（訳注及び免責事項）この記事は、下記のサイトから、AWRI の同意を得て翻訳したものです。
https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/storage-and-packaging/pre-packaging-preparation/removal-volatile-sulfur-compounds/
翻訳には細心の注意を払っていますが、完全性及び正確性を保証するものではありません。

REMOVAL OF VOLATILE SULFUR COMPOUNDS

揮発性硫黄化合物の除去

瓶詰前にワインから好ましくない「還元的」な揮発性硫黄化合物を除去する

揮発的硫黄化合物とは何か?

ワインにはさまざまな揮発性硫黄化合物が含まれる可能性があり、ポジティブな「フルーティー」な特徴をもたらすものもあれば、「腐った卵」、「天然ガス」、「タマネギ」などの好ましくない「還元的」な匂いの原因となるものもある。これらの「還元臭」がワインの製品にある場合は、一般にワイン製造上の欠陥とみなされる。こうした化合物は発酵中に生成されることがあり、通常は発酵中に対処される（Managing 'reductive' aroma in wins, Webinar, https://www.youtube.com/watch?v=vA-0Y8709aQ&list=PL7Z5GkvVSSxxo5FPd7QloKH_5DAhH0iOT&index=13）。しかし、発酵後も残留する場合もあり、その特徴が明らかな場合は、瓶詰前に対処する必要がある。

「還元的」揮発性硫黄化合物の一般的な例

硫化水素

ほとんどのワインメーカーは、硫化水素(H_2S)または「腐った卵」の匂いをよく知っているだろう。ワイン中の H_2S の閾値は約 1～2 µg/L (ppb)であり、この閾値を下回る濃度はワインの複雑さを与える可能性があると報告されている。アルコール発酵中、酵母細胞はストレス下に置かれる、たとえば窒素分が不足し始めると、発酵液中に H_2S を排出する。オーストラリアのブドウ果汁は窒素が少ない場合があり、ワインメーカーは多くの場合、リン酸二アンモニウムなどの可溶性窒素源を果汁に添加する。

硫化水素は、ブドウ果皮の元素状硫黄（農薬として散布されたもの）、遊離 α-アミノ窒素（FAN）の不足、添加された SO_2、B 群ビタミン（パントテン酸やピリドキシン）の

欠乏、果汁中の非常に高レベルのシステイン、または高濃度の金属イオンにより、発酵中に酵母によって過剰に生成されることがある。また H_2S の生成は酵母菌株にも依存する。

硫化水素は他のワイン中の化合物と反応して、より大きな分子量の硫黄化合物を生成する可能性がある。したがって、他の好ましくない異臭成分を生成する前に、H_2S を除去することが望ましい。

好ましくないスルフヒドリル類（チオール類）

スルフヒドリル類は、-SH 基を含む化合物の総称である。これらの化合物は「チオール」や「メルカプタン」とも呼ばれ、その匂いは「キャベツ」、「ニンニク」、「タマネギ」、「ゴム」などと表現される。メタンチオール（メチルメルカプタン、MeSH)とエタンチオール(エチルメルカプタン、EtSH)はどちらも酵母の代謝で生成されるほか、チオ酢酸メチルやチオ酢酸エチルの分解によって瓶詰め後のワイン中で生成されることもある。メタンチオール(MeSH)の匂いは「腐った卵」や「キャベツ」と表現され、閾値は 0.02〜2.0 µg/L である。エタンチオール（エチルメルカプタン）の匂いは「タマネギ」「ゴムのような」と表現され、閾値は 1.1 µg/L。

ジスルフィド

EtSH や MeSH などのスルフヒドリル類は急速に酸化されて対称または非対称のジスルフィドを生成する。対称ジスルフィドの例としては、ジエチルジスルフィド(DEDS)とジメチルジスルフィド(DMDS)がある。DMDS の匂いは「タマネギ」や「煮たキャベツ」と表現され、閾値は 29 µg/L である。DEDS は「焦げたゴム」や「ニンニク」と表現され、閾値は 4.3 µg/L。

硫化ジメチル（ジメチルスルフィド）

硫化ジメチル(DMS)は、熟成したワインに含まれる主要な化合物の 1 つで、熟成中に生成する。これは、含硫アミノ酸の *S*-メチルメチオニンの分解によって生じる。低濃度では、熟成した白ワインのボディに寄与する可能性があり、「野菜」、「トリュフ」、または「カシス」のような特徴を示す。濃度が高くなると欠点として認識され、「アスパラガス」、「煮たトウモロコシ」、「煮たトマト」、「糖蜜」などと表現され、閾値は 30〜60 µg/L である。

次の表に、匂いの閾値、一般的な表現や濃度の範囲を示す(Siebert et al. 2010)。

低分子硫黄化合物	匂いの表現	匂いの閾値（μg/L）	ワインに含まれる濃度範囲（μg/L）
硫化水素	腐った卵、下水のような	1.1～1.6	nd*-35
メタンチオール	腐ったキャベツ、焦げたゴム、腐敗	1.8 -3.1	nd-8
エタンチオール	タマネギ、ゴム、燃えたマッチ、イオウ様、土っぽい	1.1	nd-1
硫化ジメチル（ジメチルスルフィド）	カシス、煮たキャベツ、アスパラガス、缶詰のコーン、糖蜜	25	11-760
二硫化炭素	甘い、エーテル的、ややグリーン、ゴム、イオウ様、むせ返るような不快さ	>38	nd-45.1
硫化ジエチル（ジエチルスルフィド）	ニンニク、ゴム	0.9	nd-0.5
チオ酢酸メチル	亜硫酸、チーズ、卵	50	nd-18
二硫化ジメチル（ジメチルジスルフィド）	野菜、キャベツ、強いタマネギ臭	29	nd-1.5
チオ酢酸エチル	亜硫酸、ニンニク、タマネギ	10	nd
二硫化ジエチル（ジエチルジスルフィド）	悪臭、タマネギ	4.3	nd

nd：不検出

瓶詰前の銅処理による揮発性硫黄化合物の除去

ワイン中の揮発性硫化物の問題を銅を使用して解決することは、ワイン製造で広く行われている。硫酸銅($CuSO_4$)は、赤・白ワインから H_2S、MeSH、EtSH などのスルフヒドリル類を除去するために使用できる。硫酸銅はこれらの化合物と反応して銅塩を形成し、不溶性で濾過によって簡単に除去できると考えられていた。しかし、最近の Kreitman et al (2016) および Clark et al (2018)の研究では、硫化銅は以前考えられていたように反応後に沈殿するのではなく、可溶性であり、その多くが濾過後のワイン中に残る可能性があることが示された。

スルフヒドリル（メルカプタン）類を含むワインの「還元臭」と思われる欠陥を除去するためにエアレーションすると、これらの化合物は酸化されてジスルフィドになる可能性があり、ジスルフィドは銅と反応しないため、除去できない。ジスルフィドは、これらを反応性の化合物(MeSH および EtSH)に還元するために、アスコルビン酸と SO_2 を加えて還元条件とし、その後銅で処理することで除去できる。

AWRI は、「還元臭」を処理するために銅を添加する前に、ワインの銅濃度を分析することを推奨している。また、どの揮発性硫黄化合物が含まれるかを確認するために、銅/カドミウム試験（Diagnostic test for 'reductive' wine characters (Cu/Cd test), https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/sensory_assessment/diagnostic_test/）も行う必要がある。

ワイン中の銅濃度が約 0.5 mg/L (一部のワインではさらに低い)を超えると混濁が生じる可能性があるため、タンク等のワインに $CuSO_4$ を添加する前に、慎重な試験を行う必要がある。オーストラリアではワイン中の銅の上限値は特に定められていないが、オーストラリアの輸出市場の多くでは制限値があり（米国 0.5 mg/L など）、銅を添加する際にはこれを考慮する必要がある。

瓶詰前の銅の添加は、ワイン中の銅濃度を把握するとともに、瓶詰前にワインがタンク内で安定するのに十分な時間（約 1 週間）を考慮して行う必要がある。AWRI は、銅濃度を 0.5 mg/L 未満に保つことを推奨している。生じた混濁は、滓引きの際に除かれるか、瓶詰め時の濾過によって除去される可能性がある。

正しい添加量の計算

AWRI ヘルプデスクは、$CuSO_4$ の過剰添加による多くの問題を長年にわたって調査してきた。ワインメーカーがワインへの銅の添加をしようとする際、混同することがある。添加量は銅の量（銅イオン濃度)か、それとも $CuSO_4$ の量(そのうち銅は分子量の 25%のみ)を指すか?銅の添加量は、AWRI 硫酸銅添加量計算ツールを使用して計算でき、AWRI Winemaking Calculators アプリまたは AWRI Web サイトの計算機ページからアクセスできる。

銅の不安定性の回避

もう 1 つのよくある間違いは、瓶詰直前（多くの場合、当日または数時間前）に $CuSO_4$ を添加することである。銅の添加が遅いと、たとえ 0.1〜0.2 mg/L の少量の添加であっても、ワイン中の銅濃度が、瓶詰後に混濁が生じるレベルまで増加する可能性がある。残留銅濃度の増加は、瓶詰後のワインで H_2S や MeSH が発生するリスクの増加とも関連する（Ugliano et al. 2011、Viviers et al. 2013）。銅濃度が 0.5 mg/L を超えるワインは、不安定になりやすい（Rankine 1989）。ヘルプデスクが実施した銅関連の調査の多くで、添加前のワインの銅濃度は不明だが、遅い添加によって残留銅レベルが 0.5 mg/L 以上になることがよくあった。このような場合、瓶詰作業中にワインが酸素にさらされ、瓶詰直後に曇りが現れることがよくある。銅混濁は、通常、銅とタンパク質の複合体が原因であり、ワインに見られる最も一般的な金属混濁の 1 つである。銅が不安定なワインは、以下の例に示すように明らかな混濁を引き起こす可能性がある。銅の不安定性についての詳細は、Ask the AWRI の記事 Understanding copper hazes in wine（https://www.awri.com.au/wp-content/uploads/2023/07/s2362-Copper-hazes.pdf）を参照。

銅混濁の例

銅の除去方法

銅が過剰添加された場合、または揮発性硫黄化合物の除去後に高濃度の銅が残存する場合、ワインメーカーが利用できる方法がある。ポリビニルイミダゾール/ポリビニルピロリドン(PVI/PVP) は、優れた金属結合能力を備え、オーストラリアのワイン産業での使用が承認されている架橋ポリマー・吸収性樹脂である。Mira et al. (2007)は、PVI/PVP が赤・白両方のワインから銅、鉄、鉛、カドミウム、アルミニウムなどの金属イオンを除去する能力があることを示した。さらに、添加率が高いほどより多くの金属が除去され、赤ワインで銅の除去が最も多くなった。30 および 50 g/hL の添加では、ワインの官能特性は大きな影響を受けなかったが、処理中にフェノール化合物濃度が減少したと報告されている。

少量の銅を除去する必要がある場合は、ベントナイトが選択肢になる。ベントナイトには大量の銅を除去する能力はないが、赤・白ワインに 0.1 g/L 添加すると、通常、銅濃度が約 0.1～0.2 mg/L 低下する。ただしベントナイト処理により、アルミニウムや鉄などの他の金属が混入する可能性がある他、官能特性に好ましくない影響を与える可能性があることに注意していただきたい。

フェロシアン化カリウムによる銅の除去(「ブルーファイニング」と呼ばれることが多い)は、生成する滓の毒性のため、あまり望ましくない。

発酵中の揮発性硫黄化合物の改善方法

ワインメーカーは、発酵中に揮発性以降化合物を除去・改善するために、次のようなさまざまな技術を使用している。

- リン酸二アンモニウム(DAP)の添加　　窒素の補給により、発酵が遅くなったり停滞したりするリスクが軽減され、望ましくない「還元臭」の発生が減少し、フルーティー/エステル的な特性が増加することで、ワインのスタイルが変化する。発酵終期に向かって H_2S を除去しようとする場合は、DAP ではなく $CuSO_4$ を添加する方が好ましい。ブドウ/果醪/果汁中の推奨資化性窒素（YAN）レベルに関する情報は、Yeast Assimilable Nitrogen（https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/wine_fermentation/yan/）を参照。
- 酸素　　発酵性糖分の 20%が消費された後、スパージングによって発酵中に酸素を導入すると、赤ワインにおける硫化物の生成が減少することが示されている。詳細には、Aeration of Ferments（https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/aeration-of-ferments/）や Ways to introduce oxygen to an active red ferment ファクトシート（https://www.awri.com.au/wp-content/uploads/2015/02/introducing_oxygen.pdf）を参照。
- 銅　　発酵中または発酵終期に向けて添加する

参考（ハイパーリンクは AWRI のサイトからご利用ください）

Frequently asked questions on copper

Managing ‘reductive’ aromas in wines (AWRI webinar, 5 November 2019)

The formation and remediation of stinky sulfur aromas in wines (AWRI webinar 31 March 2018)

Bekker, M., Espinase Nandorfy, D., Kulcsar, A., Faucon, A., Smith, P., Krstic, M. 2021. Choosing the best remediation strategy to remove 'reductive' aromas. *Wine Vitic. J.* 36(1): 42-45.

Bekker, M., Wilkes, E., Smith, P. 2018. How much do potential precursor compounds contribute to 'reductive' aromas in wines post-bottling? *AWRI Tech Rev.* 232: 5-9.

Coulter, A. 2022. Ask the AWRI: Stinky sulfur compounds in wine. *Aust. N.Z. Grapegrower Winemaker* (704): 85-86.

Coulter, A. 2023. Ask the AWRI: Understanding copper hazes in wine. *Aust. N.Z. Grapegrower Winemaker* (714): 78-79.

Kreitman, G.Y., Danilewicz, J.C., Jeffery, D.W., Elias, R.J. 2016. Reaction mechanisms of metals with hydrogen sulfide and thiols in model wine. Part 1: Copper-catalyzed oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 64(20): 4095－4104.

Kreitman, G.Y., Danilewicz, J.C., Jeffery, D.W., Elias, R.J. 2016. Reaction mechanisms of metals with hydrogen sulfide and thiols in model wine. Part 2: Iron- and copper-catalyzed oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 64(20): 4105－4113.

Mira, H., Leite, P., Catarino, S., Ricardo-da-Silva, J.M., Curvelo-Garcia. A.S. 2007. Metal reduction in wine using PVI-PVP co-polymer and its effects on chemical and sensory characters. *Viti* 46(3): 138–147.

Rankine, B.C. 1989. *Making good wine: a manual of winemaking practice for Australia and New Zealand.* Melbourne: Sun Books.

Siebert, T.E., Solomon, M.R., Pollnitz, A.P., Jeffery, D.W. 2010. Selective determination of volatile sulfur compounds in wine by gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *J. Agric. Food Chem.* 58 (17) 9454–9462.

Ugliano, M., Kwiatkowski, M., Vidal, S., Capone, D., Siebert, T., Dieval, J.B., Aagaard, O., Waters, E.J. 2011. Evolution of 3-mercaptohexanol, hydrogen sulfide, and methyl mercaptan during bottle storage of Sauvignon blanc wines. Effect of glutathione, copper, oxygen exposure, and closure-derived oxygen. *J. Agric. Food Chem.* 59: 2564－2572.

Viviers, M.Z., Smith, M., Wilkes, E., Smith, P.A. 2013. Effects of five metals on the evolution of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide during anaerobic storage of Chardonnay and Shiraz wine. *J. Agric. Food Chem.* 61: 12385–12396.