

## 酒類の加熱処理について

(第1報) 添加物その他の条件の処理効果に対する影響

村木弘行, 四条徳崇, 多田靖次

(昭和35年9月1日受理)

### Report on the Thermal Treatment of Alcoholic Beverages

#### Part 1. Certain Factors Influencing the Effect of Treatment

By Hiroyuki MURAKI, Noritaka SHIJO, and Seiji TADA

#### 緒 言

ブドウ酒に加熱処理を加えてその熟成を促進し,あるいは特異の香味を附与してデザートワインを製造することは,すでに広く知られた方法であり,実験室的な報告<sup>1-4)</sup>のみではなくカリフォルニアシェリー,マデイラワインなどの形で実際化されていて,これらに関する報告も多い<sup>5-11)</sup>。著者らも先に赤ブドウ酒の加熱処理による Tawny port タイプの甘味酒の製造を試みたが<sup>12)</sup>,しかし処理中にブドウ酒内に起る化学変化については未だほとんど知るところがなく,従って製品の酒質を向上させるためには加熱条件をどのように規制すればよいかということも明確ではない。また従来<sup>13)</sup>の報告で処理の対象となっているのはブドウ酒のみに限られており,その他の酒類にこの処理法を適用した場合どのような製品が得られるかについては全く未知である。

そこで著者らはこれらの点の検討を企図し,先づ前報<sup>12)</sup>の Tawny port タイプ甘味酒の製造に当り,各種の添加物その他の条件が製品の酒質にどのような影響を与えるかを試験したので,ここにその結果を報告する。

#### 試 験 方 法

##### 1. 供 試 料

供試酒は昭和32年(1957)度に本研究所で試醸したものである。原料ブドウは Muscat Bailey A,仕込に当っては24°まで白糖で補糖して発酵させ,加熱前にさらにアルコールを加えて16°に補強した。SO<sub>2</sub>は使用しなかった。補強後の原酒の分析値は TABLE II に,補強に使用したアルコールの分析値を TABLE I に示す。

TABLE I

補強用アルコールの分析値 *Analyses of Alcohol used for Fortification*

酒 精 分	Alcohol vol. %	95.9
揮 発 酸	Volatile acids as acetic mg/l	20
揮 発 エ ス テ ル	Volatile esters as ethylacetate mg/l	67
ア ル デ ヒ ド	Aldehydes as acetaldehyde mg/l	3
メチルアルコール	Methanol g/l	0.33
フ ー ゼ ル 油	Fusel oil g/l	0.28

## 2. 処 理 方 法

前報<sup>12)</sup>の方法に準じ、2 l 容の瓶に約 1.8 l の原酒を入れ、発酵管を附して湯浴で 60°C (温度別試験区を除く) に 60 日間加熱した。処理が終ってから静置して滓を除き、上澄液に 12% のシヨ糖を加えて甘味酒とした。

## 3. 分 析 方 法

分析は特記するもの以外はすべて常法による。タンニンおよび色素は RIBEREAU GAYON 法<sup>13)</sup>により、色度はロビボンドチントメーターにより液層 5 mm で測定した。紫外部吸光曲線は島津分光光度計 Q B-50型 (光電子増倍管 1 P28) により、25 倍に希釈した試料を用いて液層 10 mm で測定した。

なお分析はシヨ糖を加えて調味する以前に行ない、利き酒は調味後に行なった。

## 結果および考察

## 1. 重金属イオン添加の影響

処理によって原酒中に起るべき反応としては酸化反応が大きな役割をしめていることは想像に難くない。そこで酸化に対する触媒を添加してその影響を見ることを考え、その触媒として  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  の 3 種の金属イオンの添加を試みた。これらの金属イオンはブドウ酒の貯蔵中に酸化作用を接触することがすでに認められている<sup>14-15)</sup> ものである。 $\text{Cu}^{++}$  は  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  は  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  は  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  として添加し、添加量はイオンとして 20 ppm とした。この添加量は POLITOVA-SOVZENKO ('50)<sup>10)</sup> 及び UNGURYAN ('50)<sup>11)</sup> のマデイラ酒に関する報告にもとずき、接触作用が認められて、しかも酒質に直接影響しない範囲の量としてえらんだものである。

1) 分析結果: 処理酒の分析結果は TABLE II に示す通りで、金属イオンを添加したものは無添加区に比べて色素の減少量は小さいが色度については差がない。また Fe 区ではエステル及びアルデヒドの生成がやや少ないことが認められるがこれらの理由は明らかではない。エステル、アルデヒド、タンニン及び色素、色度については処理中 20 日毎に経過的分析を行なったが、変化過程は前報<sup>12)</sup>と同様で特記すべき変化はない。Fe 及び Mn 区の近紫外部吸光曲線を Fig. 1 に示した。無添加区とは多少の相違が認められる。Cu 区は大体 Fe 区に類似する。

TABLE II  
原酒及び処理酒の分析値  
Analysis of the Material Wine used and the Wines Obtained

添加物及び添 加量	処理 温度	酒精	還元 糖	総酸	揮発 酸	揮発エ ステル	アルデ ヒド	pH	全タン ニン	色素	タン ニン	色 調	Color <sup>i)</sup>	
Material Amount	Baked at	Alc.	a)	b)	c)	d)	e)		f)	g)	h)	R	Y	W
	°C	vol. %	g	per l	mg/l			N. KMnO <sub>4</sub>	ml/l					
Wine used	—	16.0	0.8	6.6	0.4	245	10	3.39	6.68	3.13	3.55	2.7	3.6	0.1
—	60	15.4	0.5	5.9	0.4	218	47	3.58	4.68	1.91	2.78	1.6	3.2	0.1
—	40	—	0.5	—	—	137	25	3.38	6.85	4.34	2.52	1.8	3.2	0.1
Cu <sup>++</sup> 20ppm	60	16.0	0.6	6.0	0.3	232	42	3.53	5.64	3.04	2.60	1.5	3.2	0.1
Fe <sup>++</sup> 20ppm	60	16.2	0.6	6.0	0.3	109	34	3.52	5.38	2.34	3.04	1.6	3.3	0.1
Mn <sup>++</sup> 20//	60	16.0	0.7	5.9	0.4	215	39	3.58	5.46	2.95	2.52	1.5	3.2	0.1
Sucrose 12%	60	14.8	125.7	5.7	0.4	194	66	3.35	5.29	2.78	2.52	1.6	3.6	0.1
AcH <sup>l)</sup> 750ppm	60	16.0	0.7	6.0	0.4	197	549*	3.49	5.81	2.60	3.21	1.5	3.4	0.1
"Amix" <sup>k)</sup> 1000//	60	16.0	0.6	6.0	0.4	232	54	3.60	5.81	3.21	2.60	1.7	3.3	0.1

a) Reducing sugars as glucose, b) Total acids as tartaric, c) Volatile acids as acetic, d) Volatile esters as ethylacetate, e) Aldehydes as acetaldehyde, f) Total tannins, g) Coloring matters, i) In a Lovibond tintometer, with 5 mm cell; R, red; Y, yellow; W, white, j) Acetaldehyde, k) A commercial product of amino acids. \*783, before treatment

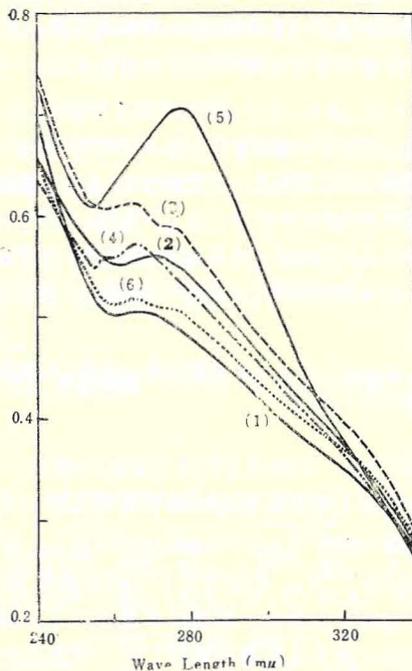


Fig. 1. Ultraviolet Absorption Spectra of the Thermally Treated Wines. 1, before treatment; 2, 60°C. with no addition; 3, 60°C. with Fe<sup>++</sup>; 4, 60°C. with Mn<sup>++</sup>; 5, 60°C. with sucrose; 6, 40°C. with no addition.

2) 利き酒結果：金属イオンを添加したものは、その種類によって香りに明らかな質的相違がある。どの香りが最もすぐれているかということとは個人の嗜好をふくめて考えなければならないが、本研究所員7名で利き酒を行なった結果では、Fe 区の香りを最良としたものが5名で最高であった。Mn 区は香りはうすが味に重みがあり、総合判定としては Fe 区を最良としたものが4名 Cu 区が2名、Mn 区1名という順序であった。また金属イオン添加区の中で最良のものと無添加区との比較では、6名が金属イオン添加区の方がすぐれていると判定した。したがってこれらの金属イオン、特に Fe<sup>++</sup> の添加は酒質を向上せしめるものと結論される。マデイラ酒製造に関して POLITOVA-SOVZENKO ('50)<sup>10)</sup> は Cu は有益、Fe は阻害的効果をもつ、また Mn はマデイラ香の発展を妨げると報告しているが、本報における結果は必ずしもこれと一致しない。

## 2. 糖分の影響

加熱処理によって甘味酒を作る場合に、無糖のままの原酒を処理しその後でシヨ糖を加えて調味する方法と、原酒にシヨ糖を加え甘

味酒としてから処理する方法と二通りの方法が考えられるので, その優劣を比較した。したがってこの試験は従来の報告<sup>5)</sup>とはちがってかなり高濃度のシヨ糖の存在下における加熱がどのような製品を与えるかということである。添加に用いたのは精製甘シヨ白糖, 添加量は12%, 添加による原酒容積の増加は 120 ml/1.8 l である。

1) 分析結果: TABLE II の通りであるが, 加糖区と他の区を比較する場合には加糖による液量増加を考慮する必要がある。加糖区はアルデヒド生成がやや多く, 色素の減少が少なく, また pH が上昇しない。近紫外部吸光曲線は Fig. 1 の通り 280 m $\mu$  附近に著しい吸収を示す。着色度はやや高い。

2) 利き酒結果: 加糖区は焦げ臭に類似する強い香りがあり, 対照酒の香りとは異なっている。しかしこの香りは決して不快臭ではなく, むしろ芳香であって利き酒結果も悪くない。研究所員7名による利き酒では4名が加糖区を対照区よりもすぐれていると判定した。処理酒を増醸するような場合には香りが強いだけに《ノビ》がきいて好結果を与えるかも知れない。

### 3. アルデヒド添加の影響

TER-KARAPETYAN ら ('53)<sup>4)</sup> は細菌によって多量のアルデヒドを生成せしめたブドウ酒を 45°C に加熱処理してアセタールの生成を認めると共にシェリー酒類似の製品を得ている。またシェリー酒の分析値も多くは微量のカルボニル化合物の存在を示すところから考えても, カルボニル化合物あるいはアセタール類がシェリー香の発生と密接に関係することは十分想像されることである。そこで原酒に多量の(約 750 ppm) アセトアルデヒドを添加して処理を試み, アセタール生成反応の有無および香味の変化を検討した。

1) 分析結果: 一般分析値は TABLE II に示した通りで, 添加したアルデヒドは減少する。しかし HAESELER ら ('53)<sup>20)</sup> に従ってアセタールを定量したところ痕跡量しか認められず, アセタール生成反応は起っていない。この結果はやや意外であって, アセタール定量法などを十分検討の上, 再び確かめたい。近紫外部吸光曲線は 280 m $\mu$  附近にアセトアルデヒドによる吸収をわずかに認めたのみで, 対照と比較して大きな差はない。ただしジエチルアセタールは 250~320 m $\mu$  の間には特異的な吸収を示さない<sup>24)</sup> から, 仮に生成していたとしても吸光曲線による検出は困難で, 差がないのは当然といえよう。

2) 利き酒結果: アルデヒド臭が強く残存していた。添加アルデヒドが非常に多いのでこの結果は当然である。シェリー類似香が特に強くなったことは認められない。

### 4. アミノ酸添加の影響

アミノ酸がキノン酸化を受けてカルボニル化合物を生成する反応は紅茶製造工程ではすでに認められている<sup>21)</sup>。一方赤ブドウ酒中には多量のポリフェノール成分が存在し, 貯蔵中の酸化反応に密接な関係を持つことが知られている<sup>15~17)</sup>。そこでブドウ酒の加熱処理においても恐らくアミノ酸のキノン酸化が起るであろうと考え, 原酒に多量のアミノ酸を添加することによってこの反応の拡大を試み, 製品に対する影響を検討した。使用したアミノ酸は大五栄養化学製アミックス, 添加量は 1000 ppm である。

1) 分析結果: TABLE II の通りアミノ酸添加区はアルデヒド生成がわずかに多い。紫外部吸光曲線には大きな変化は認められない。

2) **利き酒結果**：醤油類似臭を発生して香味はよくない。この醤油臭はメチオニンの酸化分解によって生ずることが認められており<sup>21)</sup>、アミノ酸が処理中に分解することは確実と思われる。ただしこの反応を香味の改良に利用するためには添加するアミノ酸の種類及び量を考慮することが必要であって、通常の蛋白分解物の使用は不可と思われる。POLITOVA-SOVZENKO ('57)<sup>22)</sup> はブドウ種子のタンニンと酵母の Autolysate を用いて香氣生成を促進しており、アミノ酸の種類としてはフェニールアラニン、プロリン、アラニン、バリンがよいと報告している。この報告はブドウ酒の発酵時に添加するもので加熱処理に関するものではないから、加熱処理にそのままあてはめることはできないが、プロリンはブドウ酒中のアミノ酸として最も多いものであるから<sup>25-27)</sup>、これが香氣発生に関与することは考えられないことではない。

なおブドウ酒の窒素成分の加熱処理による変動については、別にやや詳細に報告の予定である。

### 5. 加熱温度の影響

前報<sup>12)</sup> で処理温度を 60°C としたのは CRUESS ('47)<sup>23)</sup> によるカリフォルニアシェリー一の製造方法にならったものであるが、これよりも低温の 40~45°C で処理して効果を認めた例もある<sup>1,2,4)</sup> ので、同じ原酒を 60°C と 40°C の 2 種の温度で処理してその結果の比較を試みた。

1) **分析結果**：TABLE II に示した通り、40°C の処理でも 60°C の場合と同様の変化は起るがその変化量はすべて 40°C の場合の方が小さい。近紫外部吸光曲線についても同様である。

2) **利き酒結果**：研究所員 7 名による利き酒の結果では、40°C がよいと判定したのは 1 名のみであった。したがって処理温度としては 60°C の方が適当である。

### 6. 増醸と加熱処理

加熱処理によって得られた Tawny port タイプの甘味酒を、アルコール添加によって増醸しようとする場合、加熱処理を増醸前に行なうのがよいか、増醸後に行なうのがよいかという問題が起る。いうまでもなく熱量、操作などの点からは酒量の少ない増醸前に加熱した方が有利であるが、酒質の点からこの両者の比較を試みた。増醸は原酒と同濃度のアルコール溶液（補強に用いたアルコールと同じもの）の等量を加えて 2 倍増醸を行なった。

1) **分析結果**：TABLE III に示した通りで両者の間に大きな差は認められない、

TABLE III

増醸の前後における処理酒の分析値 *Analysis of the Wines Baked Before and After Blending of Equal Volume and Strength of Alcohol* (TABLE I)

加熱処理	酒精	還元糖	総酸	揮発酸	揮発エステル	アルデヒド	全タンニン	色素	タンニン	色調	Color		
Baked*	Alc.	R. S.	T. A.	V. A.	V. E.	Ald.	pH	T. T.	C. M.	T. R	Y W		
	vol. %	g	per l		mg/l			N. KMnO <sub>4</sub> ml/l					
Before blending	16.4	trace	2.8	0.2	123	38	3.60	3.21	1.39	1.82	0.9	1.7	0.1
After blending	16.1	trace	3.0	0.2	137	39	3.50	3.30	1.39	1.91	0.9	1.6	0.2

\* Baked for 60 days at 60°C (intermittent by night) in bottle.

For abbreviations see TABLE II.

2) 利き酒結果：研究所員7名による利き酒の結果は5対2で増醸後に加熱したものの方がすぐれていた。しかし香味にそれほど大きな差がある訳ではない。加熱後に増醸した場合は加えたアルコールがなれて居らず、アルコール臭を感じて利き酒成績が悪くなった点もあり、十分調熟した後ではほとんど差がないのではないと思われる。したがって加熱処理の時期は酒質に関係なく、熱源、操作の簡便さなどの点から決定して差支えない。

## 要 約

赤ブドウ酒に加熱処理を加えて Tawny port タイプの甘味酒を製造する場合に添加物その他の条件の影響を検討して次の結果を得た。

- 1)  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  の添加(20 ppm)は好結果を与える。特に  $\text{Fe}^{++}$  はすぐれている。
- 2) 加熱前にショ糖(12%)を加えておくと通常の場合と異なる香りではあるが、強い香りの良品が得られる。
- 3) アルデヒドを加えてアセタールを生成せしめる試みは不成功であった。
- 4) アミノ酸が加熱中に酸化分解されることは確実であるが、アミノ酸添加によって香気を生成させるためには加えるアミノ酸の種類をえらぶ必要がある。
- 5) 処理温度は  $40^{\circ}\text{C}$  よりも  $60^{\circ}\text{C}$  の方がすぐれている。
- 6) 製品を増醸する場合には、加熱処理は増醸前に行なうよりも増醸後に行なった方が酒質はややすぐれているようであるが、大差はない。

終りに種々の御教示と利き酒に御協力を戴いた本研究所の小原巖先生をはじめ諸先生方に御礼申し上げます。また本研究費の一部は明治屋三鱗会から御援助戴いたことを附記して感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) DEIBNER, L. and P. BENARD : Recherches sur la maturation des vins doux naturels. I. Influence du traitement thermique prolongé à l'arbi de l'air. *Ann. Inst. nat. Rech. agron.*, Paris, Sér. E, *Ann. Tech. agric.*, **5**, 357 (1956)
- 2) GERASIMOV, M. A. and T. K. POLITOVA-SOVZENKO : Thermal treatment of strong dessert wines. *Biokhim. Vinodeliya, Akad. Nauk, S. S. S. R., Sbornik*, **3**, 147 (1950)
- 3) POLITOVA-SOVZENKO, T. K. : The influence of heating on the composition of wine. *Vinodelie i Vinogradarstvo*, **14**, No. 7, 8 (1954)
- 4) TER-KARAPETYAN, M. A., and A. M. OGANDZHANYAN : Directed formation of acetals in wine by means of thermal treatment. *Zhur. Priklad. Khim.*, **26**, 233 (1953)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) MATTICK, L. R., and W. B. ROBINSON : Changes in volatile constituents during the baking of sherry wine by Tressler Process. *Food Tech.*, **14**, 30 (1960)
  - 8) 大塚謙一, 増田博 : デザートワインの試醸成績 (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)
  - 9) 大塚謙一, 増田博 : ベーキングシェリーについて, 原酒の前処理, 醸協, **54**, 43 (1959)
  - 10) POLITOVA-SOVZENKO, T. K. : The importance of tannins and coloring substances in the production of Madeira wine. *Vinodelie i Vinogradarstvo*, **10**, No. 10, 21 (1950)
  - 11) UNGURYAN, P. N. : Chemistry of the formation of the Madeira-type wine. *Biokhim. Vinodeliya, Akad. Nauk S. S. S. R., Sbornik*, **3**, 102 (1950)
  - 12) 村木弘行, 四條徳崇, 大塚謙一, 望月玲子 : デザートワインの試醸成績 (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)
  - 13) RIBEREAU-GAYON, J. and E. PEYNAUD : *Analyse et Controle des Vins*. Polytechnique Ch. Béranger, p. 405, Paris (1951)
  - 14) ALMEIDA, H. de : Study of the oxidation-reduction phenomena in port wine. *Anais inst. vinho Porto*, No. 13, 85 (1952)
  - 15) CHOGOVDZE, Sh. K. : Role of the aglucon fraction of dyes and tanning materials in the wine-maturing process. *Vinodelie i Vinogradarstvo*, **8**, No. 6, 14 (1948)
  - 16) MANSKAYA, S. M. : Enzymic oxidative processes and their significance in technology of wine. *Biokhim. Vinodeliya, Akad. Nauk, S. S. S. R., Sbornik*, **1**, 47 (1947)
  - 17) RODOPULO, A. K. : Oxidation-reduction processes in the grape brew (wort) and in the wine. *Trudy Vsesoyuz. Nauch. Isoledovatel. Inst. Vinodeliya i Vinogradarstva "Magarach"*, **4**, 3 (1953)
  - 18) RODOPULO, A. K. : Oxidation-reduction processes taking part in the production of wines. *Vinodelie i Vinogradarstvo*, **12**, No. 1, 21 (1952)
  - 19) RODOPULO, A. K. : Role of ferrous salts of organic acids in the ripening and aging of wine. *Ibid.*, **13**, No. 1, 9 (1953)
  - 20) HAESLER, G. and J. VOGL : Aldehyde and acetal determinations in alcoholic liquors. *Z. Lebensm. Untersuch. u. - Forsch.*, **97**, 460 (1953)
  - 21) 中林敏郎 : 紅茶香气生成機構の研究 (その5) 揮発性カルボニル化合物の前駆物質について, 農化, **32**, 941 (1958)

- 22) POLITOVA-SOVZENKO, T.K. : Der Einfluss von Oenotantin und Hefeautolysat auf das Weinbukett. *Vinodelie i Vinogradarstvo*, **17**, 8 (1957)
- 23) CRUESS, W.V. : *The Principle and Practice of Wine Making*. Avi Pub. Co., p. 205, New York (1947).
- 24) 七字三郎 : アルコールの品質について, 発協, **12**, 360 (1954)
- 25) CASTOR, J.G.B. and T.E. ARCHER : Amino acids in must and wines, proline, serine, and threonine. *Am. J. Enol.*, **7**, 19 (1956)
- 26) SISAKYAN, N.M. and E.N. BEZINGER : Amino-acid composition of grape wines. *Biokhim. Vinodeliya, Akad. Nauk, S.S.S.R., Sbornik*, **3**, 85 (1950)
- 27) DEMOTAKIS, P.N. : Free amino acids in Greek wines. *Chim. Chronika*, **20**, 102 (1955)