

マデイラ酒醸造に関する基礎的研究

(第2報) 温熟方法に関する二, 三の検討

増田 博, 村木 弘行

(昭和40年10月20日受理)

Studies on the Formation of the Madeira-Type Wine

Part 2. Some Experiments on the Method of Madeirization of Wines

By Hiroshi MASUDA and Hiroyuki MURAKI

White (with Kosyu variety) and red (with Muscat Bailey A variety) wine were madeirized at 50 to 60°C in oak barrels, in glass bottles with and without addition of oak chips, and in an autoclave under high air pressure of 30 to 40 and 60 to 70 atm., and the resulted wines were compared with each other.

In oak barrels, the amounts of fixed acids and tannins in madeirized wine were larger than in bottles, but alcohol, volatile acids and aldehydes were smaller; besides amino-nitrogen in white wine was also slightly smaller, perhaps by the effect of polyphenols eluted from the barrel. Considerable loss of wine was caused in barrels during madeirization by evaporation and leakage, but the flavor of resulted wine was of the best quality.

Addition of oak chips gave the wine increased amounts of tannins, volatile acids and reducing sugars, rather decreased amounts of fixed acids, and besides strong woody odor. To avoid excess intensity of this woody odor, it seems to be necessary to select the most suitable amount of oak chips to be added to the wine in due consideration of various other factors also.

Under high air pressure, by sufficient supply of oxygen, the oxidation reaction in wine became rapid, but somewhat different from that under atmospheric pressure. The period needed for madeirization of wine was not shortened by high air pressure only; by madeirization for 10 days, oxidation of wine proceeded rapidly, but formation of Madeira-type flavor in resulted wine was unsatisfactory.

Iodine index and indigo carmine index were examined as a method of determining oxidizability and reducibility of wine.

緒 言

前報¹⁾に於ては Estufa に最も近い方法として, 補強原酒を木樽に入れ, 50°C の定温器中に貯蔵して温熟せしめる方法を用いて Malvasia (Malmsey) タイプのマデイラ酒を試

醸した。この方法は本格マデイラ酒の醸造法に最も近い方法ではあるが、また一面では最も原始的ともいえる方法であって、多くの難点を持ち、必ずしも工業的に望ましい方法とは考えられない。すなわち貯蔵管理に多くの労力と空間とを必要とし、また容器の木樽の性質によって製品の酒質が左右され、一定の酒質の製品を得難いばかりでなく、前報¹⁾に指摘した通り貯蔵中に著しい酒量損失を生ずると共に、アルコールの濃度低下も避けられない。そこで、これらの難点を除くために木樽の使用を避け、密閉タンクを容器とする温熱によってマデイラ酒を製造することが考えられている。²⁻⁴⁾しかし木樽と密閉タンクとは、いままでもなく温熱条件が著しく異なっており、密閉タンク内では原酒の十分なマデイラ化が必ずしも望めず、満足すべき酒質の製品が得られないことが多い。したがって、先ず木樽内における原酒のマデイラ化がどのような作用で起るのかを検討して、マデイラ化のための必要かつ十分な条件をつきとめ、これと同じ条件が密閉タンク内でも原酒に与えられるような方法を考案することが必要となる。これまでにブドウ酒のマデイラ化に関与して、よい影響を与えることが認められているのは、高温⁴⁾、酸素の供給^{2,4,5)}、ポリフェノール物質^{2,6,7)}、窒素化合物^{2,8-10)}などであって、密閉タンク内におけるこれらの諸条件を改良するために、あるいはタンクの底部から空気や酸素を吹きこみ^{3,7)}、あるいはカシ材の小片を加え^{2,6,7)} 圧搾粕の抽出物を加え⁹⁾、また滓の自己分解物の利用²⁾などの方法が考えられている。

本報では、さし当り容器として木樽を用いた場合とビンを用いた場合とについて、温熱による成分変化を比較すると共に、酸素の供給方法およびカシ材の添加の二項目を試験対象とした。酸素の供給方法としては、これまでに試みられているように空気を吹きこむ代わりに、一つの新しい試みとして、原酒を耐圧槽に入れ、高圧の空気を送入して高い酸素分圧の下で温熱を行なう方法を試験した。またカシ材の添加については、すでに従来も試みられている方法であるが、カシの種類および産地によって性質が相当に大きく異なるであろうことを考慮して、国内産のカシ材を供試して、その酒質におよぼす影響を検討した。以下にその結果を報告する。

試 醸 方 法

1. 原 酒 の 調 製

供試した原酒は白、赤いずれも昭和38(1963)年度に山梨県産の甲州種(白酒用)およびMuscat Bailey A種(赤酒用)のブドウを原料として、常法によって調製したものである。補糖は白糖を用いて果汁の糖度が26%となるように行ない、また酒母としては、あらかじめ殺菌ブドウ果汁に培養したブドウ酒酵母OC-2を用い、原料果汁の1%量の酒母を加えた。主発酵を終った新酒は、清澄を待って滓引きを行ない、上澄に96°アルコールを加えて約17°に補強した。原料果汁の分析結果および原酒の調製経過をTABLE Iに示す。

2. 温 熱 方 法

原酒の温熱に関する区分、および各区分に対する温熱方法は、TABLE IIに示した通りである。

WCおよびRCは、それぞれ白酒および赤酒についての対照区であって、2本の2l容のビンに各1.25lずつの原酒を入れ、発酵栓を付して室温常圧に放置したものである。分

TABLE I
原酒の調製経過 Preparation of the Material Wines

Sign ^{a)}	Grape			Must				Pomace ^{f)}	Sugaring	SO ₂
	Variety ^{b)}	Total weight	Stems	Volume	R.S. ^{c)}	T.A. ^{d)}	V.A. ^{e)}			
		kg	kg	l	g/l	g/l	g/l	kg	kg	ppm
W	K	40.3	0.94	23.0	183.2	4.2	0.19	10.1	2.2	100
R	BA	50.9	0.50	35.7	175.7	8.7	0.64	4.5	3.9	50

- a) W, white wine; R, red wine.
 b) K, Kōsyū variety; BA, Muscat Bailey A variety.
 c) Reducing sugars as glucose.
 d) Total acids as tartaric acid.
 e) Volatile acids as acetic acid.
 f) Pressing was made before fermentation for W, and after fermentation for R.

析に当っては、各ビンの試醸酒を等量ずつ混和して分析試料とした。

WB および RB はビンによる温熟区であって、対照区と同じ容器を用い、発酵栓を付して湯浴で 60°C に 50 日間加熱した。

WK および RK は木樽による温熟区であって、WK に対しては 7.64 l 容、RK に対しては 8.32 l 容の国内産カシ材の小樽を用いた。いずれもブランデーの貯蔵容器として使用したもので新樽ではない。これに各満量の原酒を入れ、50°C の定温器内に放置貯蔵した。その間に蒸発および樽の多少の漏りによって原酒は TABLE II に示すように相当量の減少を

TABLE II
原酒のマデイラ化処理の方法 Practice of Madeirization of Wines

Sign	Wine ^{a)}	Madeirization treatment				Addition	Initial volume of wine	Loss of wine during madeirization ^{b)}
		Vessel	Temp.	Days	Pressure with air			
			°C		Atm.		l	l
WC	W}	Bottle ^{c)}	12	50	1	None	2.5	None
RC	R}							
WB	W}	Bottle ^{c)}	60	50	1	None	2.5	None
RB	R}							
WK	W}	Oak barrel	50	50	1	None	{7.64	1.28
RK	R}							
WW	W}	Bottle ^{c)}	60	50	1	Oak chip ^{d)}	2.5	None
RW	R}							
WP-30	W}	Autoclave	60	10	30-40	None	0.5	None
RP-30	R}							
WP-60	W}	Autoclave	60	10	60-70	None	0.5	None
RP-60	R}							

- a) See TABLE I.
 b) The loss of wine was caused by evaporation and leakage.
 c) Two 2 l-bottles were used and the wine in each bottle was mixed before analyses.
 d) 40×10×8 mm.

示したが、本試験では原酒の補充は行なわなかった。

WW および RW はカシ材添加区であって、 $40 \times 10 \times 8 \text{ mm}$ の福島県産カシ材の小片を 50 g/l の比率で原酒に添加し、WB, RB と同条件でビンを用いて温熱した。

WP および RP は高圧温熱区であって、加えた空気圧は $30 \sim 40$ 気圧 (WP-30, RP-30) よび $60 \sim 70$ 気圧 (WP-60, RP-60) の 2 種とした。容量 0.9 l のステンレス製耐圧槽の内側を 0.07 mm 厚のポリエチレン・フィルムでおおい、その中に 0.5 l の原酒を入れ、高圧ポンプを用いて空気を送入して所要の気圧に達せしめたのち、密閉して湯浴で加温した。温熱日数は他区の 50 日間に対して加圧区では 10 日間に止めた。高酸素分圧によって溶存酸素量を多くすれば酸化反応の進行も早く、短時間で大きな効果が得られることを期待したからである。また温熱期間中に、一旦加圧を除いて耐圧槽内の空気を排出したのち、新しい空気を送って再び所要の圧まで加圧する操作を 3 回にわたって行なった。

各区分とも温熱終了後、静置して滓の沈降を待って滓引きを行ない、なお必要のある場合は $12,000 \text{ r. p. m.}$ で 10 分間遠心分離して清澄せしめた。

3. 分析方法

試醸酒の分析方法は次に示すほか、すべて常法に従った。全窒素は micro-KJELDAHL 法、アンモニア態窒素は微量拡散法、アミノ態窒素はグルタミン酸を標準アミノ酸とするニンヒドリン比色法¹¹⁾、プロリンは CHINARD 法¹²⁾、ペプチド態窒素は試料を 3 倍量の 20% 塩酸と共に 8 時間煮沸、加水分解し、アミノ態窒素の増加量を測定してペプチド態窒素とした。色素およびタンニンは RIBERAU-GAYON 法¹³⁾ によった。またブドウ酒の酸化度を測定する一つの試みとして Iodine index および Indigo carmine index の測定を行なった。

Iodine index は KOROTKEVICH ら ('51)¹⁴⁾ の方法を参照して、ブドウ酒中の酸化されやすい物質の量、すなわちブドウ酒の oxidizability を示す指数として採用した。試料ブドウ酒 25 ml に、塩酸で pH を 3.8 とした蒸留水 50 ml を加え、 0.01 N ・ヨウ素溶液 $2 \sim 4 \text{ ml}$ を加えて暗処に 20 分間密栓して放置したのち、1% の可溶性澱粉液を指示薬として 0.01 N ・チオ硫酸ソーダ溶液で残存するヨウ素を滴定する。別に盲検を行ない、試料ブドウ酒によって消費されたヨウ素の量を、ブドウ酒 1 l 当りの 0.01 N ・ヨウ素溶液の ml 数で示して Iodine index とする。

また Indigo carmine index は、KOROTKEVICH ら ('51)¹⁴⁾ および KOCHERGA ('40)¹⁵⁾ の方法を参照して考案したもので、ブドウ酒の持つ酸化力、すなわちブドウ酒の reducibility を示す指数である。試料ブドウ酒を白酒は 2 倍、赤酒は 4 倍に蒸留水で希釈したのち、その 10 ml をとり、 0.5 g/l のインジゴカーミン溶液 0.4 ml を加え、密栓して 1 時間放置したのち日立光電比色計 FPW-4 型により、Filter No. 61 を用いて試料の吸光率パーセントを測定する (測定値を a とする)。別に蒸留水 10 ml に 0.4 ml のインジゴカーミン溶液を加えたもの、および希釈試料 10 ml に蒸留水 0.4 ml を加えたものの吸光率パーセントをも測定 (測定値をそれぞれ b および c とする) して、 $b + c - a$ を Indigo carmine index とする。

結果および考察

1. 試醸酒の分析結果

温熱を終了した試醸酒は、いずれも暗色化すると共に著しい混濁を生じ、特にカシ材を

添加したものは顕著であった。その清澄後の分析結果を対照酒および原料酒と共に TABLE III-a および -b に示す。

2. ビンを用いた温熱による成分変化

ビンを容器として用いた場合の (WB, RB) 温熱による成分変化は TABLE III に示したように、ほぼ従来¹⁶⁻²¹⁾の諸報告と一致しており、アルコール、還元糖、揮発酸、揮発酸、色素およびタンニン、全窒素等の各成分は減少の傾向を示し、揮発エステル、アルデヒド等の成分は増加の傾向を示す。ただし白酒における色素のみは例外的に増加を示している。理由は明確でない。またアルデヒドの増加は白酒よりも赤酒の方が著しい。

アミノ態窒素は加熱によって多少の減少を示すが普通であって¹⁾、本実験の結果でも赤酒については減少しているが、白酒については対照酒と共に増加を示している。この原因としては、ペプチド態窒素の増加とも考えあわせて、試料ブドウ酒中に少量の酵母菌体

TABLE III-a

試醸マデイラ酒 (白) の分析結果

Analyses of the White Wine before and after Madeirization

Wine ^{a)} :	Material white wine	Control wine	Madeirized wine				
			WC	WB	WK	WW	WP-30
Alcohol (Vol. %)	18.0	17.6	15.8	15.6	17.0	18.3	17.8
Sp. gr.	0.985	0.986	0.988	0.989	0.988	0.986	0.987
Sugar-free Ex. (g/dl)	0.95	1.13	1.22	1.38	1.41	1.15	1.43
R.S. ^{b)} (g/dl)	0.83	0.81	0.77	0.81	0.88	0.84	0.81
F.A. ^{c)} (g/l)	4.42	4.38	4.17	4.50	4.15	4.12	3.72
V.A. ^{d)} (g/l)	1.26	1.13	0.95	0.98	1.26	0.73	0.98
V.E. ^{e)} (g/l)	0.27	0.29	0.36	0.35	0.33	0.32	0.32
Aldehydes ^{f)} (mg/l)	16	21	30	26	48	36	48
C.M. ^{g)} (N-KMnO ₄ ml/l)	3.05	4.60	4.70	4.55	19.15	2.90	1.75
Tannins (N-KMnO ₄ ml/l)	2.30	1.95	0.90	1.95	4.20	1.10	1.40
Total N (mg/l)	162	142	136	138	142	150	151
NH ₂ -N (mg/l)	12	15	14	12	13	11	12
Peptide-N (mg/l)	4	8	8	8	9	7	7
Proline-N (mg/l)	110	112	110	97	105	105	110
NH ₃ -N (mg/l)	3	3	4	4	5	5	35
Iod. I. ^{h)} (0.01N-I ₂ ml/l)	25.40	12.39	6.78	10.76	67.37	6.38	7.57
I.C.I. ⁱ⁾	0.8	2.0	4.4	2.4	14.1	5.7	6.5

a) See TABLE II.

b) Reducing sugars as glucose,

c) Fixed acids as tartaric,

d) Volatile acids as acetic,

e) Volatile esters as ethylacetate,

f) As acetaldehyde,

g) Coloring matters,

h) Iodine index,

i) Indigo carmine index.

TABLE III-b

試醸マデイラ酒(赤)の分析結果

Analyses of the Red Wine before and after Madeirization

Wine :	Material red wine	Control wine	Madierized wine				
			RC	RB	RK	RW	RP-30
Alcohol (Vol.%)	16.8	16.4	16.4	14.0	16.2	16.8	16.2
Sp. gr.	0.988	0.988	0.988	0.990	0.990	0.988	0.989
Sugar-free Ex. (g/dl)	1.76	1.94	1.95	1.79	2.37	2.10	2.12
R.S. (g/dl)	0.23	0.20	0.19	0.23	0.24	0.22	0.23
F.A. (g/l)	6.53	6.53	6.06	6.58	5.78	5.59	6.14
V.A. (g/l)	0.55	0.44	0.43	0.55	0.72	0.37	0.42
V.E. (g/l)	0.15	0.25	0.30	0.13	0.23	0.17	0.18
Aldehydes (mg/l)	29	49	71	49	62	67	68
C.M. (N-KMnO ₄ ml/l)	19.50	15.10	10.65	14.70	22.40	11.55	7.85
Tannins (N-KMnO ₄ ml/l)	3.80	2.55	1.40	2.65	4.90	2.50	2.30
Total N (mg/l)	95	92	77	87	88	90	89
NH ₂ -N (mg/l)	15	12	10	11	10	14	14
Peptide-N (mg/l)	19	19	12	15	13	12	12
Proline-N (mg/l)	18	18	16	16	13	16	13
NH ₃ -N (mg/l)	5	4	5	6	6	8	63
I. C. I.	28.6	34.2	19.6	29.3	24.5	30.4	34.4

For abbreviations see TABLE III-a.

が残存していたためではないかと疑われるが明確ではない。また温熱によるアミノ態窒素の減少が、前報¹⁾に指摘した通り赤酒において著しく、白酒においてはわずかであることも確かであろう。プロリン態窒素は甲州種のみが多く、Muscat Bailey A種には少ない特殊成分であるが、温熱によってほとんど変化を示さない。

その他、温熱によって変動する成分として、PLATONOV ('61)^{3,8)}はマデイラ化に伴って糖アミンが著しく増加することを報告しており、またKAZUMOVら ('62)²³⁾は peroxideの生成を報告しているが、これらの化合物に関しては本報では測定を行わなかった。これらについては、定量方法を十分に検討の上、後報で測定を試みたい。

3. 木樽を用いた場合の温熱効果について

TABLE IIIに示したように、温熱容器として木樽を用いた場合(WK, RK)とガラスビンを用いた場合(WB, RB)とでは、数種の成分について温熱後の分析値に差のあることが認められる。すなわち白酒と赤酒とで多少の相違はあるにしても、木樽を用いたものはアルコール、揮発エステル、アルデヒド等の揮発成分は概して少なく、不揮発酸、タンニンは多い。また Iodine index も大きく、被酸化性物質が多いことを示している。これらの相違は、木樽では温熱中に試料の蒸発が起りやすいこと、また樽からタンニン等の物質の溶出が起ったことを示すものと考えられる。また白酒については、アミノ態窒素およびプロリン態窒素も木樽の方が少なくなっており、タンニンの関与するアミノ酸減少が起っていることを推定させる。すなわち、タンニンの少ない通常の白ブドウ酒では温熱による

アミノ酸減少量は少ないが、樽からタンニンの溶出が行なわれた場合はこれとの反応によりアミノ酸減少量が多くなる。赤ブドウ酒では、ブドウ酒自身に多量のタンニンがふくまれているため白ブドウ酒よりも著しいアミノ酸減少を示し、また溶出タンニンの影響を受けることも少ないと解釈するのが妥当であろう。前報¹⁾でもアミノ酸減少が赤ブドウ酒について著しいことを示し、ポリフェノールがこれに関与することを推定したが、本実験の結果もこれを裏書きするものである。KAZUMOV ('63)¹⁰⁾はフラスコ内ベーキングではアミノ酸が減少し、樽では増加することを報告しているが、本実験の結果は樽でも必ずしも増加していない。樽から窒素成分の溶出が行なわれた可能性はあるが、アミノ酸減少量が溶出量より大きかったものと思われる。

またアミノ酸の変化と関連して考えられるのは、アルデヒドの変化であって、KAZUMOV ('63)はブドウ酒のマデイラ化により、フェニルアセトアルデヒド、メチルフルフラール、ヒドロキシメチルフルフラール等の生成を認め²²⁾、フルフラール生成源の一つはアミノ酸であると考えており¹⁰⁾、BERGら ('60)²⁾も酵母自己分解物の添加によりアルデヒドが増加することを認めている。本実験の結果からも、さきの報告¹⁷⁾と共に、アルデヒドの変化量はアミノ態窒素と同様に赤酒の方が著しいことが認められ、アルデヒド、アミノ酸およびポリフェノール物質の変化が何らかの関連を持つことは充分考え得ることである。この点については今後さらに検討を行ないたい。

なお KAZUMOV ('63)²⁴⁾は3種のアルメニア産ブドウ品種を用いて樽のポリフェノールとブドウ酒成分との反応によって生ずるアルデヒド、アセトール、エステル、メチルフルフラールの量を測定し、その量がブドウ品種によって異なることを認めている。本邦産ブドウ品種による品種別の試験は、ビンを用いるベーキングについてはすでに報告^{16,17)}があるが、木樽による温熱については未だ前例が見当たらないので、この点も今後の研究課題としたい。本報で供試料とした甲州種および Muscat Bailey A 種は、山梨県内で最も普通に見られる栽培品種であるが、マデイラ酒原料として最も適当なものかどうかは未だ確認されていない。

次に試醸酒の香味については、木樽を用いたものの方がビンを用いたものよりも mild でコク味があり、やゝすぐれているように思われた。ただし、いうまでもなく上記の成分についての相違が直ちに香味の相違と結びつくかどうかは疑問である。

4. カシ材添加の影響について

樽を容器として用いる代りに樽の原材料であるカシの木の小片を添加するという試みは、すでにしばしば行なわれているところである^{2,6,7)}。本実験におけるカシ材添加区(WW, RW)は TABLE III に示したように無添加区(WB, RB)に比べてエキス、還元糖をはじめ、特に色素、タンニンの量が増加しており、また Iodine index も著しく大きな値を示し、多量のタンニン物質がカシ材から溶出されたことを示している。その溶出量は樽を用いた温熱よりも多く、BERGら ('60)²⁾も認めている通りカシ材添加はタンニン物質の給源として効果的な方法である。

樽による温熱と比べて異なる点是不揮発酸量が少ない点であるが、これはカシ材からの溶出が少なかったことを意味するものではなく、温熱期間中の減少が著しかったことによるのではないと思われるが、なお検討を要する。揮発酸は他の区に比べて多いように思

われるが, これについても温熱による減少と, 溶出あるいは生成とのバランスを調査する必要がある。

試醸酒には十分なマデイラ香の生成は認められるが, それと共に強い木香が与えられ, これが強すぎたため必ずしも香味がすぐれているとは言い難かった。これはカシ材添加の特色を強く発現させようとして, きわめて多量のカシ材を使用したことによるものである。すなわち本実験で使用したカシ材は 50 g/l , 表面積として約 $300 \text{ cm}^2/\text{l}$ であり, たとえば MASLOV ('63)⁷⁾ の $70\sim 80 \text{ cm}^2/\text{l}$ の使用量と比べて著しく多い。したがってカシ材を添加する場合には, タンニンの溶出量その他の酒質改善能力とあわせて木香の附与能力をも考慮し, 最も適当な添加量を決定しなければならない。この場合問題になることは, 第一に添加カシ材の性質であって, 木香の強さ, 溶出物質の量や性質は材によって必ずしも一定しているとは限らず, あるいは適当な予備試験を行なう方が無難かも知れない。第二は原酒の性質であって, BERGら ('60)²⁾ は原酒に 0.3 g/l のタンニン物質があれば, タンニンの給源としてのカシ材添加は不要であると報告しており, このような見地からも添加量を増減する必要がある。第三には添加カシ材の形状であって, 本実験に用いたような小柱状の他にカンナグズ, オガグズのような形状の使用も考えられ, その形状によって添加最適量が変わることが考えられる。またどのような形状のカシ材が最も好結果を与えるかということが問題になるが, 添加カシ材の酒質改善機能は, 単にタンニンのような成分の溶出のみに基づくものではなく, 材の表面の物理的性質や, 材の内部に保持されている空気量, およびその空気とブドウ酒との接触状態など, 種々の要素が関与することが予想されるので, この問題は簡単に決定できる問題ではなく, さらに組織的な試験が必要であろう。

5. 高酸素分圧下の温熱について

加圧下で温熱を行なったもの (WP, RP) は TABLE III に示したように他の区と比べて不揮発酸の減少が著しく, また赤酒では色素, 白酒ではタンニンの減少量が大きい。Iodine index は減少してビンによる常圧温熱の場合 (WB, RB) とほぼ近い値を示し, また Indigo carmine index は増加して大きな値をとる。これらの結果はいずれも高酸素分圧によって酸化反応がすすみやかに起り, 10日間の温熱で他の区における50日間と同等あるいはその以上の酸化度に達したことを示すものと思われる。

しかし製品の香味から考えると, この区分におけるマデイラ香の生成は30気圧でも60気圧でもそれほど顕著ではなく, ブドウ酒のマデイラ化は単に急速な酸化のみでは行なわれないことが推察される。この点に関して注目されるのは窒素成分の変動であって, 温熱による全窒素の減少量が他の区よりも小さいこと, 赤酒ではアミノ酸減少量も小さいことなどから考えて加圧下で急速に酸化した場合・常圧下で長時間にわたって酸化した場合では, 生起する化学反応に多少の差があるのではないかと思われる。また特に著しいのはアンモニウム態窒素の増加であって, 60気圧の加圧温熱によって原酒の10倍以上に達する大きな増加を示している。この増加が耐圧槽内のカバーに用いたポリエチレン・フィルムに由来するものでないとするれば, 60気圧の加圧下ではブドウ酒内に起る反応が相当に異なった形態をとることが推察されるが, その確認のためにはなお今後の検討を必要とする。

密閉タンクによるブドウ酒のマデイラ化に必要な日数は, 処理条件によって多少の変化はあるとしても, PREOBRAZHENSII ('63)⁴⁾ によれば65~90日であり, BERGら ('60)²⁾ によ

れば 1.5～2 カ月であるが 3 カ月の処理を行なえば更に酒質は向上すると報告している。これらの例から考えてブドウ酒のマデイラ化のためには、最小限この程度の時間を必要とするような要素が存在し、単に酸素を多量に与えるのみでは促進が困難なのかも知れない。

なお加圧区分の試醸酒には、ポリエチレン・フィルムの影響と思われる異香が附与されて香味を害しており、酒質は最も劣っていた。

6. ブドウ酒の酸化度の判定法について

本実験ではブドウ酒の酸化度を判定する方法として、試験的に Iodine index および Indigo carmine index の測定を試みた。

Iodine index は赤ブドウ酒では指示薬による色調の変化が判定し難いため、白ブドウ酒のみについて測定したが、本実験の範囲内では、ブドウ酒の酸化につれて減少する傾向を示し、ブドウ酒酸化度を判定する指標として用い得る可能性が認められた。ただし木樽や添加物からポリフェノール物質の溶出がある場合は測定値が大きく変動する。また亜硫酸添加による影響も予想されるので、Iodine index の利用価値を確認するためには、これらの点を考慮してさらに試験を続けることが必要であろう。

Indigo carmine index についても同様であって、その値はブドウ酒の酸化につれて増大する傾向を示すが、ポリフェノール物質の溶出が行なわれた場合にはその規則性に変動が認められ、ブドウ酒酸化度の判定指標として用いるためにはなお多くの検討を要すると思われる。

要 約

温熱によるブドウ酒のマデイラ化に際して、容器として木樽を用いた場合とガラスビンを用いた場合とを比較すると共に、樽材のカシの木を小片として添加する方法、および耐圧槽を用いて高酸素分圧下で温熱する方法を試みてその効果を検討した。その結果、容器として樽の使用は原酒の蒸発減量を起すと共に、アルコール、揮発エステル、アルデヒドが少なく、不揮発酸、タンニンが多くなることが認められた。白酒については窒素成分の減少も大きい、その原因としてポリフェノール物質の関与が推定される。また製品の香味は樽を使用したものが最もすぐれていた。

カシ材添加によってはタンニンが著しく多くなるほか、揮発酸、還元糖等も増加する。マデイラ香の生成は良好と思われるが、試料ブドウ酒に強い木香を与えるので、その香が強くなりすぎないように添加量を決定しなければならない。そのためにはカシ材の性質および形状、原酒の性質等をあわせて考慮する必要がある。

高酸素分圧下で温熱したものは、酸化反応は早く進むが、通常の温熱とは反応様式に多少の相違があるらしく、10日間の温熱によって相当の酸化度に達したにも拘らず、充分なマデイラ香生成が認められなかった。

またブドウ酒の酸化度を判定する一つの試みとして Iodine index および Indigo carmine index の測定を試みた。

終りに実験に御協力戴いた斎藤麗子、川口広子の両君に感謝いたします。また本稿に対し御校閲を戴いた本研究所の林武先生に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 増田 博, 村木弘行 : マデイラ酒醸造に関する基礎的研究, 本誌, **10**, 23 (1963)
- 2) BERG, V. A. and A. A. PREOBRAZHENSKII : Factors determining the madeirization of wines in a hermetic container. *Biokhim. Vinodeliya* **6**, 60 (1960) ; Ref. C. A., **55**, 5859 (1961)
- 3) PLATONOV, I. B. : Vat madeirization of wine in industrial conditions. *Tr. Krasnodarsk*, No. 22, 257 (1961) ; Ref. C. A., **57**, 17208 (1962)
- 4) PREOBRAZHENSKII, A. A. : Peculiarities of madeirization in hermetically sealed reservoirs. *Vinod. Vinog.*, **23** (6), 4 (1963) ; Ref. C. A., **60**, 6180 (1964)
- 5) PLATONOV, I. B. : The contribution of oxygen in the production of Madeira wines in tanks. *Tr. Krasnodarsk*, No. 22, 250 (1961) ; Ref. C. A., **57**, 14293 (1962)
- 6) PLATONOV, I. B. : The role of oak wood in tanks in Madeira wine making. *Ibid.*, No. 22, 241 (1961) ; Ref. C. A., **57**, 14293 (1962)
- 7) MASLOV, V. A., Yu. D. TGUNKOV and P. I. GALIN : Madeirization on a continuous scale. *Vinod. Vinog.*, **23** (7), 5 (1963) ; Ref. C. A., **60**, 6179 (1964)
- 8) AGABAL'YANTS, G. G. and I. B. PLATONOV : Nitrogen of sugar amines as an index in heat treatment of wine. *Ibid.*, **21** (2), 6 (1961) ; Ref. C. A., **56**, 7797 (1962)
- 9) EREMENKO, G. G., V. A. BOL'SHOI and D. M. BELOGOUROV : Nouvelle méthode d'élaboration du Madère., *Ibid.*, **23** (3), (1963) ; Ref. *Bull. l'O. I. V.*, **36** (390-391), 1106 (1963)
- 10) KAZUMOV, N. B. : The role of nitrogenous substances and their reaction products in the baking of wine. *Prom. Armenii, Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR, Tekhn. -Ekon. Byul.*, **6** (7), 54 (1963) ; Ref. C. A., **60**, 15099 (1964)
- 11) YEMM, E. W. and E. C. COCKING : The determination of amino acids with ninhydrin. *Analyst*, **80**, 209 (1955)
- 12) CHINARD, F. P. : Photometric estimation of proline and ornithine. *J. Biol. Chem.*, **199**, 91 (1952)
- 13) RIBEREAU-GAYON, J. et E. PEYNAUD : *Analyse et controle des vins*. p. 405, Lib. Polytechnique Ch. Béranger, Paris (1951)
- 14) KOROTKEVICH, A. V. and K. A. KURZNETSOVA : Oxidizing reactions of wines. *Vinod. Vinog.*, **11** (2), 10 (1951) ; Ref. C. A., **45**, 6795 (1951)
- 15) KOCHERGA, P. K. : An indigometric method for determining the oxidizing power of wine. *Ibid.*, **1940**, No. 9-10, 9 ; Ref. C. A., **38**, 2786 (1944)
- 16) 大塚謙一, 増田 博 : デザートワインの試験成績 (第7報) シェリー酒 (その5) ベーキングについて, 醸協, **51**, 780 (1956)
- 17) 村木弘行, 四条徳崇, 大塚謙一, 望月玲子 : 同上 (第9報) ブドウ酒の加熱処理によるポートタイプ甘味酒の製造, 山梨大発酵研, **4**, 41 (1957)
- 18) 村木弘行, 四条徳崇, 多田靖次 : 酒類の加熱処理について (第1報-第5報), 同誌,

- 7, 53; 61; 65; 69; 73 (1960)
- 19) GUYMON, J. F. : Effect of brandy on the quality and changes in composition of California-type sherry during baking, *Am. J. Enol.*, **6**, 36 (1955)
 - 20) HEITZ, J. E., E. B. ROESSLER, M. A. AMERINE and G. A. BAKER : Certain factors influencing the composition of California-type sherry during baking. *Food Res.*, **16**, 192 (1951)
 - 21) MATTICK, L. R. and W. B. ROBINSON : Changes in volatile constituents during the baking of sherry wine by TRESSLER process. *Food Technol.* **14**, 30 (1960)
 - 22) KAZUMOV, N. B.: Formation and identification of aldehydes in Madeira wines. *Prom. Armenii, Sov. Nar. Khoz. Arm. SSR, Tekhn. -Ekon. Byul.*, **6** (4), 41 (1963) ; Ref. C. A., **59**, 15923 (1963)
 - 23) KAZUMOV, N. B. and M. TUMANYAN : Dynamics of formation of peroxide compounds of aldehydes of the aliphatic and heterocyclic series in the process of madeirization of wines. *Ibid.*, **5** (12), 57 (1962) ; Ref. C. A., **59**, 6951 (1963)
 - 24) KAZUMOV, N. B. : The effect of grape varieties on the production of Madeira-type wine. *Ibid.*, **5** (3), 42 (1963) ; Ref. C. A., **59**, 6951 (1963)