ブドウ酒の膜利用製造法

荻野 敏 ・ 内田多加夫* ・ 新井英昭*

山本善一**・岩佐勝令***・遠藤光一***

(山梨県工業技術センター, * 白百合醸造<株>, ** 東京電力<株>, *** 東洋エンジニアリング<株>)

昭和61年10月13日受理

Wine Manufacturing Process of Using Membrane Filters

Satoshi OGINO, Takao UCHIDA*, Hideaki ARAI**, Yoshikazu YAMAMOTO*,
Katsuyoshi IWASA***, Koichi ENDO***

(The Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, 2517-1
Katsunuma, Katsunuma-cho, Higashiyamanashi-gun, Yamanashi-ken)

From the results of the experiments on ① filtration of juice by ultratiltration process (UF-1), ② concentration of juice by reverse osmosis process (RO) and ③ removal of sediments by UF process (UF-2) after fermentation of wine, some new facts were obtained as follows; (1) Flux: UF-1..... 25~40 l/H/m², RO.....6.5 l/H/m² (Average flux in sugar concentration from 15° to 23°) and UF-2..... 40~50 l/H/m². (2) Major components in juice or wine, changed by each membrane process: UF-1..... Juice was clarified, in which total polyphenol and total nitrogen were reduced to 70~85%, RO..... sugar and acids in juice were concentrated with 100% rejection and UF-2..... Yeasts and sediments were removed. Wine was clarified. (3) Effective cleaning of membranes: UF-1 and 2..... using NaClO aq and RO..... using NaOH aq. By means of above-mentioned cleanings, each membrane recovered its good flux for repeating use. (4) Fermentation Period: fermentation period of the wine-making using membranes was shorter than that of conventional method opposite to the results of the formers. (5) Wine taste: Wine had a good body and good balance between sweetness and acidity. (6) Others: By means of UF membrane, both heating process for pasteurization and conventional filtration got to be unnecessary.

Moreover, both filter aid and additions into wine got to be reduced.

Key words: ワイン醸造・逆浸透法・限外ろ過

緒 言

限外ろ過 (UF) 法や逆浸透 (RO) 法などの膜分離技術 (膜法) の利用は乳業, 果汁, 発酵などの食品工業各分野で広く実用化されつつある。膜利用の目的は一般に溶質の濃縮, あるいは精製であり, その類似の操作として蒸発法, 遠心分離法, 沈殿法がある。また膜法の特長は温度などの条件が穏やかであるため溶媒や溶質の相変化がなく, 製品の品質を損なわずに目的成分の濃縮あるいは精製ができる利点を有する。

一方, ワイン製造について言えば我国のブドウ酒用原料ブドウは気候, 風土の違いからヨーロッパに比べ糖度

が低く, 一般に補糖を行わざるを得ない。しかし, 酸及び無機成分も低いため, 糖度だけの増加は淡白なブドウ酒の一因となりがちであると考えられる。

このための RO 法の利用によりブドウ果汁を濃縮し発酵に供する試みが岩沢ら¹⁾, 後藤ら²⁾, 荻野³⁾などにより報告されている。

また, ブドウ酒中の不要物質すなわちタンパク質, ペクチン, タンニンなどを分離除去するための UF 法利用¹⁰⁾は天野ら⁴⁾によりワインの UF 処理が報告されており, キッコーマン (株) が取得している特許⁵⁾では果汁を UF 処理してワインを製造している。

本稿はこれら従来の先行膜技術である RO 法による

果汁濃縮及び UF 法による果汁ろ過ならびに発酵後のワインに UF 法を効果的に利用したワインの試験を行い、(1)膜処理速度、(2)膜処理液成分変化、(3)膜洗浄の方法、(4)発酵速度、(5)官能などについて知見を得たのでそれらの結果を報告する。

実験方法

1. 原料ブドウ

山梨県(1985年)産の甲州種を用いた。

2. 膜利用製造工程(第1図)

ブドウ果汁は原料果を除梗、破碎(SO_2 100 ppm 添加)後、搾汁(搾汁率 60~70%)し一晩静置した。

この上澄果汁を UF 法でろ過(UF 果汁処理)し、引き続き更にその透過果汁を RO 法で糖度(転化糖分)23度まで濃縮(RO 濃縮処理)後、発酵に供した。

発酵の完全停止は、減温保管により酒石を析出させた後、仕上げろ過までの工程を兼ねた UF 法でオリなどを完全に除去(UF 除菌処理)した(膜法と呼ぶ)。

一方、対照区の従来法ワインは上記原料ブドウ果汁を糖度 23 度まで補糖し醸造した。

3. 膜装置

RO 法及び UF 法で用いた「膜装置フロー」を第2

第1図 ブドウ酒の膜利用製造法

第2図 UF装置フロー図

第3図 RO装置フロー図

第1表 使用膜の仕様

		UF	RO
型式	中空糸型 (1.4 mm φ)		スパイラル型
膜材質	ポリアクリロニトリル		芳香族ポリアミド系複合膜
除去性能	分子量 13,000		NaCl 除去率 98.6%
特徴	医薬食品用		FDA 登録材, 食品用

図、第3図に示す。また使用した「膜の仕様」を第1表に示す。

4. 分析方法

(1) 糖分：浮ひょう法による比重換算から転化糖分を求めた⁹⁾。

(2) 酸：遊離酸は滴定酸度を酒石酸 (g/100 ml) に換算し⁹⁾、亜硫酸分析は RANKINE 法⁹⁾、有機酸分析は高速液体クロマトグラフィ (島津製作所, LC-3 A; カラム SCR 101(H); 溶出溶液 0.1% リン酸, 0.5 ml/min, 53°C; 検出器 SPD 1, 210 nm 検出) によった。

(3) 総ポリフェノール：FOLIN-DENIS 法によった。

(4) 総窒素：MICRO-KJELDAHL 法によった。

(5) 吸光度：吸光度計 (日立 DISITAL 分光光度計 100-20 型) により OD₄₃₀ を測定した。

(6) アルコール：浮ひょう法⁹⁾によった。

(7) エキス：算出法⁹⁾によった。

実験結果及び考察

1. UF 果汁処理

ブドウ果汁中の醸造上好ましくない成分すなわち酸化褐変、苦味の原因となるタンニン、ポリフェノール類、タンパク質などの低減のため、及び RO 濃縮処理の前処理 (RO 膜目詰り防止対策など) のために UF 法で果汁をろ過した。

a. 膜処理速度：保持液 (残液) が原果汁量の 1/10 (濃縮倍率 (体積減少率) 10) となるまでろ過した時の透過速度は、第4図に示す変化例のように平均で 25~40 l/H/m² で安定し、処理前洗浄回復度、すなわち処理前水透過速度にほぼ比例し、逆洗効果は混濁果汁ほど大であった。

b. 果汁成分変化：原液果汁と透過液の主要成分分析値の一例を第2表に示す。総ポリフェノール、総窒素及

第4図 UF 果汁処理透過速度

○：果汁透過速度，●：平均果汁透過速度，■：処理前水透過速度，▲：3 バッチ平均透過速度，□：保管前

び色調 (OD₄₃₀) は 70~85% に低減し清澄な果汁が得られた。UF 処理による糖分及び酸分の濃度損失はほとんどなかった。

2. RO 濃縮処理

UF 透過果汁中の糖分、酸分など成分濃度を高めるために RO 濃縮処理を行った。

1) 膜処理速度：濃縮処理中の透過速度は第5図に示すが宇野⁸⁾と同様糖分濃度に依存し変化した。すなわち糖分濃縮に伴い低下し糖分濃度にほぼ比例した。この主因は濃縮に伴う浸透圧上昇により、透過の駆動力である供給圧力と浸透圧との差が減少したと考えられる。さらに前処理 (UF 果汁処理) による RO 膜面汚染低下及び谷口⁹⁾の報告する酒石の析出による透過速度低下の防止も一因と考えられる。

糖度 15 度から 23 度までの濃縮処理中の平均透過速度は約 6.5 l/H/m² であった。

2) 果汁成分変化：濃縮の主目的である糖分は第6図のように体積の濃縮と同じ比率で濃縮され、ほぼ 100% が濃縮液に保持されることを示した。従って、果汁容量により糖度の運転管理が可能である。他の主要成分変化の一例を第3表に示した。酸分については全て濃度上昇し、特にリンゴ酸は体積濃縮とほぼ同じ比率で濃縮されたが、遊離酸・酒石酸の濃縮は酒石析出のためにそれより低い比率であった。これらの濃縮で好ましい成分と同

第2表 UF 果汁処理の液性状結果 (主要成分分析値の例)

液名	濃縮倍率*1	糖度*2 (度)	Brix*3	遊離酸 (g/100ml)	リンゴ酸 (g/100ml)	総ポリフェノール (ppm)	総窒素 (ppm)	吸光度 (OD 430)
{原液}	10.0	16.1	16.6	—	0.47	317	256	0.062
{透過液}		15.6	16.0	—	0.47	215	201	0.055
{原液}	10.1	16.8	16.2	0.6	0.52	355	167	0.074
{透過液}		16.4	16.2	0.6	0.52	259	128	0.059
{原液}	9.8	16.4	16.4	0.6	0.5	340	158	0.074
{透過液}		16.3	16.2	0.6	0.5	246	135	0.061

*1 濃縮倍率 = $\frac{\text{原液量}}{\text{処理後の保持液 (残液)}}$

*2 比重換算糖分

*3 屈折計示度

第3表 RO 濃縮処理の液性状結果

液名	濃縮倍率	糖度 ^{*1} (度)	Brix ^{*2} (度)	遊離酸 (g/100ml)	リンゴ酸 (g/100ml)	酒石酸 (g/100ml)	総ポリフェ ノール (ppm)	総窒素 (ppm)	吸光度 (OD 430)	フリーSO ₂ (ppm)
原液		16.3	16.0	0.585	0.484	0.465	215	—	0.057	48
濃縮液	1.44	23.0	21.6	0.675	0.706	0.404	343	—	0.080	48
原液		16.5	16.4	0.645	0.530	0.348	275	130	0.060	32
濃縮液	1.39	23.0	21.4	0.750	0.731	0.495	425	206	0.080	32
原液		16.0	16.0	0.570	0.523	0.391	235	138	0.067	32
濃縮液	1.42	23.0	21.8	0.765	0.724	0.531	338	194	0.079	32

*1 比重換算分 *2 屈折計示度

第5図 RO 濃縮処理透過速度

原液：甲州種ブドウ果汁，RO：スパイラル型複合膜（6.4m²），
運転：供給圧力 50 kg/cm²，供給流量 2.5 m³/H
(注) 同一記号は同一濃縮処理を示す。

*1 比重換算糖分

第6図 RO の濃縮倍率

○：比重換算糖分，●：Brix

時にポリフェノール等の好ましくない成分も濃縮されたが UF にて果汁前処理を行っているため，原果汁を直接 RO 濃縮するよりも低い濃度に保たれた。

吸光度の上昇は，フリー SO₂ の低下がないことから岩沢ら¹⁾の指摘する酸化褐変ではなく着色成分の濃縮によるものと推定した。本 UF/RO 処理によりポリフェノール，窒素成分の過剰でない，及び糖・酸の濃厚された果汁を得ることができた。

3. 発酵速度

UF/RO 処理した膜法果汁（500 l）と対照区の従来法果汁（500 l）をいずれも糖度 23 度に調整後同一仕様の 500 l 貯槽内で酒母（ブドウ酒酵母 *Saccharomyces ce-*

第7図 発酵時比重の減少

revisiae, W-3 号使用) を 3% 添加して発酵させた。第7図に発酵速度（比重減少）の経日変化を示す。図より膜法の発酵速度は従来のそれよりも大であり，20 l タンクで行った 20 l の小容量発酵でも同様であった。

RO 濃縮果汁を試醸した後藤ら²⁾，小澤ら⁷⁾，更に UF/RO 果汁を試醸した荻野ら³⁾の膜処理果汁が従来法果汁よりも緩慢な発酵である結果と相反した。これら報告との差異は UF 果汁処理の有無，各膜特性（材質，分離能）の相違が挙げられるが，原因の判明には至らなかった。

4. UF 除菌処理

再発酵を防止するため酵母を除き，さらに仕上げるためにオリなど混濁成分を除去するため，膜法発酵液を UF 法でろ過した。なお酒石の除去を併せて行うため，発酵液は 3℃ に 1 週間程冷蔵した後に UF 除菌処理を実施した。

1) 膜処理速度：体積濃縮倍率（体積減少率）5～20 での透過速度変化例を第8図に示す。1～20℃ の処理での平均速度は 35～50 l/h/m² であり，10～20℃ の処理では，40～50 l/h/m² で安定した。効果的に逆洗の採用により体積濃縮倍率 20，すなわち残液 5% までの処理可能であることがわかった。

2) ワイン成分変化：処理前後の成分比較を第4表に示す。

白ワインの色調及び清澄度の指標を示す吸光度 (OD)¹⁰⁾ は処理後約 0.03 となり，RO 濃縮を行った

第8図 UF 除菌処理透過速度

○：ワイン透過速度，▲：平均ワイン透過速度，
■：処理前透過速度

にもかかわらず1回のろ過で十分に清澄なワインを得ることができた。

透過液（製品ワイン）をミリポア製の酵母用培地に40℃の条件で簡易培養した結果、酵母コロニーは形成されず酵母は完全に除去されることが確認された。

ポリフェノール及び総窒素はUF果汁処理よりも小さいものの減少を示し、アルコール・エキス・酸の減少はわずかであった。本UF処理により従来のオリ引き、仕上げる過、火入れ、更なる過助剤の添加が不要であった。

5. 膜の洗浄効果

第9～11図に各膜処理後の洗浄回復結果を示す。図中の破線は初期水透過速度であるが、各処理において洗浄により十分な透過速度に回復していること及び繰返し膜使用できることがわかった。

6. 試験ワインの官能検査

これまで述べた通りUF/RO膜技術を利用したワインを試醸したが、その官能検査の結果は甲州ワインとしては酸味と甘さとのバランスが良く、甘さとコクがあり、渋味はなかった。糖酸化を様々に変化させた場合では（エキス5.3g/dl）/(遊離酸0.74g/dl)の甘口ワインが最も高い評価を得た。

要 約

限外ろ過（UF）法による果汁ろ過、逆浸透（RO）法による果汁濃縮、更にUF法によるワインの除菌ろ過を利用したワインの試験を行い、（1）膜処理速度、（2）

第9図 UF 洗浄試験-1（果汁処理）

○：処理，■：NaClO 洗浄，□：NaOH 洗浄，△：クエン酸洗浄，
●：水洗

第10図 RO 洗浄試験

●：洗浄条件と順序
1. 水フラッシング，2. NaOH，3. 水フラッシング
○：処理

第11図 UF 洗浄試験-2（除菌処理）

○：処理，●：水洗，▲：NaClO 洗浄，■：洗浄後

第4表 UF 除菌処理の液性状結果

液 名	濃縮倍率	アルコール (V/O)	エ キ ス (g/100ml)	遊 離 酸 (g/100ml)	リンゴ酸 (g/100ml)	酒 石 酸 (g/100ml)	総ポリフェ ノール (ppm)	総 窒 素 (ppm)	吸 光 度 (OD 430)	フ リー-SO ₂ (ppm)
{ 原 液	7.6	12.3	3.8	0.690	—	—	200	—	0.056	32
{ 透 過 液		12.1	4.0	0.690	0.26	—	178	—	0.034	32
{ 原 液	6.3	11.3	4.8	0.750	0.21	0.109	169	124	0.036	0
{ 透 過 液		11.1	4.8	0.750	0.21	0.109	168	117	0.028	0

膜処理成分変化, (3) 膜洗浄, (4) 発酵速度, (5) 試験ワインについて知見を得た。

(1) 膜処理速度: UF 果汁処理は $25 \sim 40 \text{ l/H/m}^2$, RO 濃縮処理は糖分濃度に比例し 6.5 l/H/m^2 (糖度 15 度→23 度に濃縮), UF 除菌処理は $40 \sim 50 \text{ l/H/m}^2$ の安定した平均透過速度であった。

(2) 膜処理成分変化: UF 果汁処理; 総ポリフェノール及び総窒素が 70~85% に低減した清澄果汁となった。RO 濃縮処理; 糖及び酸がほぼ 100% 濃縮された。UF 除菌処理; 酵母及びオリ等を完全除去し清澄度の高いワインとなった。

(3) 膜の洗浄効果: NaClO 水使用の UF 膜洗浄, NaOH 使用の RO 膜洗浄により, 膜性能は充分に回復し繰返し使用が可能であった。

(4) 発酵速度: 従来法と比較して短期間で発酵が終了し, 膜法の方が緩慢な発酵であった従来の結果と異なった。

(5) 試験ワイン: 酸味と甘味のバランスが良く, コクのあるワインであった。

(6) その他: 膜利用により, 従来のオリ引き (ろ過), 火入れの工程が不要となり, ろ過助剤の使用量や添加物の使用量を減少することができた。

最後に, 果汁及びワインの分析に御協力戴きました山梨大学発酵化学研究施設の横塚弘毅先生ならびに現在山

梨県工業技術センター企画情報部の小澤俊治氏に深謝致します。

なお, 本報告中果汁の UF 処理の実施に際しては特許権者⁵⁾の許諾が必要である。

文 献

- 1) 岩沢伸次, 阿彦健吉, 菊地俊彦, 五十嵐清一郎: 公開特許公報, 昭 57-105180
- 2) 後藤昭二, 池田俊和, 雨宮義人: *J. Inst. Enol. Yamanashi Univ.*, 18, 33 (1983)
- 3) 荻野 敏: ワイン醸造における膜分離技術, 衛生技術会講習会資料 p. 3-1 (1985)
- 4) 天野義文, 中村和夫, 小室寿輝, 桐林信二, 加賀美元男: 山梨大発研報告, 15, 15 (1980)
- 5) 篠原 隆, 渡辺正澄, 島津善美, 岡村成通: 特許, 昭 56-1070208
- 6) 谷口良雄, 野田謙一郎: 食品産業センター技研報, 2, 1 (1978)
- 7) 小澤俊治: ワイン醸造における最近の膜利用, 衛生技術会講習会資料 p. 3-1 (1983)
- 8) 宇野直明, 坂口安弘: 膜利用技術ハンドブック, p. 366, 幸書房 (1978)
- 9) 山梨県食品工業指導所編: 葡萄酒醸造法, 山梨県食品工業指導所 (1982)
- 10) E. DRIOLI, G. ORLANDO, S. D'AMBRA, A. AMATI: 1981 *American Chemical Society*, p. 17 ACS (1981)