清酒醸造に於ける塩化アルミニウムの効果について

中 村 憲 三

(昭和 29 年 10 月 15 日受理)

The Effect of Addition of Aluminium Salts on Saké Brewing

By

Kenzo Nakamura

(Received Oct. 15, 1954)

Summary

The effect of aluminium salts on decolorization of saké was investigated. When aluminium salts were added to the brewing water or Moromi for preparing mash in the amount of 0.01~0.05 %.

- i) normal fermentation was kept in each Moromi mash,
- ii) the color produced was lighter in proportion to the amount of aluminium salts, and
- iii) the amino acid content of produced saké was lower than that of the controll.

緒 言

清酒醸造用水の無機塩については、酒造界の先輩諸氏により研究され数々の報告がある。然し之等無機塩の中、塩化 Al の効果については副島氏により提唱されたのみで、案外この種の文献は少く、最近の外池、田中氏の報告がある。

従来塩化 Al の用途としては、防腐剤、消毒剤、収斂剤、有機合成の触媒等に利用されている。例えば木材の貯蔵、厩舎、牛舎、屠殺場の消毒、医薬として「アストリンゼン」、腫瘍の治療薬、工業的には粗製石油の精製、織物の染色、「パーチメント・ペーパー」の製造、アセトン油、メチレンの脱色等、触媒としては Friedel and Crafts 反応に使用される。

そもそも塩化 Al には無水塩化 Al (Al Cl_3) と 6 つの結晶水をもつ $\text{Al Cl}_3 \cdot 6 \text{aq}$ との二種類があり、後者について簡単に性質を述べると、無水塩化 Al の塩酸々性溶液から結晶として得られる。m. w 241.44 白色若しくは炎黄色の結晶で潮解性が強く、クロール香がある。

塩化 Al をアルコール飲料の醸造に使用した例は、副島、外池氏を除いて内外の文献にもない様であるが消毒、吸着、脱色作用をもつ此の薬品が清酒醸造用水に添加した場合、色相及び酒質に対して何の程度の効果が望めるか、又古酒になつても果してその効果を維持出来るものか、又最も有効な添加量について夫々試験を行った。

塩化 Al 添加酒は色相、酒質共に淡麗であると言う事は、塩化 Al の Al Ion に依る陰膠質の凝析作用、清酒の熟成に關与する種々の酵素群の抑制作用が考えられるのであるが、清酒醸造は因子が多く而も複雑であり又清酒醸造中塩化 Al の機作について未だ判然としていない今日、少数例にてただちに実地醸造に利用する事は出来ないので、東京局管内酒造場の仕込を対称とし昭和 26~28 酒造年度の 3 年間、総計 292 本の仕込に対して塩化 Al の添加を試み一応の結果を得たので報告する。

塩化 Al 添加仕込醪本数

昭和 26 酒造年度 5 本 昭和 27 酒造年度 80 本 昭和 28 酒造年度 207 本 計 292 本

実験方法

1. 塩化 Al 添加対称仕込の選択

実際の清酒醸造に当っては同時に造った蒸米、麴米で、同時に数本仕込むと言う事は不可能なので、なるべく仕込の状況を同一にする為次の如く選んだ。

- i) 仕込配合、原料米、精白度の同一なもの。
- ii) 仕込の前段では蒸米、麴米の出来工合が異なる場合が多く、軌道に乗って安定している全仕込の中段頃の仕込を添加対称とした。
- iii) 塩化 Al 添加仕込前後の醗酵状態の似たもの。

2. 塩化 Al の添加量

仕込自体の Al 塩は無視して、全仕込水に対し 0.01% (石当 5 匁)~0.05% (石当 25 匁) の範囲で添加した。酸性磷酸石灰の併用は特別効果がある様に思われず、なるべく条件を単一にする為併用しないことにした。又無水塩化 Al (AlCl_3) は水と激しく結合して発熱し仕込水の温度が上昇するので、塩化 Al ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{aq}$) を使用した。

3. 貯蔵及び火入

貯蔵温度室：室温若しくは 7 月迄室温、以降は 15°C の冷蔵庫に置つた。

火入温度：55°C 火入時期：4 月

4. 試料及び試験時期

63 点の試料について春 (4 月) と秋 (10~11 月) に一回宛、新酒と古酒について比較検討した。

5. 脱色率

Spectrophotometer で吸光度 ($-\log T$) を測定し、control の $-\log T$ を基準として次式により脱色率を算出した。

$$\frac{A-B}{A} \times 100 = \text{脱色率}$$

A: control の $-\log T$
B: 塩化 Al 添加酒の $-\log T$

使用機械：日立 EPO-B 型 使用 Filter No. 43

Spectrophotometer の使用に当つて、小さい吸収セルを使つた場合は、control と添加酒との吸光度の差が僅少で、光電池の疲労現象以外に指針の「フレ」が 21.0 ある為測定値の誤差が大きく脱色率に影響している。その為吸光度の差が大きく出る大きい吸収セル (test tube 用 holder) を使用した。※脱色率は 5.0 以上でないと肉眼では判然としない。

6. Amino acid

Amino acid の測定は Formol 法で行い、glycocol で表わした。

実験

1. 塩化 Al の添加量と脱色率の関係

最も効果的な塩化 Al の添加量を決定する為、全仕込に対して 0.01% (石当約 5 匁), 0.03% (石当約 15 匁), 0.05% (石当約 25 匁) の塩化 Al を添加し、製成酒を 11 月迄貯蔵して夫々脱色率を測定した。又同一酒で火入酒を造り、生と火入酒の脱色率の差について検討した。

Tab. I 塩化 Al の添加量と脱色率の関係

酒造場	生 (古酒)			火入 (古酒)		
	0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
1	4.6	17.6	28.4	0	17.6	25.3
2	11.3	11.3	41.2	11.3	14.4	37.1
3	10.5	38.7	53.8	8.7	36.1	51.2
4	8.0	16.7	23.4	0	11.6	20.2
5	12.3	30.7	—	12.3	30.7	—
6	0	11.6	—	0	1.6	—
7	5.7	14.0	—	8.0	13.0	—

塩化 Al と脱色率の関係については、添加量に比例して脱色率も増大する。即ち添加量が少い程清酒の色相は淡麗となる。又各添加量の中 0.01% では脱色率低く、特に火入のものに於ては脱色率 0 (無添加酒と同一色相) となる場合が多く、此の量では塩化 Al の効果は一般的に望めない。生と火入酒については、火入

の際の着色により火入酒の方が一般に脱色率が低い、肉眼による色相の差は極く僅かである。生酒は酸化酵素を初め種々の酵素が生存しているから、貯蔵中の着色は通常火入酒より著しいのであるが、生酒の方が脱色率が高いのは塩化 Al の酵素の抑制作用が当然考えられる。

2. 仕込配合と脱色率

仕込配合の種類によつて脱色率が異なると思われ、例えば貯蔵中に酒質の劣化の著しい糯 4 段、比較的秋落ちしない 3 段仕込或は色相の淡い 3 増酒について脱色率を検討した。

Tab. II 仕込配合と脱色率の関係

仕込配合		3 段			酒母 4 段		
添加量		0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
a. 酒造場		4.6	17.6	28.4	e. 酒造場	11.3	41.2
b. "		5.7	14.0	—	f. "	12.3	—
c. "		8.0	16.7	23.4			
d. "		—	26.9	—			
仕込配合		糯 4 段			3 増酒 (酒母 4 段)		
添加量		0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
g. 酒造場		—	31.3	—	k. 酒造場	—	8.8
h. "		—	13.7	—	l. "	—	11.6
i. "		10.5	38.7	53.8	m. "	26.5	—
j. "		—	21.6	—	n. "	2.4	—

各仕込配合の Sample は夫々酒造場が異なる為、仕込配合について脱色率の大小は確然と言えぬが、概して糯 4 段は Control 自体が着色が著しい為、仕込配合と比べて脱色率が高い。又 3 増酒の様に Control の色相が非常に薄いものでも、塩化 Al 添加酒は脱色が認められた。

3. 塩化 Al の添加時期と脱色率

塩化 Al の添加時期によつて当然脱色率の相違があると思われ、留仕込水、留後 3 日目、高泡、引泡と夫々添加時期を変えて見た。

Tab. III 塩化 Al の添加時期と脱色率の関係

添加時期		留仕込水			留後 3 日目		
添加量		0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
a. 酒造場		4.6	17.6	28.4	h. 酒造場	—	—
f. "		12.3	30.7	—	o. "	17.6	—
o. "		8.0	16.7	23.4	e. "	11.3	41.2
i. "		10.5	38.7	53.8			
添加時期		高 泡			引 泡		
添加量		0.01%	0.03%	0.05%	0.01%	0.03%	0.05%
p. 酒造場		0	11.6	—	g. 酒造場	—	—
b. "		5.7	14.0	—	P. "	17.6	—
					S. "	24.5	—

本表の data は同一酒造場の Sample でなく、夫々の Control が異なるから、脱色率の相互関係はないが、一樣に言える事は醗中でも添加したものは効果がある事と、概して留仕込水に添加したものが脱色率が高い。

4. 脱色率 Amino acid 及び pH の関係

塩化 Al 添加酒は必ずと言つてよい位色相、酒質共に淡麗であるが、果して脱色率 Amino acid, pH に何んな関係があるか調べた。

Tab. IV 脱色率と Amino acid 及び pH の関係 (Cont は対称)

酒造場	脱色率	Amino acid	pH	酒造場	脱色率	Amino acid	pH
A.	Cont.	0.240	4.7	G.	Cont.	0.277	4.3
	0	0.240	4.7		22.4	0.262	4.3
B.	Cont.	0.195	4.1	H.	Cont.	0.225	4.3
	2.4	0.195	4.1		22.4	0.165	4.2
C.	Cont.	0.112	4.2	I.	Cont.	0.240	4.7
	8.8	0.112	4.2		23.6	0.210	4.6
D.	Cont.	0.150	4.3	J.	Cont.	0.150	4.2
	11.6	0.112	4.3		26.5	0.152	4.2
E.	Cont.	0.265	4.3	K.	Cont.	0.270	4.2
	12.3	0.225	4.2		26.9	0.210	4.2
F.	Cont.	0.165	4.2	L.	Cont.	0.150	4.2
	17.3	0.142	4.2		26.9	0.135	4.2

塩化 Al 添加酒は一般的に Control より Amino acid が少い。但し脱色率の少いものは（肉眼では色相の差が判然と認められない）Control と同じで、全く官能と合致する。即ち塩化 Al 添加酒で色相の差の少いものは無添加酒と比べて酒質も変わらない。塩化 Al 添加酒の pH は Control と殆んど変わらない。

5. 新酒と古酒の清酒メーターと脱色率の変化

Tab. V 新酒と古酒の清酒メーター及び脱色率の変化 (Cont. は対称)

製造場	清酒メーター		脱色率	
	新酒	古酒	新酒	古酒
A	(+) 5.0	(+) 5.0	Cont.	Cont.
	(+) 13.0	(+) 13.0	8.4	0
B	(+) 4.0	(+) 3.0	Cont.	Cont.
	(+) 5.0	(+) 5.0	2.8	2.4
C	(-) 3.0	(-) 3.0	Cont.	Cont.
	(-) 5.0	(-) 6.0	8.1	8.8
D	(+) 2.0	(+) 1.0	Cont.	Cont.
	(±) 0	(±) 0	17.3	11.6
E	(+) 2.0	(+) 1.0	Cont.	Cont.
	(-) 3.0	(-) 4.0	17.6	12.3
F	(+) 6.0	(+) 5.0	Cont.	Cont.
	(+) 7.0	(+) 6.0	17.3	17.3
G	(+) 4.0	(+) 4.0	Cont.	Cont.
	(+) 2.0	(-) 2.0	26.9	22.4
H	(±) 0	(±) 0	Cont.	Cont.
	(+) 6.0	(+) 6.0	18.4	22.4
I	(+) 5.0	(+) 5.0	Cont.	Cont.
	(+) 17.0	(+) 17.0	20.1	23.6

清酒メーターは塩化 Al 添加酒も Control も一様に戻り、脱色率は新酒より古酒になつて脱色率の増大したもの或は減少したものとあつて一様ではない。脱色率の増大した場合は Control の色相が塩化 Al 添加酒と一定の比率以上に濃くなつた場合で貯蔵中の塩化 Al の効果が大きかつた場合である。又脱色率の減少した場合は貯蔵中に Control に対して一定の比率以上に塩化 Al 添加酒の色相が濃くなつた場合で、塩化 Al の効果が少なくなつたと言える。

6. 塩化 Al 添加及び無添加醗の Alcohol 添加前の成分

塩化 Al の添加量或は添加時期によつて醗酵の阻害をするか否かについて、アル添前の成分について調べた。

Tab. VI 塩化 Al 添加及び無添加醗の Alcohol 添加前の成分

酒造場	無添加		0.01%		0.03%		0.05%	
	清酒メーター	Alc. %	清酒メーター	Alc. %	清酒メーター	Alc. %	清酒メーター	Alc. %
1	⊖17.0	17.5	⊖15.0	17.8	⊖13.0	18.3	⊖15.0	17.5
2	⊖4.0	19.0	⊖7.0	18.8	⊖8.0	18.8	⊖4.0	19.2
3	⊖9.0	19.1	⊖10.0	19.0	⊖11.0	18.8	⊖10.0	19.0
4	⊖10.0	18.0	⊖13.0	17.5	⊖13.0	17.6	⊖10.0	18.0
5	⊖9.0	18.8	⊖10.0	18.0	⊖10.0	19.0		
6	⊖10.0	17.8	⊖12.0	17.5	⊖9.0	18.2		
7	⊖14.0	17.6	⊖14.0	17.8	⊖11.0	17.6		
8	⊖5.0	18.3					⊖8.0	18.0
9	⊖10.0	19.0					⊖11.0	19.2
10	⊖5.0	19.5					⊖7.0	19.2
11	⊖12.0	17.4					⊖4.0	18.8
平均値	⊖9.5	18.3	⊖11.5	18.0	⊖10.7	18.3	⊖8.6	18.5

表の如く 0.01~0.05% の添加量では醗酵の阻害は全くない。又此の範囲の添加量では添加時期による醗酵の抑制作用も考えられない。

7. 塩化 Al 清酒添加試験

清酒に塩化 Al を 0.01%~5.0% 添加し、各成分について測定を行つた。

Tab. VII 塩化 Al 清酒添加試験

例 1

#	AlCl ₃ 6 aq add. %	清酒メー ター	Alc. %	Total acid (滴定 cc)	Amino acid (滴定 cc)	pH	脱色率
1	Control	⊖12.0	15.8	3.0	2.1	4.4	
2	0.01	⊖12.0	15.8	3.0	2.1	4.1	2.40
3	0.05	⊖12.0	15.8	3.2	2.0	3.6	21.7
4	0.10	⊖13.0	15.8	3.6	2.0	3.6	33.0
5	0.50	⊖14.0	15.7	8.6	1.8	2.9	41.9
6	1.00	⊖20.0	15.5	15.0	1.8	2.7	41.9
7	5.00	Be 4.6	15.0	—	—	2.6	38.7

例 2

#	AlCl ₃ 6 aq add. %	清酒メー ター	Alc. %	Total acid (滴定 cc)	Amino acid (滴定 cc)	pH	脱色率
1	Control	⊖ 8.0	12.4	3.4	2.2	4.0	
2	0.01	⊖ 8.0	12.4	3.4	2.2	3.9	8.0
3	0.05	⊖ 9.0	12.4	3.8	2.1	3.8	33.0
4	0.10	⊖11.0	12.4	4.0	2.0	3.7	47.5
5	0.50	⊖12.0	12.4	9.3	2.0	2.9	66.9
6	1.00	⊖16.0	12.3	14.9	1.8	2.7	70.1
7	5.00	Be 4.0	12.1	—	—	2.4	66.9

例 1, 2 共 0.01% では何ん等変化は認められなかつたが, 0.05%, 0.10% は添加後直ちに濁濁を起し, 数日後濁濁しないものも 0.05% 以上は何れも沈澱を生じた。0.05%, 0.10% は特に沈澱量が多かつた。何れの酒も 0.05%~0.10% 添加すると必ず濁濁を起し, 数時間後には沈澱となつた。官能審査によると 0.01% は Control の色相と大差はないが, 酒質を壊さない程度に「ひね香」, 雑味が少くなつた。0.1% から添加量が多くなるに従い色相は極度に淡くなり, 酒の香気も失われ酸度渋味を強く感じ, 1% 以上では飲用出来なかつた。

各成分は添加量に比例して次の通りである。

- ① Amino acid は減少
- ② Total acid は増す
- ③ pH は低下
- ④ 脱色率は 1% 迄増す, 5% では逆に減少

考 察

以上 3 年間の塩化 Al 添加酒について総合すると

- (1) 添加総本数 292 本の中塩化 Al を添加した為に醗酵阻害或は酒質の劣化は認められなかつた。
- (2) 酒造物により効果の多少はあるが, 塩化 Al 添加酒は色相, 酒質共に淡麗で酒が著しく照りがよかつた。
- (3) 添加量は全仕込に対して 0.03% (石当約 15 匁)~0.05% (石当約 25 匁) の範囲で添加したものが結果がよく, 最も効果的な添加量は酒造物によつて非常に差があり, 例えば A 酒造場では 0.03% で非常に効果があつても, B 酒造場では比較的效果が認められないと言う様であつた。又 0.01% では Tab. I の如く古酒になると Control と同一色相, 酒質になる場合が多く, 大した効果は望めない。(Tab. VII)
- (4) 脱色率は Tab. I の如く塩化 Al の添加量に比例して増大する。
- (5) 塩化 Al 添加酒の中, 脱色率の高いものは一般的に Control より Amino acid が少い。(Tab. IV. VII) 塩化 Al を多量使用すれば極端に色相も淡くなるが, 同時に Amino acid 等の減少で「ごく味」が乏しくなり, 近年の様に 3 増酒が殖え酒自体に出来るだけ多量のアミノ酸が必要とされるのであるから, 極端に多量添加する事は醗酵阻害の危険からも避けなければならぬ。
- (6) 添加時期は引泡迄に添加すれば脱色率に関する限り大差はない様であるが, 便宜上留の仕込水に添加するのが合理的である。
- (7) 塩化 Al を仕込水に加工すると, 添加量によつては淡黄色となりクロール香がつく。或は水の性質に

よつては濁濁する場合があるが、其のまま使用しても一向差支えない。

(8) 仕込水が不良で貯蔵中に着色し、「だれ」、「くせ」がつく、所謂秋落ちのする庫では最も効果的である。又淡麗さを必要とする吟醸に使用するのも一法と思われる。

(9) 塩化 Al の性質として仕込水に 0.03~0.05% の添加量でも火落、濁濁を幾分阻止する力がある様で、集った試料中濁濁、火落或は照りの悪くなったものは皆塩化 Al 無添加酒の方であつた。清酒の色相、酒質を淡麗にする目的でなく、塩化 Al を仕込水、醪或は庫出しの際の割水に加工するのも清酒を健全に保つ上の一法と思われる。但し後者の場合は加水後塩化 Al が 0.01% 以上になると沈澱を生ずる場合があるから行わぬがよい。

(10) 塩化 Al 添加酒は色相、酒質が淡麗で照りがよいから、煩雑な炭素濾過の作業が非常に軽減出来る事と、夏中庫の温度が高い処でも比較的酒を若く貯蔵出来る。

(11) 塩化 Al は明礬と同じくし清浄作用があるから、濁濁水或は有機物の多い水の庫では、明礬或は砂濾法を行うより多種の効果のある塩化 Al を使つた方が得策である。

(12) 硬度、クロールの高低は脱色率には関係なく、硬度、クロールの加工量を増減する必要はないと思われる。

(13) 塩化 Al は酒を健全とする目的で、仕込水又は醪に添加する場合は酒税法に違反しない。

結 論

①塩化 Al の添加量は全仕込水に対して 0.03~0.05% (石当約 15~25 匁) の範囲で行うのがよい。

②添加量に比例して脱色率は増大し、Amino acid は減少する傾向にある。

③添加時期は留仕込水がよく、秋落ちのする庫では最も効果的である。

文 献

副島昌：醸協誌，Vol. 46. 445 1951 外池良三・数馬嘉平・青柳守夫・大田三郎・大塚旦：醸協誌 Vol. 46. 490 1951 外池良三・杉井佐智雄・安戸誠次郎：醸協誌，Vol. 49 168 1954 田中終太郎：醸造論文集，第 9 輯 110 佐藤信：自然 8 月昭和 27 年 Gregory: Uses and Applications of Chemicals and Materials Merck Index 理科学辞典

投 稿 規 約

1. 原稿は醸造に関する限り次の欄に受ける。
A. 論 説 B 解 説 C. 随 筆 D. 講演記録 E. 報 文
2. 原稿は他誌に未発表のものに限る。
3. 原稿の取捨は編集部に一任のこと、原稿中の字句については加除修正を行うことがある。
4. 報文は 4000 字 (印刷面約 2 頁) 以内とする。
5. 記述は平がな、新かなづかいとし、欧語音訳は片かなを用い冗長を避け、簡単明瞭なること。
6. 句読点、カッコには一割間与え、別行の冒頭は一字下げること。
7. 図及びグラフは出来るだけ少数に纏め、白紙又は青線方眼に丁寧に墨書すること、青インキは写し取りが不可能である。
8. 報文にはなるべく欧文の表題、著者名、結論を添えること。
9. 引用文献は著者名、雑誌名、巻数、頁数、年号の順にすること。
10. 報文中の引用文献番号はカッコをつけて肩に小さく書く、文献は報文の最後に通し番号順に列記する。
11. 校正希望ならば初校を著者校正とするがなるべく編集者に任されたい。
12. 原稿の送付には送状をつけること。
(イ) 発送年月日、(ロ) 氏名所属、(ハ) 連絡先、(ニ) 論文種別、(ホ) 標題、(ヘ) 原稿枚数、
(ト) 写真及び図表数、(チ) 備考
13. 投稿及び会誌編集に関する通信並びに原稿用紙 (実費申受く) の請求は下記宛に願います。

東京都北区滝野川二丁目六 日本醸造協会編集部 電話王子局 (91) 2050 3390 番

研究報文を投稿される方へ

研究報文を投稿される方は報文の他に簡単に要旨を縦書で (400 字詰原稿用紙一枚以内) に纏めて添付のこと、これは報文の末尾につく所謂要約とは別に、研究内容結果等を簡潔に分り易くまとめたものです。