

ノート

ぶどう酒のガス圧と炭酸ガス量

天 野 千 秋, 加 藤 時 信*

Relationship between gauge pressure and carbon dioxide
content of wine

Chiaki AMANO, Tokinobu KATO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

The relationship between gauge pressure and carbon dioxide content of wine was investigated. There were remarkable differences of gauge pressure among the different method. These reasons were found to be originated from the variation of gaseous composition in the head space just before measurement.

Although linear relationship existed under the pressure about 1.5kg/cm^2 between gauge pressure measured by usual method and carbon dioxide content, gauge pressure was measured, including a partial pressure of air corresponding approximately to atmospheric pressure to that of carbon dioxide.

So, in order to convert to carbon dioxide content by separate gauge pressure determination on the wine, several factor effecting to the solubility of carbon dioxide such as alcoholic content and extract content of wines must be taken into consideration.

—Received August 2, 1985—

1 緒 言

ぶどう酒は食生活の洋風化が進むなかで、着実に需要を増やしており、それにつれて輸入量も増加している。ぶどう酒の種類は、ぶどうの生産地、品種等により多種多様であり、シャンパンその他のスパークリングワインのように炭酸ガスを含有しているものもある。

輸入されるぶどう酒のうち、密閉容器中のガスのゲージ圧力（以下、単にガス圧と記す。）が 20°C において 1kg/cm^2 以上のものは関税率表解説第 22.05 号—1 の規定によりシャンパンその他のスパークリングワインとして税番第 22.05 号—1、それ以外のものは税番第 22.05 号—2 に分類され、税率格差が存在することから、ぶどう酒の輸入に際してはガス圧を測定することが必要となる場合がある。ま

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

た、酒税法においては、炭酸ガスの圧力が 0.5kg/cm^2 以上のものは発泡性を有する酒類と規定されており、その他の酒類と税率格差が存在することから、炭酸ガスの圧力を求めることが必要となる場合もある。

近年、我が国の輸入ぶどう酒のガス圧測定値に関して輸出国から苦情が出され、ガス圧測定法に及ぶ議論となり、相互理解に長期間を要したことがある。その原因の一つには、従来から我が国のガス圧測定は国税庁所定分析法^{1,2)}に準拠して行っている³⁾（以下、従来法と記す。）が、この国内行政上の取り決め及び運用の是非はともかくとして、国際的にはスパークリングワインの基準及び分析法が国によって異なっていることが考えられる。例えば、米国においては、溶液中の炭酸ガスが 100ml 中 279mg を超えるものをスパークリングワインとし、その分析法は AOAC 法⁴⁾により炭酸ガスの重量を求めており、EC 域内では、溶液中の炭酸ガスによるガス圧が 20°C において 3 バール以上のものと、1 バール以上 3 バール未満のものとの二段階のスパークリングワインに区分し、その分析法は基本的には EC 域内法⁵⁾として制定された方法で、気体部分においてびん内圧力計（Aphro-meter）によりガス圧を測定している。一方では、我が国及び EC のようにガス圧を測定する場合には、既に本誌で有銘らが報告⁶⁾しているように、気体部分に空気が混在すると空気分圧が加算されること、アルコール度数、エキス分等液体部分の組成により炭酸ガスの溶解度が異なり⁵⁾、炭酸ガス量とガス圧の関係が異なってくることなど、炭酸ガス量と正確に対応するガス圧を求めるには、多くの複雑かつ困難な問題があり、また、ガス圧測定法によって異なった値が得られることが予測される。しかしながら、このような問題点について、これまでに十分な検討は行われていない。ここでは、ガス圧の測定法の相違によるガス圧の比較、ガス圧と炭酸ガス量との関係についての基礎的な検討を行った結果、二、三の知見を得たので報告する。

2 実 験

2. 1 試薬及び試料

水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化バ

リウム、塩酸、りん酸、過酸化水素水（以上、試薬特報、和光純薬製）ゼラチンカプセル

輸入ぶどう酒各種

2. 2 装置及び器具

びん内圧力計（長嶋製作所製、圧力計は最大圧力 3kg/cm^2 のもので、 0.1kg/cm^2 目盛のもの）

測定容器（正味容量 190ml のコーラびんを使用）

打栓器

王冠

恒温水槽

2. 3 ガス圧の測定

2. 3. 1 従来法^{1,2,3)}

国税庁所定分析法¹²⁾ 発泡性を有する酒類 12-1 により、同 6 ビール 6-3 ガス圧に準拠した方法で、具体的な操作の概略は次のとおりである。

ぶどう酒を 5°C 以下に冷却した後、静かに栓を抜き、あらかじめ氷冷しておいた測定容器に、ヘッドスペース容量が 20ml となるように、傾斜法により静かに移し入れ、直ちに打栓する。これを 20°C の恒温水槽に 30 分以上置いた後、十分に振とうし、びん内圧力計を取り付けてゲージ圧力を測定する。

2. 3. 2 JAS 法^{6,7)}

炭酸飲料の日本農林規格第 4 条 ガス内圧力の測定方法に規定された方法で、操作の概略は次のとおりである。

従来法と同様の方法で測定容器に移し替えた試料を、 20°C の恒温水槽に 1 時間以上静置した後、びん内圧力計を取り付け、一度びん内圧力計の活栓を開いてガスを抜き、再び活栓を閉じ、測定容器を 40 秒以上振り動かして、指針が一定の値を示した時の値を測定値とする。

2. 3. 3 炭酸ガス置換法

従来法はぶどう酒を大気中で測定容器に移し替えるので、空気分圧が加算される。その影響を排除する目的で提案された方法であり、操作の概略は次のとおりである。

打栓器が十分に納まり、その中でぶどう酒を測定

ノート ぶどう酒のガス圧と炭酸ガス量

容器に移し替えられるスペースのある容器（実際には、 56×34 cm、高さ 72cm の段ボール箱を使用した。）に、炭酸ガスを二次圧 1kg/cm^2 で 30 分以上通気し、容器内の空気を比重の差によって炭酸ガスに置換する。なお、炭酸ガスは移し替え操作が終わるまで通気し続ける。

従来法と同様 5°C 以下に冷却したぶどう酒の栓を静かに抜き、氷冷しておいた測定容器と共に、炭酸ガスで置換した容器内にて 2 分間静置する。2 分間経過後、容器内で傾斜法によりぶどう酒を測定容器に移し入れ、直ちに打栓する。以後の操作は、従来法と同様である。

2. 4 炭酸ガスの定量法

ぶどう酒の炭酸ガス含有量を AOAC Volumetric Method 11.063～11.065 により定量した。

2. 5 標準試料のガス圧の測定法

従来法によるガス圧の測定値が 0 となるように、常法によりガス抜きしたぶどう酒に既知量の炭酸ガスを添加して、炭酸ガス量と従来法によるガス圧の関係を求めた。

具体的には、測定容器にガス抜きしたぶどう酒 190ml を入れ、炭酸水素ナトリウムをゼラチンカプセルに秤取し、これを測定容器に入れて、直ちに打栓する。測定容器を十分に振とう後、 20°C の恒温水槽に入れ、時々振り混ぜながら、1 時間程度置く。ゼラチンカプセルが破れて、炭酸水素ナトリウムがぶどう酒に完全に溶解したら、測定容器を十分に振とうした後、従来法と同様の操作でガス圧を測定する。

3 結果及び考察

3. 1 ガス圧測定に関する基礎的検討

3. 1. 1 開栓後の時間経過によるガス圧への影響

ガス圧の測定方法の相違による測定値の比較を行うに際しては、一定のガス圧を示す標準試料が必要である。しかし、ぶどう酒のような物品は、同一銘柄、同一ロットのものであっても、個々の容器によっては、そのガス圧はある程度の開きを示すものもある。

そこで、同一容器から 2 本以上試料を調整する場合の所要時間を考慮して、開栓直後に測定容器に移し替えたものと、開栓後、5 分間経過後測定容器に移し替えたものを、従来法によりガス圧を測定し、その比較を行った。その結果は、5 回ともその差は 0.02kg/cm^2 以下であり、時間経過によるガス圧への影響はほとんどないものと考えられる。

3. 1. 2 ヘッドスペース容積とガス圧の関係

ガス圧の測定は、いうまでもなく、密閉容器中のヘッドスペースの気体の圧力を測定することであり、測定容器が同じ容積であれば、ヘッドスペース容積の相違により、炭酸ガスを含有しているぶどう酒の液量も異なり、これによりガス圧の相違することが予想される。そこで、同一のぶどう酒容器から測定容器に移し替える際のヘッドスペース容積を 10ml、20ml、30ml とした 3 本の試料を調製して、従来法によりガス圧を測定した。その結果、ヘッドスペース容積 20ml を基準とすると、10ml で $+0.02\text{kg/cm}^2$ 、30ml で -0.06kg/cm^2 とヘッドスペースの容積の増加により、若干のガス圧の低下が認められた。しかし、実際の測定においては、ヘッドスペース容積 20ml を一定の基準としており、目測による若干のヘッドスペースの上下はあっても、無視できうる範囲内と考えられる。

3. 2 測定法の相違によるガス圧の比較

1 本のぶどう酒から 2 本のガス圧測定用の試料を調製し、2. 3 に記載した三種の方法により測定したガス圧は Table 1 のとおりである。

表から分かるとおり、従来法と比較して、JAS 法、炭酸ガス置換法により測定したガス圧は顕著な低下がみられる。これは、ガス圧を測定する直前の測定容器のヘッドスペースの気体の組成の相違によるものと考えられる。即ち、従来法ではぶどう酒を測定容器に移し替える際に、ぶどう酒に溶解している炭酸ガスが大気中に拡散しないように十分に冷却して、静かに注ぎ入れるので、ヘッドスペースの気体はほとんど空気であると考えられる。これに対して、JAS 法では従来法と同様の操作で移し替え操作を行うので、移し替え直後のヘッドスペースは従来法と同様、ほとんど空気であると考えられるが、

Table 1 Analytical results of gauge pressure by different methods and carbon dioxide content of wines

	Gauge Pressure (kg/cm ² at 20°C)			CO ₂ Contents (mg/100 ml) A.O.A.C. Volumetric Method
	Usual Method*	JAS Method**	Modified Usual Method***	
Sample A (Origin : Portugal)				
Measured	1.47 ~ 1.56	1.18 ~ 1.30	1.08 ~ 1.20	229 ~ 238
Times (n)	7	3	4	3
Mean ($\bar{x}$)	1.51	1.26	1.14	234
Sample B (Origin : U.S.A.)				
Measured	1.05 ~ 1.18	—	0.78 ~ 0.90	174 ~ 196
Times (n)	8	—	8	6
Mean ($\bar{x}$)	1.10	—	0.82	184
Sample C (Origin : Australia)				
Measured	0.61 ~ 0.70	0.46 ~ 0.52	0.22 ~ 0.29	110 ~ 114
Times (n)	12	6	6	3
Mean ($\bar{x}$)	0.64	0.49	0.26	112

* Method cited in 2・3・1

** Method cited in 2・3・2

*** Method cited in 2・3・3

20°Cの恒温槽で1時間静置することにより、試料調製時との温度差による炭酸ガスの溶解度の差（例えば、水に対する炭酸ガスの溶解度は、20°Cでは0°Cでの容積の約1/2となる。）により、ぶどう酒中に溶解している炭酸ガスの一部がヘッドスペースに拡散して、これは空気との比重差（炭酸ガスの比重は、空気を1とした場合約1.5である。）により下部液面近くに滞留し、上部にある空気はガス抜き操作（従来法と異なるのはこの操作のみで、他の操作は全て同様である。）により、炭酸ガスの拡散によりびん内圧力が増加した分排出されるので、従来法よりも空気の割合は低下する。また、炭酸ガス置換法では、炭酸ガス雰囲気中で移し替え操作を行う（従来法と異なるのはこの操作のみで、他の操作は全て同様である。）ので、従来法と比較して空気の割合は相当に低いものと考えられる。

一般に、気体が液体に吸収される場合、物理吸収と化学吸収があり、化学吸収は水とアンモニアのように溶解度は非常に大きい。それに比べると、水と

空気、炭酸ガスのような物理吸収では、溶解度は一般に相当に低い、気体の種類によってかなりの差がある。例えば、20°Cにおける窒素の溶解度は炭酸ガスの容積の約1/60、酸素は同じく約1/30である。液体中に溶解している気体は、温度を上げるか振動を与えることにより、一部気体中に拡散される。密閉容器中では、その拡散はその気体のヘッドスペースでの分圧と、その分圧での液体に対する溶解度とが平衡に達するまで行われるが、ガス圧を測定するに際して、測定容器を十分に振とうするのは、気体と液体の接触を十分に、平衡に達する時間を早めるためである。ここで、ある気体による圧力を圧力計（普通の圧力計はゲージ圧といい、大気圧（760mmHg, 325, 101 Pa）を0として目盛を出発させており、絶対圧力を算出するには大気圧を加える必要がある。）を用いて測定する場合に、ヘッドスペース全体がその気体のみであれば、測定した圧力がその気体による圧力となる。ただし、ヘッドスペースに他の気体が存在している場合、測定した圧力は他

の気体の存在による分圧が加算されるので、それによる影響を受けることになる。ぶどう酒の場合にあてはめると、従来法による測定では、ヘッドスペースがほとんど空気と考えられることから、空気分圧としてほぼ大気圧相当分と炭酸ガスの分圧の和とがゲージ圧として示されることになる。JAS 法、炭酸ガス置換法においては、それぞれ、ガス抜き操作、炭酸ガス雰囲気中での移し替え操作により、ヘッドスペース中の空気の割合が、従来法に比べて低下しており、その分空気分圧が減少することとなり、測定値が低下するものと考えられる。

なお、炭酸ガス置換法については、炭酸ガス雰囲気中での試料の静置時間、炭酸ガスを通気する際の二次圧の設定条件、ヘッドスペースの容積等により、その測定値が変動する恐れがあるので、従来法以上に十分な注意が必要である。また、炭酸ガス置換法においてもガス圧計内部の空気は除かれていないので、完全には炭酸ガスのみによる圧力は示されない。

3. 3 炭酸ガス量とガス圧の関係

従来法によるガス圧が 0 となるようにガス抜きしたぶどう酒に炭酸水素ナトリウムを加えて、従来法により測定したガス圧と炭酸ガス量との関係を Fig.1 に示す。これから分るとおり、ガス圧が 1.5kg/cm^2 まではガス圧と炭酸ガス量との間に良好な直線関係が認められる。これは炭酸ガスの添加により生じた圧力であり、炭酸ガスによる圧力と認められ、直線がほぼ原点を通ることから炭酸ガスの分圧（絶対圧力）は従来法によるガス圧一大気圧と概算される。

気体の溶解に関するヘンリーの法則によると、圧力のあまり高くない範囲では、一定温度における気体の溶解度はその分圧に比例するので、炭酸ガスの分圧を測定することによって炭酸ガス量を算出することは可能である。しかしながら、液体の組成により炭酸ガスの溶解度が異なるので、炭酸ガスが同じ量溶解していたとしても、液体の組成により異なった圧力を示すものと考えられる。実際には、ビール、炭酸飲料のような少品種多量生産される物品については、あらかじめ吸収係数表を作成することにより、ガス圧から炭酸ガス量を算出することは可能であると考えられるが、ぶどう酒のように多品種少量生産

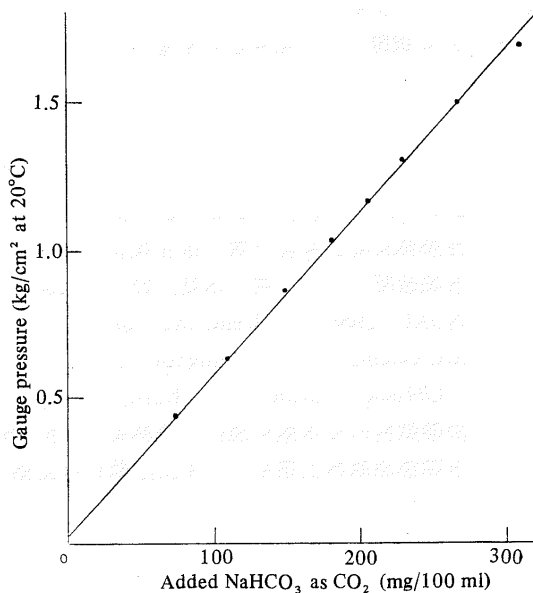


Fig.1 Relation between gauge pressure and added CO₂ contents in degassed wine

される物品については、アルコール分、エキス分等が個々に異なり、これらは炭酸ガスの溶解度に影響を及ぼすものであり、一律の吸収係数表を適用することは不適當であり、たとえ正確に炭酸ガス分圧が測定できたとしても、これにより炭酸ガス量を算出することは極めて困難である。

4 要 約

ぶどう酒のガス圧と炭酸ガス量との関係について検討した。

ぶどう酒のガス圧は、測定法の相違により顕著な差がみられ、これは測定直前のヘッドスペースの気体の組成の違いによるものと考えられる。

従来法によるガス圧は、測定値が 1.5kg/cm^2 程度までは炭酸ガス量との間に良好な直線関係が認められる。なお、従来法によるガス圧は炭酸ガス分圧のほかに、空気分圧としてほぼ大気圧相当分が加算されたものと考えられる。

ぶどう酒のガス圧から炭酸ガス量を算出する、あるいは、炭酸ガス量からガス圧を算出するには、炭酸ガス分圧の測定と炭酸ガスの溶解度がわかれば可

能であるが、実際には、ぶどう酒のアルコール分、ターを考慮すると、極めて困難である。
エキス分等炭酸ガスの溶解度に影響を及ぼすファク

文 献

- 1) 国税庁所定分析法 国税庁訓令第 1 号 (1961)
- 2) 注解編集委員会編：第三改正国税庁所定分析法註解 日本醸造協会 (1974)
- 3) 有銘政昭, 出来三男：本誌, 22, 49 (1981)
- 4) AOAC. 1984. "Official Methods of Analysis" 14th ed., 226-228, Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC.
- 5) "Official Journal of the European Communities" No. L133/78-84 (1982)
- 6) 炭酸飲料の日本農林規格 農林省告示第 567 号 (1974)
- 7) 全国清涼飲料工業会, 日本炭酸飲料検査協会監修：新版・ソフトドリンクス, 673, 光琳 (1981)