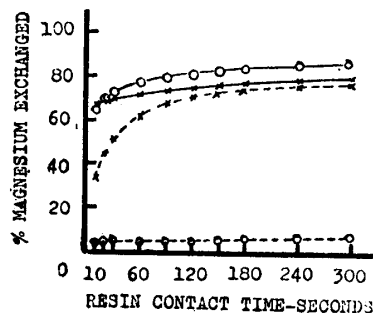


Fig. 1-3. Magnesium

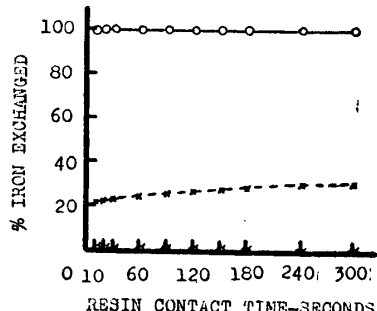


Fig. 1-4. Iron

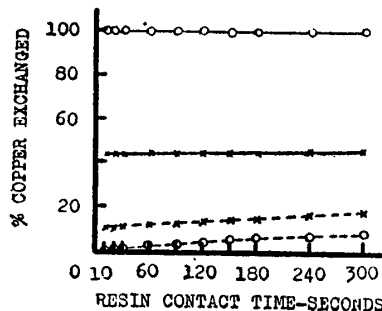


Fig. 1-5. Copper

Fig. 1. The exchange of the main cations from wine by ion-exchange resins. Resin-contact time studies.
(○—○) Amberlite IR-120-H (○—○) Amberlite IRC-50-H
(×—×) Amberlite IR-120-Na (×—×) Amberlite IRC-50-Na

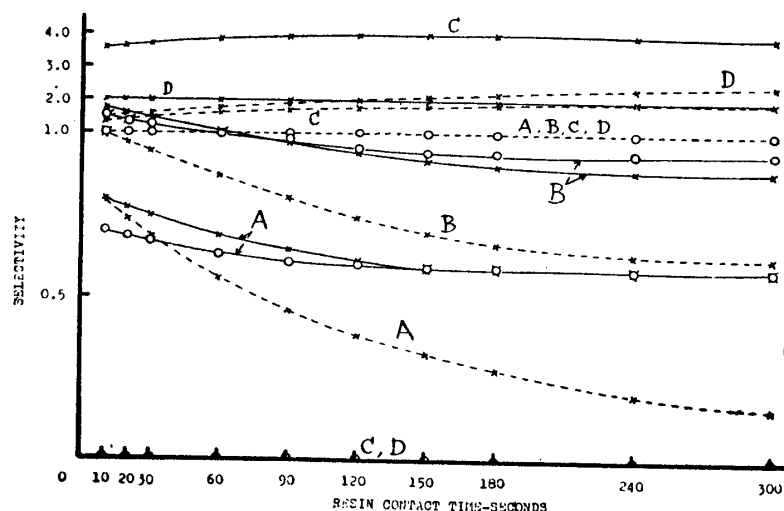


Fig. 2. Variation of selective power for resin contact time by ion-exchange resins. Curve A-K/Ca, Curve B-K/Mg, Curve C-K/Fe, Curve D-K/Cu.
(○—○) Amberlite IR-120-H (○—○) Amberlite IRC-50-H
(×—×) Amberlite IR-120-Na (×—×) Amberlite IRC-50-Na

1., 他は10及び 20v.v.h. で処理した. その結果は Fig. 3 及び Fig. 4 の通りである.

まづ各イオン交換吸着能の点よりみると, いずれも強酸性樹脂の方が弱酸性のものより極めて良好であり, 特に Fe 及び Cu に対しては強酸性樹脂のH型は, その Na 型に比し優れた交換能を示した (Table 1 及び Fig. 3). なお弱酸性樹脂はバッチ法において予測された如く, 流速による影響が強酸性樹脂に比し大であつた (Fig. 3).

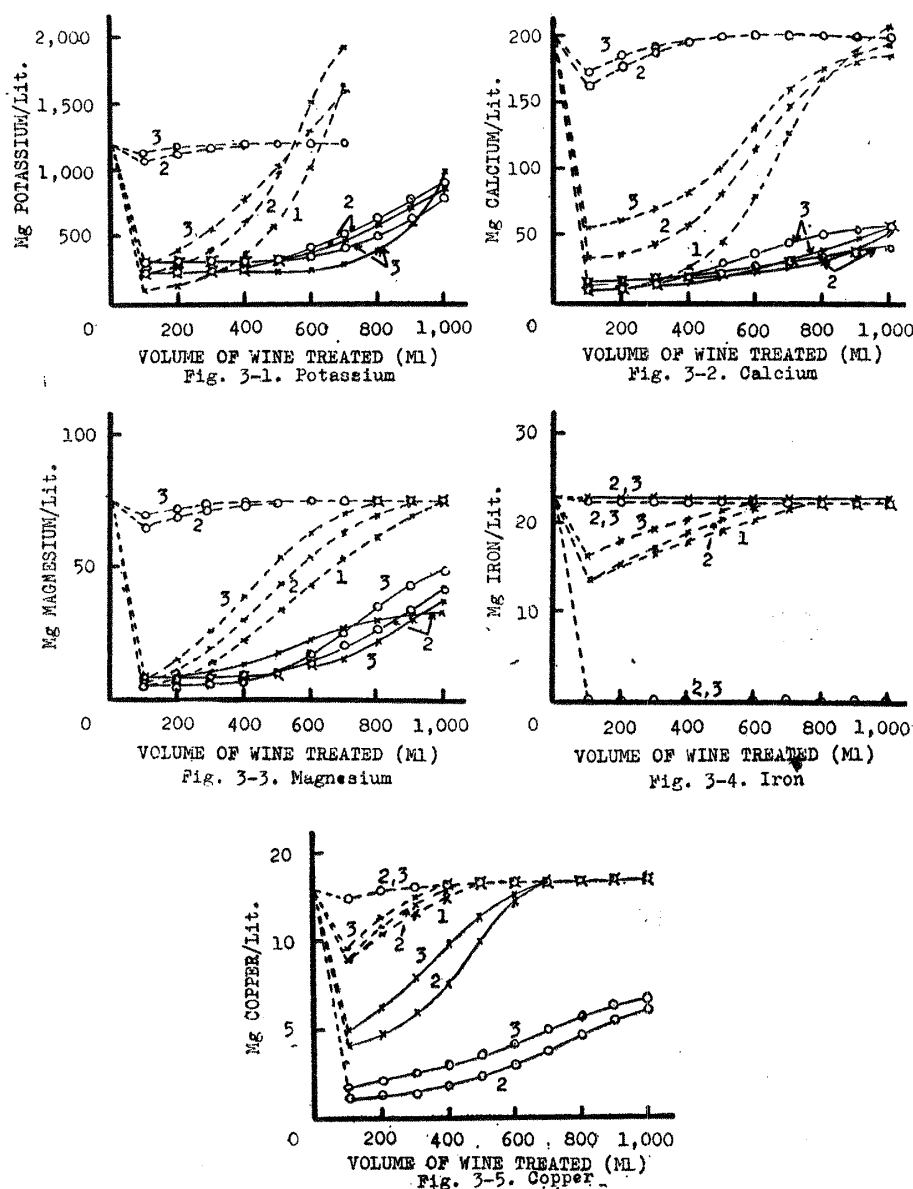


Fig. 3. The progressive exchange of the main cations in wine using cation-exchange resins.

Treated wine collected in 100ml fractions.

Flow rate—1: 5 v.v.h., 2: 10 v.v.h., 3: 20 v.v.h.

(○—○) Amberlite IR-120-H

(×—×) Amberlite IR-120-Na

(○·····○) Amberlite IRC-50-H

(×·····×) Amberlite IRC-50-Na

次に撰択力についてみると強酸性樹脂においては Ca 及び Mg に対してはH型及び Na 型との間に, その撰択吸着性に余り差異は認められないが Fe 及び Cu についての撰択力は Na 型のは negative であつた (Table 1 及び Fig. 4). 従つて試料ブドウ酒により Fe あるいは Cu イオンの含有量が小であつて, これらのイオンに対する撰択力の余り必要と認められないものに対してはH型による処理後におけるブドウ酒の酸度の調整も必要とされず, またその品質の上にもH型の場合に比し遜色がなく有効的な方法と考えられる、而して弱酸性樹脂に

(174)

(加賀美) イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究 (第6報)

においてはH型はNa型に比して更に極めて悪く殆んど撰択性を示さなかつた。またNa型においてはバッチ法における場合と同様Fe及びCuに対しては、その撰択力はnegativeの結果を示し、且つ各イオンに対し流速の影響もかなり認められ特にCaに対し大なる傾向が認められた (Fig. 4).

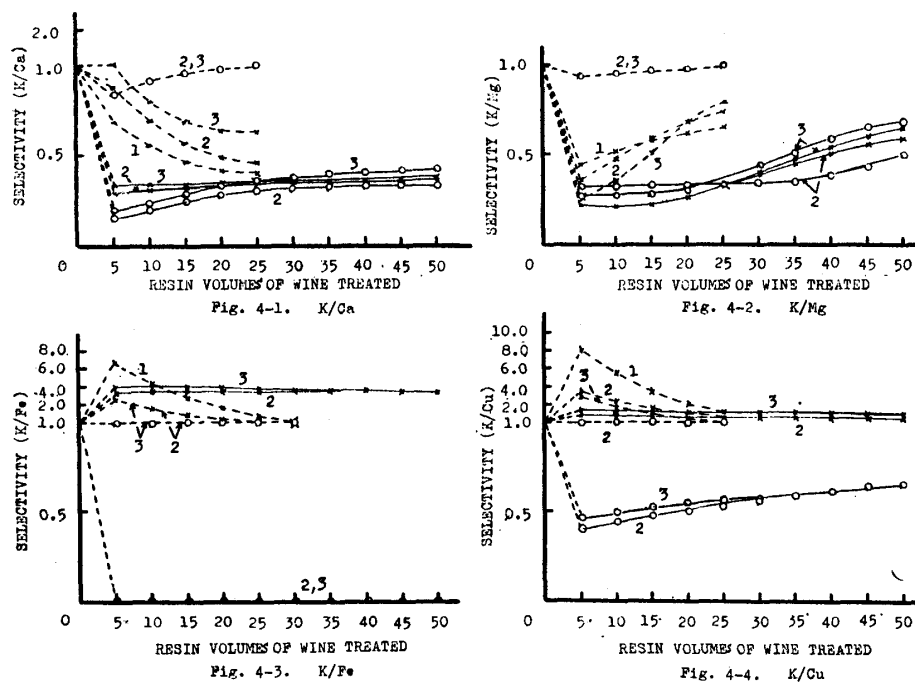


Fig. 4. Variation of selective power for volume of wine percolated through cation-exchange resins.

Flow rate—1: 5 v.v.h., 2: 10 v.v.h., 3: 20 v.v.h.

(○—○) Amberlite IR-120-H

(×—×) Amberlite IR-120-Na

(○·····○) Amberlite IRC-50-H

(×·····×) Amberlite IRC-50-Na

以上の結果からブドウ酒中の含有成分より有害イオンを撰択的に除去するに、イオン交換体の有する撰択吸着性を応用するに当り強酸性樹脂のH型をもつて処理するか、或いは試料によりFeまたはCu含有量の小なる場合においては、その活性基をNaとなして処理することによりブドウ酒より効果的に撰択除去することが出来、且つ流速10~20v.v.h.で樹脂容積の約65倍量のブドウ酒を処理することが可能である (Table 1). なお遊離酸型処理によるpHの低下は陰イオン交換樹脂によつて補うことが出来る¹²⁾.

総 括

(1) イオン交換樹脂によりブドウ酒に含有される有害成分を撰択的に除去せしめ得るか否かを知るため強酸性樹脂及び弱酸性樹脂の夫々H型、Na型を用いてブドウ酒を処理し、K, Ca, Mg, Fe及びCuに対する吸着試験をバッチ法及びカラム法により行つた。

(2) バッチ法による試験の結果、強酸性樹脂のH型のものが、その撰択力において優れていることが認められ弱酸性樹脂においては、そのH型は全く撰択力を示さず、Na型はCa及びMgに対し接触時間により、その撰択力に著しい変化を示しカラム法における場合の流速の影響の大なることが明らかとなつた。

(3) カラム法における樹脂の撰択吸着性については強酸性樹脂においてはCa²⁺及びMg²⁺に対し、H型、Na型との間に余り差異は認められず、いづれも効果的であつたが、Fe及びCuに対してはNa型では撰択力を示さぬためFe或いはCuを撰択的に除去せしめる必要のあるブドウ酒に対しては適用し得ないことが明らかにされた。なお弱酸性樹脂はその撰択力並びに処理後のブドウ酒の品質の点からH型、Na型共に概して好ましい結果が得られず有効的な方法とは思われない。

終りに臨み本報告に対し御校閲を賜つた小原教授に深謝します。また本実験は一部文部省科学研究助成補助金によつたことを附記する。

(本報の概要は昭和31年10月、大阪醸造学会第8回講演会において発表した。)

文 献

- 1) AMERINE, M. A. and JOSLYN, M. A.: Table Wines, Univ. Calif. Press. (1951). 2) FESSLER, J.: Wines & Vines, **35**, 25 (1954). 3) KEAN, C. E. and MARSH, G. L.: Food. Tech., **10**, 355 (1956). 4) KEAN, C. E. and MARSH, G. L.: Food Research, **21**, 441 (1956). 5) LUKTON, A. and JOSLYN, M. A.: Ibid. **21**, 456 (1956). 6) 加賀美: 特許, 第227535号 (昭和31年). 7) Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 7th ed., Washington, (1950). 8) WISEMAN, W. A.: Chem. & Ind., 612 (1955). 9) RANKINE, B. C.: Australian J. Appl. Sci., **6**, 529 (1955). 10) RIBEREAU-GAYON, J. et PEYNAUD, E.: "Analyse et Controle des Vins", Polytechnique Ch. Beranger, Paris, (1951). 11) AULT, R. G., HUNDSON, E. G., and WHITEHOUSE, A. G. R.: J. Inst. Brew., **61**, 39 (1955). 12) 加賀美, 久保田: 本誌, **33**, 430 (1955). (昭和32, 3, 4受理)

イオン交換樹脂の醸造工業への応用に関する研究 (第7報)

ベーキング シェリーへの応用について

加賀美 元男・植松 昭雄 (山梨大学醸造研究所)

緒 言

現在各国でシェリー酒が造られているが製造上スペインで醸造される完熟果を天日乾燥し圧搾し Bllg. 24° 以上の果汁を醸酵させ液面に被膜を形成させる方法とアメリカ, カリフォルニアで醸造されるブドウを破砕し自然流出液を醸酵させ白ブドウ酒を製造し新酒にブランデーを添加した後, 滓引を行いベーキングに入る方法とがあるが, われわれは最も容易に入手でき, 且つブドウ酒原料として比較的優れている甲州種を用い所謂シェリー酒類似品を製造しようと試み, 果汁を濃縮することによつて糖濃度を増大せしめ, この濃縮によつて元来, 果汁に多い酸度が比例的に増加するため, 濃縮果汁の酸度をイオン交換体により調整しベーキングを行つて製造したので, その結果を報告する.

実 験 の 部

昭和30年10月, 山梨県東八代郡勝沼町で採取した甲州種150kgより得られた自然流出液(原果汁) 70 lを使用し, 次の如き各イオン交換工程によつて製造し比較試験を行つた. なお原果汁並びにブドウ酒のイオン交換処理に当り, 使用したイオン交換体は Amberlite IR-120 及び Amberlite IRA-410 であつて, 常法により夫々H型及びOH型となしカラム法により流速20 v. v. h. で処理した.

I. 原果汁のイオン交換処理による製造

(A) 原果汁 7 l を用い陽イオン交換体及び陰イオン交換体, 各 0.4 l を混合充填した混床式により処理した (Table 1. A).

Table 1. Composition of the musts before and after treatment with ion-exchange resins.

Must	T. A.	V. A.	N. V. A.	pH	Ex.	R. S.	Ash
	g/l				g/100 ml		g/l
A (1:1)*	2.73	0.03	2.69	6.3	16.78	14.71	0.61
B (1:2)	1.80	0.02	1.78	6.8	16.85	14.85	0.57
C**	3.20	0.05	3.12	6.6	17.01	14.73	1.88
Control	6.38	0.08	6.28	3.4	17.50	14.49	2.58

T.A.: Total acids as tartaric, V.A.: Volatile acids as acetic, N.V.A.: Non volatile acids as tartaric, Ex.: Extract, R.S.: Reducing sugar as glucose.

* Ratio of the volumes of resins used = cation-exchange resin : anion-exchange resin.

** Anion exchange treatment.