

アプリケーションノート

リッパ法によるワインの亜硫酸の定量(分極滴定法)

関連業種	:	食品・飲料
使用装置	:	電位差自動滴定装置
測定手法	:	分極滴定/酸化還元滴定
関連規格	:	

1. 概要

ワインは酸化防止剤として亜硫酸が添加されることが一般的です。形態の違いから結合型亜硫酸と遊離型亜硫酸に分類されます(NOTE 1)。両者の含量を総亜硫酸と呼びます。熟成中のワインは経時的に亜硫酸が減少するため、亜硫酸濃度をモニタし、適宜亜硫酸を添加する必要があります。

ワインの亜硫酸の分析手法はランキン法とリッパ法に大別されます。ランキン法は共存するポリフェノール類等の還元性成分の影響を受けずに測定できますが、操作が煩雑で時間を要します。リッパ法はポリフェノール類の影響で正の誤差を生じる傾向があり、必ずしも正確な亜硫酸濃度を示すわけではありません。しかしながらリッパ法は操作が簡便、且つ測定時間が短いため、熟成中のワインの亜硫酸濃度の指標を得るには好適で、広く利用されています。

本アプリケーションノートでは、定電流分極滴定法(NOTE 2)を適用するリッパ法によるワインの遊離型亜硫酸と総亜硫酸の定量事例を紹介します。

2. 装置構成

電位差自動滴定装置(標準プリアンプリファイアPOT)
双白金電極

3. 試薬

- ・0.01mol/L ヨウ素溶液
- ・25% 硫酸溶液
- ・炭酸水素ナトリウム
- ・1mol/L 水酸化ナトリウム溶液

4. 分析手順

—校正—

- 1) 一定電流値を $1\mu\text{A}$ に設定します。
- 2) 双白金電極を純水に浸漬します。
- 3) 電流表示値が安定したら校正を実行します。

—遊離型亜硫酸—

- 1) 試料を正確に 25mL 採取し、100mL トールビーカーに入れます。
- 2) 25% 硫酸溶液 5mL を加えます。
- 3) 炭酸水素ナトリウム 1g を加え (NOTE 3)、0.01mol/L ヨウ素溶液で滴定 (NOTE 4) します。

—総亜硫酸—

- 1) 試料を正確に 25mL 採取し、100mL トールビーカーに入れます。
- 2) 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液 25mL を加えます。(NOTE 5)
- 3) ビーカーに食品用ラップフィルムを被せてふたをし、輪ゴムで固定します。
- 4) 10 分間静置します。
- 5) 25%硫酸溶液 10mL を加えます。
- 6) 炭酸水素ナトリウム 1g を加え、0.01mol/L ヨウ素溶液で滴定します。

5. 計算式

$$\text{SO}_2 \text{ (mg/L)} = \text{EP1} \times \text{TF} \times \text{C1} \times \text{K1} / \text{S}$$

EP1	: 第一終点までに要した滴定量 (mL)
TF	: 滴定液のファクター (1.1307)
C1	: 濃度換算係数 = 0.64 (mg/mL)
K1	: 単位換算係数 = 1000
S	: 試料採取量 (mL)

6. 測定例

—滴定装置の設定—

〈滴定モード〉	間欠・連続等速	〈制御パラメータ〉	
〈滴定様式〉	自動終点停止	終点検出数	1
		終点判断方法	自動
〈滴定パラメータ〉		ゲイン	2
最大滴定量	20.0mL	データ採取条件	設定する
検出方法	Ch3, mV	データ採取電位	999mV
滴定前の待ち時間	0s	データ採取滴定量	0.05mL
定量注入モード	しない	制御速度モード	設定する
		一回の注入量	0.05mL
		間欠時間	5s
		注入速度	1s/mL
		その他の制御	標準
		スターラスピード	4

(上記の設定は一例です。機種によっては設定項目が異なる場合があります。)

—滴定曲線の一例—

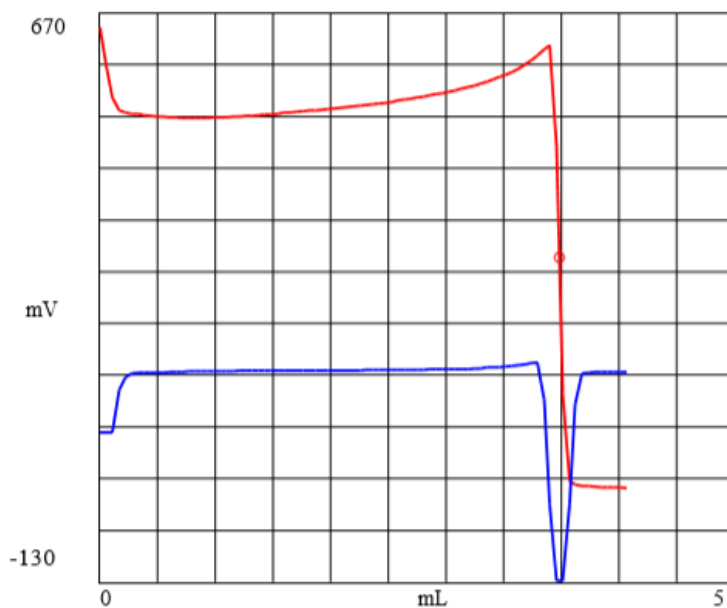


Table 1 赤ワインの測定結果

	結合型亜硫酸			総亜硫酸		
	採取量 (mL)	滴定量 (mL)	SO ₂ (mg/L)	採取量 (mL)	滴定量 (mL)	SO ₂ (mg/L)
1	25	1.0977	31.77	25	3.9082	113.13
2	25	1.0695	30.96	25	3.9392	114.02
3	25	1.0495	30.38	25	3.9426	114.12
平均	-	-	31.04	-	-	113.76
標準偏差	-	-	0.7	-	-	0.55
RSD(%)	-	-	2.26	-	-	0.48

Table 2 白ワインの測定結果

	結合型亜硫酸			総亜硫酸		
	採取量 (mL)	滴定量 (mL)	SO ₂ (mg/L)	採取量 (mL)	滴定量 (mL)	SO ₂ (mg/L)
1	25	0.7138	20.66	25	3.6042	104.33
2	25	0.6981	20.21	25	3.6198	104.78
3	25	0.6950	20.12	25	3.6224	104.85
平均	-	-	20.33	-	-	104.65
標準偏差	-	-	0.29	-	-	0.28
RSD(%)	-	-	1.43	-	-	0.27

7. NOTE

NOTE 1)

糖やアルデヒド、アントシアニン等と結合した亜硫酸は結合型亜硫酸と呼ばれます。残りの亜硫酸は遊離型亜硫酸と呼ばれます。ワインの pH は一般に 3~4 であり、遊離型亜硫酸の大部分は亜硫酸水素イオン(HSO_3^-)として存在します。亜硫酸濃度は、試料 1L 中の二酸化硫黄の質量(mg)として表します。

NOTE 2)

双白金電極間の電解電流を一定に制御した状態で分極電圧の変化をモニタします。当量点前は高い電圧を示しますが、当量点後のヨウ素過剰により電圧が急激に低下するため、これを終点とします。

NOTE 3)

炭酸水素ナトリウムを加えると下式によって二酸化炭素が発生します。



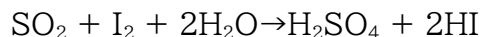
二酸化炭素の発泡により除酸素条件となし、滴定中の亜硫酸の空気酸化による誤差を抑制します。

NOTE 4)

硫酸酸性下では下式の平衡が大きく左辺に偏り、亜硫酸の大部分は二酸化硫黄(SO_2)となります。



滴定反応を以下に示します。



NOTE 5)

水酸化ナトリウム溶液により結合型亜硫酸は遊離型亜硫酸に分解されます。