

飲料用アルコールのクロロフィリンによる精製について

(第2報) 酒類添加用アルコールの改良

増田 博, 村木弘行

(昭和36年10月30日受理)

Studies on the Improvement of Beverage Alcohols by Chlorophyllin

Part 2. Improvement of Alcohol used for the Fortification of Alcoholic Beverages

By Hiroshi MASUDA and Hiroyuki MURAKI

Chlorophyllin and its derivatives were applied for the flavor improvement of alcohol used for the fortification of alcoholic beverages, and good results were obtained when the optimum amount of chlorophyllin was used. The treatment with chlorophyllin caused a slight decrease in the ultraviolet absorption of the alcohol, and it seems that this decrease has a relation with the effect of treatment. To remove chlorophyllin from the treated alcohol, the use of active carbon was most convenient.

緒 言

前報¹⁾においてはクロロフィリンを用いて粕ブランデーの香味改良を試み、ある程度の成果を得ることができたが、今回はさらに酒類の添加用アルコールについて、その品質改良を試みた。

酒類にアルコールを添加することは、合成清酒をはじめ清酒、果実酒類、各種リキュール類などについて広く行なわれる操作であるが、ここに添加するアルコールの品質の良否は製品の酒質に多大の影響を与えるものであることはいうまでもない。そのために過マンガン酸カリによる処理などの方法が添加用アルコールに対して用いられてきた訳である。

最近になってアルコール蒸溜の装置、技術が進歩するにつれ、生産されるアルコールも純度としてはきわめてすぐれたものが多くなってきた。しかし前報¹⁾においても指摘したように飲料用アルコールの「品質」というのは純度の高さのみを意味するのではなく、むしろ未知の不純物をもふくめて「官能的な質のよさ」を意味するものである。最近の高純度のアルコールが飲料用としては少し淡白すぎるといふ批判を時に受けていることはこの辺の事情を示すものであろう。従来行なわれてきた過マンガン酸カリによる処理でもアル

コールの純度は下がることはあっても決して高くなるものではない²⁾。したがって飲料用アルコールの品質改良ということは、高純度だから必要がないという訳ではなく、純度に関係なく官能的性質をよい方に変えることができればよい訳である。われわれはこの意味における品質改良のためには、クロロフィリンのような生理的活性物質が有効に用い得るのではないかと考え、二、三の試験を行なってその効果を検討したので、その結果をここに報告する。

試 験 方 法

1. 供試アルコール

それぞれ異なったメーカーによる No. 1~5 の 5 種のアルコールを供試した。No. 4 および No. 5 はアロスパス蒸溜機によって製造されたもので、他は旧型蒸溜機によるものである。濃度は 94~96 Vol. % であった。

2. 処 理 方 法

市販 Cu-Chlorophyllin ナトリウム塩（以下 Cph と略記）の計算量を供試アルコールに加え、全部溶解しきらない場合は微量の塩酸を加えて酸性として溶解せしめる。これを約 20 時間放置したのち、200mg% の活性炭を加えて Cph を吸着除去し、ろ過する。

・ 測 定 方 法

近紫外部の吸光度測定は島津製作所製分光光度計 QB-50 型、光電子増倍管 1P-28 により、液層 10 mm のセルを用い、蒸留水を標準として 2 倍に希釈した試料について測定した。

可視部の吸光度測定は日立製作所製光電光度計 FPW-4 型により、また色調の測定はロビボンド・チントメーターにより 10mm のセルを用いて行なった。

結果および考察

1. 処理効果の官能的判定

供試アルコールをそれぞれ 0, 5, 10, 50, 100, ppm の Cph で処理し、その処理効果を官能的に判定した。その結果次の Cph 濃度で処理したものが最良の香を与えた。

Sample No. 1, 5 : 10 ppm

No. 2, 4 : 5 および 10ppm

No. 3 : 大差を認めず

Cph 処理によりアルコールの香は確かによくなる。ただし効果をあげるためには Cph の最適使用量があり、それより多くても少なくとも結果がよくない。試料の性質によって最適使用量や処理効果に多少の差があること、Cph 過多の場合には特殊な異香が附与されることなどは前報¹⁾の粕ブランデーの場合と同様である。しかし最適使用量は粕ブランデーが 30ppm 付近にあったのに比べて少量であり、10ppm 程度の量が最も普遍的に用い得るようである。No. 3 の試料は非常に品質の悪いアルコールであって、Cph 処理を行ってもまだ必ずしも良い香にならなかった。変敗酒を原料としたエステル臭のあるブランデーには Cph は効果がなかったように、アルコールについても Cph が効果を持た

ない場合もあり得ると思われる。

適量の Cph で処理したアルコールは従来の過マンガン酸カリによる処理よりもすぐれた判定成績を与える。

2. 処理アルコールの分析

1) 化学分析の結果: No. 4 の試料を Cph 10ppm で処理し, その前後のアルデヒド, メタノール, フーゼル油, 蒸発残渣量, 過マンガン酸カリ消費量などを定量したが, いずれも痕跡程度で処理による差は全く認められなかった。

2) 分光的分析の結果: 近紫外外部吸光曲線をアルコールの品質判定に利用することは七字ら³⁾によってすでにその可能性が示されており, また著者らも前報¹⁾において Cph 処理を加えた粕ブランデーの吸光曲線の変化が官能的判定の結果とある程度の対応を示すことを指摘したが, これに続いて本実験においても同様の検討を試みた。Cph で処理したアルコールの近紫外外部吸光曲線は Fig. 1 に

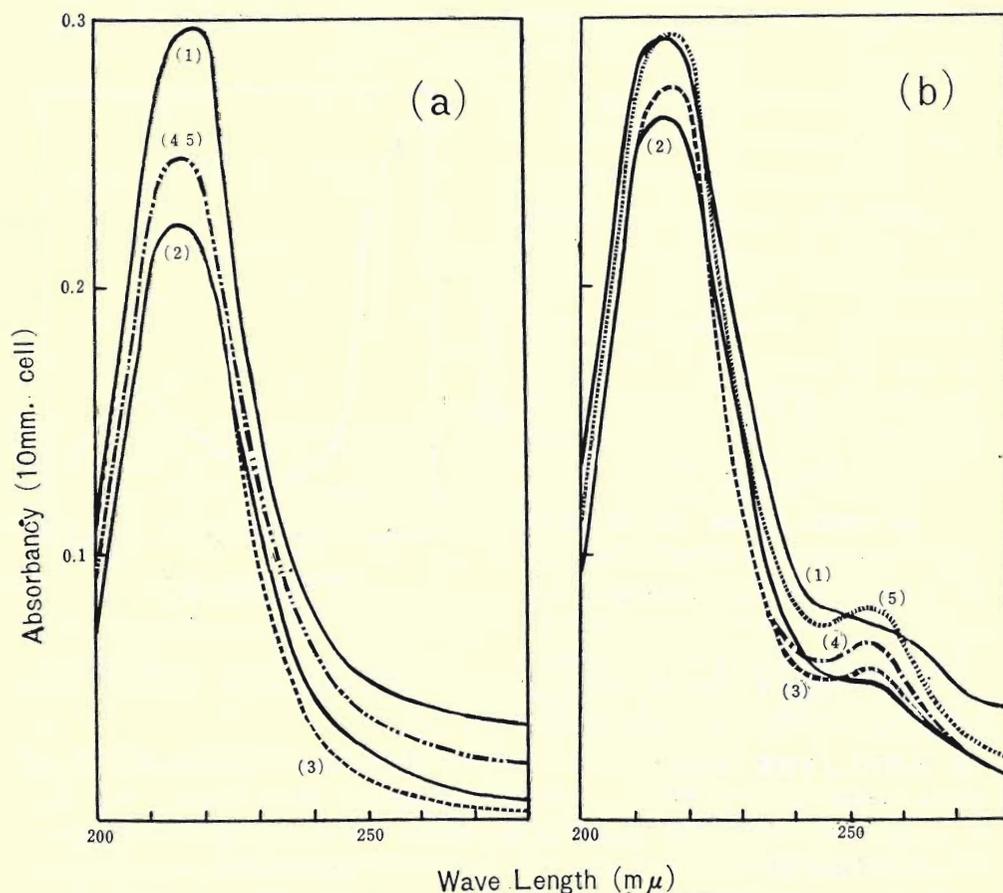


Fig. 1. Effect of the Chlorophyllin Treatment on the Ultraviolet Absorption Spectra of Alcohol. a, b, alcohol No. 4 and No. 5 respectively; curve 1, 2, 3, 4, 5, treated with 0, 5, 10, 50 and 100 ppm of Cu-Chlorophyllin Natrium respectively.

例示した通りである。ただし Cph 処理のみでなく活性炭による処理もまたアルコールの吸光曲線に変化を与える。したがって Fig. 1 に示した Cph 量が 0 の曲線も必ずしも元のアルコールの曲線そのままではないことに注意が必要である。

Cph 処理による吸光曲線の変化はそれ程顕著ではないが、比較的变化が大きいのは $215m\mu$ 附近の極大点における吸光度であって、しかもこの点における吸光度は Cph のある濃度の時に最低値を示し、それより Cph 使用量が多くても少なくとも吸光度は高い値を示している。そして吸光度が最低値を示す Cph 使用量と、官能的判定によって適量と認められる Cph 使用量とはよく一致している。したがってアルコールの場合もブランデーと同じように吸光曲線の変化と官能的性質との間にはある対応があり、詳しい機構は不明のままながら分光的方法がアルコールの品質判定の一助となり得る可能性を示している。

Fig. 1 (a) に示したのは最も代表的な例で、5 種の試料の中 4 種はこれと全く類似した曲線を与えた。(b) はやや特殊な例で、Cph 処理により $255 m\mu$ 附近に僅かではあるが新たな吸収の極値を生じている。この理由はまだ不明であるが官能判定の上からは特にこの吸収極値生成の影響は認められない。

3. Cph の緑色除去に関する検討

Cph は緑色を呈するのでこれを溶解したままではその後のアルコールの用途によっては障害となることが考えられ、処理後の除去が必要である。Cph のアルコール溶液は可視部では Fig. 2 に示したような吸光曲線を持ち、 $370 m\mu$ 附近および $670 m\mu$ 附近で極大の吸光度を示す。そこで Cph の除去率を数量的に示すためにこの波長における吸光度を用いて、二三の除去法についてその優劣を検討した。

1) **pH の調整による沈殿**：Cph は遊離の形ではアルコールに溶けるが塩の形では難溶である。そこでアルコール性カリウムを加えて pH をアルカリ性とすることによって Cph を塩として沈殿せしめることができるかどうかを試験した。結果は TABLE I に示した通りで Cph の一部を除去することはできたが完全には脱色できなかった。

2) **吸着剤による吸着**：活性炭、タルクおよび陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-410 の OH 型の 3 種の吸着剤によってバッチ法により Cph の吸着除去を試みた。結果は TABLE I に示す通りで、活性炭はほとんど完全に Cph を吸着する。約 8 ppm の Cph に対して 80 ppm の活性炭で肉眼では緑色の残存を認めることはできない。しかしタルクのような弱い吸着剤ではほとんど Cph を除去する力はない。イオン交換樹脂では相当量を除去することはできたが、まだ緑色が残存した。しかし多量の樹脂を用いてカラム法で反復して流す方法をとれば完全除去の可能性はある。

3) **Pheophorbide の利用**：前報りにおいてもこのべたように不安定な Pheophorbide を処理に用いれば特に除去しなくても次第に分解して黄褐色となる。したがって緑色では障害となるがうすい黄

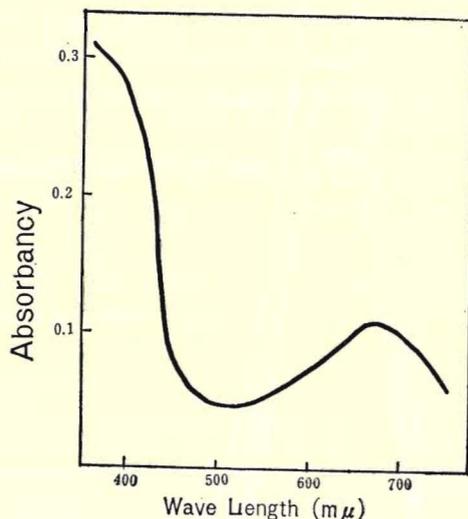


Fig. 2. Visible Absorption Spectrum of Cu-Chlorophyllin (10 ppm in 96% Ethanol).

TABLE I

処理アルコールからのクロロフィリン除去法の比較

Effects of Several Methods of Removing Chlorophyllin from Alcohol

添加物 Additions	使用クロロフィリン Dissolved Chlorophyllin		吸光度 Absorbancy	
	<i>g/l</i>	<i>ppm</i>	370 $m\mu$	670 $m\mu$
活性炭 Active Carbon	0	8	0.246	0.090
	0.02	8	0.176	0.064
	0.03	8	0.138	0.050
	0.08	8	0.081	0.037
	0.15	8	0.054	0.037
	0.25	8	0.050	0.047
	0.30	8	0.055	0.047
タルク Talc	0	10	0.298	0.109
	1	10	0.286	0.105
	2	10	0.280	0.105
	3	10	0.278	0.104
Amberlite IRA-410	0	9	0.265	0.096
	20	9	0.186	0.093
アルコール性か性カリ Alcoholic KOH	4.1*	9.5	0.284	0.098
	5.7	9.5	0.152	0.052
	7.5	9.5	0.186	0.053
	8.0	9.5	0.165	0.050
	8.2	9.5	0.164	0.048
	8.6	9.5	0.171	0.048

* pH of the solutions.

褐色では差支えないような用途に対しては Pheophorbide の使用は有効な方法と思われる。そこで実際に Pheophorbide を用いてアルコールの処理を試みたところ、処理効果については Cu-Chlorophyllin とほとんど変わらず、また処理後 20 日における色調は 10 *ppm* の使用量では次の通りで、Pheophorbide を用いた場合は緑色が失われていることが知られる。

	Blue	Yellow
Cu-Chlorophyllin	0.3	0.8
Pheophorbide	0.1	0.4

以上の結果から、緑色の除去のためには活性炭で吸着せしめるのが最も安全確実な方法と思われる。しかしアルコールの用途その他の事情によってはイオン交換樹脂の利用や Pheophorbide の使用なども行ない得ると思われる。

要 約

酒類の添加用アルコールの品質改良にクロロフィリンおよびその誘導体を適用し、たしかにアルコールの香がよくなることを認めた。ただしそのためには使用量が適量であることが必要で、過少あるいは過多の使用では結果がよくない。この処理によってアルコールの化学的分析値には全く差を生じないが、近紫外部吸光曲線には多少の変化があることを認めた。この変化とアルコールの品質との間には相関関係があるように思われる。処理後

にクロロフィリンを除去する方法としては活性炭を加えて吸着せしめるのが最も確かであるが、うすい色の残存や黄褐色が許容される場合にはイオン交換樹脂を用いる除去や、不安定な Pheophorbide を利用することもできる。

終りに終始御指導をたまわった本研究所の故多田靖次先生および小原巖先生に御礼申し上げます。また試料アルコールを御供与戴いた三楽酒造株式会社に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 村木弘行, 四条徳崇, 多田靖次: 飲料用アルコールのクロロフィリンによる精製について (第1報) 粕ブランデーの改良, 発協, **15**, 231 (1957)
- 2) 七字三郎: 発研報, **6**, 176 (1951); **9**, 175 (1953)
- 3) 七字三郎, 山中正美, 風袋則之: アルコール品質改良に関する研究, 特殊なアルコール類の分光分析的検討, 発協, **14**, 145 (1956)