

醸造用水の現状と問題点

(財) 日本醸造協会
武藤貴史

1. 水の重要性

清酒の約 8 割を占める原料としての水はもとより、洗米・浸漬用水、器具の洗浄用水、タンクの温度調整用水、ボイラー用水など、清酒製造のあらゆる場面で多量の水が使われ、その量は白米重量の 30 ～ 50 倍になる。原料としての水、すなわち仕込水には、微生物の生育や醗酵、または酵素反応に影響を及ぼす無機物が含まれることが、また割水用水とともに、これらは製成酒に移行して呈味成分の一部を成すとともに、貯蔵中の熟成にも影響を与える。

2. 酒造用水として備えるべき条件

酒造用水として備えるべき条件としては、水道法で定められた水質基準値（別表）内であることはもちろん、さらに第 1 表のような条件が求められている¹⁾。有機物や清酒の着色の原因となる鉄や、貯蔵着色や日光着色の触媒として働くマンガンなどは水道法よりも厳しく規定されている。

第 1 表 酒造用水として備えるべき条件

《参考》水の硬度(ドイツ硬度)

色	濁	無色透明	軟水	<3
臭	味	異常のないこと	中等度の軟水	3～6
pH		中性又は微アルカリ性	軽度の硬水	6～8
鉄		0.02 mg/l 以下	中等度の硬水	8～14
マンガン		0.02 mg/l 以下	硬水	14～20
有機物(過マンガン酸カリウム消費量)		5 ppm 以下	高度の硬水	>20
亜硝酸性窒素		不検出		
アンモニア性窒素		不検出		
細菌酸度		2 ml 以下		
生酸性菌群		不検出		
大腸菌群		不検出		

※ 細菌酸度測定用の YAS 培地の販売は終了いたしました

3. 酒造用水中の有害成分

1) 鉄^{2,3)}

清酒の着色の原因となり、味や香りを悪くするので有害成分として最も嫌われる成分である。

2) マンガン^{3,4,5)}

日光着色の原因成分である。

3) その他の重金属類

カドミウムや水銀、そして鉛などのような人体に有毒な重金属類は主として蒸米に吸着されて粕に移行するが、一部清酒中にも移行するので、その許容量は水道法の基準以

下でなければならない。また、清酒に銅イオンが混入すると混濁の原因となる^{3,4)}。

4) 窒素化合物（アンモニア，亜硝酸，硝酸）

窒素肥料、腐敗した動植物、生活廃水、下水などの混入によることが考えられ、酒造用水中に多く存在している場合は醸造に適さない。

しかし、生醗系酒母においては、硝酸の存在が必要となる。

5) 有機物

用水中に有機物が多いということは、動植物体の腐食物が溶解している可能性があり、酒造用水としては適さない。

6) 細菌，大腸菌群

清酒醸造にとって有害な微生物で汚染されている場合も、酒造用水としては適さない。特に、大腸菌群が検出される水を酒造用水として使うことは食品衛生上問題になる。

4. 酒造用水中の有効成分

1) 酵母の増殖および醗酵に役立つ成分

カリウム^{2,6)}、リン酸²⁾、マグネシウム²⁾がある。

宮水はリンが多い水であると言われている⁸⁾。醗の初期には米からのリンの溶出が十分でないことからリン不足と考えられ、この時期には宮水のリンが醗酵を促進させる役割を果たしていると考えられる⁹⁾。

2) 麹からの酵素の溶出を助ける成分

クロールとカルシウムは、酵素の生産や抽出、酵素活性を促進し、間接的に酵母の醗酵に役立つことになる。

5. 酒造用水の分析結果について

本会では毎年9月から12月にかけて酒造用水の分析を行っている。今回は平成16BYから平成20BYにかけての5年間分のデータについて集計・解析した結果を報告する。試料は原水またはフィルター処理後などの浄化処理後の水であり、全てが原水というわけではない。

1) 各年度の分析値の集計結果

第2表～第6表に各年度の平均値、最高値、最低値などを示した。試料点数は、平成16BY：273点、平成17BY：248点、平成18BY：256点、平成19BY：274点、平成20BY：300点であった。地下水におけるシアン検出の問題が発生したため、本年度からはシアンの分析も行った。シアンについては24点中、最高でも0.003 ppmであり、水道法の水質基準値である0.01 ppm以下であった。

鉄については過去5年間をみても平均値で0.02 ppmを上回ることはなく、むしろマンガンが鉄の2.7～6.1倍高い値を示した。後にも述べるが、マンガンは鉄に比べて除去しづらい成分であるために、原水中に基準値（0.02 ppm以下）を超えるマンガンが存在しても除去しきれないものと考えられる。

一般細菌数を見ると、最高値が1 ml 当り5000個以上の試料が毎年存在することがわかる。このような用水には清酒醸造にとって有害な細菌が含まれている可能性も考えら

れるのでフィルター処理、塩素処理などの方法で殺菌する必要がある。

2) 平成 16BY および平成 20BY の各成分値の比較

第 1-1 図，第 1-2 図に今年と 5 年前の成分における項目別分布の比較を示した。pH に関して、pH7.0～8.0 の範囲では平成 20BY の方が高かった。pH の上昇が考えられるが、この結果については後に述べる。

鉄、マンガン、亜硝酸、アンモニア、一般細菌数については今年も 5 年前も 8 割～9 割以上の試料において“酒造用水として備えるべき条件”を満たしていた。一方、有機物において、5 ppm 以内を満たしている試料は 8 割以上であったが、2 ～ 3 ppm の範囲で平成 20BY の割合の方が高くなっていた。この結果より、有機物量が増加し、用水が汚染されている実態が懸念された。

3) 各項目における分析値の推移

この推移については、当会に平成 16BY から平成 20BY まで続けて分析試料を提供して頂いた酒造場 59 場のデータを用いた。この集計により、各項目の変化がより正確に把握できると考えられる。

項目別分布のところでも記述したが、pH は徐々にアルカリ側に上昇していることがわかる。また、硬度に関して平成 20BY では前年よりも 0.8 (CaO mg/dl) ほど上昇していた。この急激な上昇の原因は不明である。さらに、各年度の分析値の集計結果でも述べたが、鉄は減少傾向にある一方、マンガンを減少傾向は認められなかった。

有機物の推移をみると、平成 18BY から上昇傾向にあり、カートリッジフィルターなどを通すだけの水の処理では有機物の除去が難しいことが考えられる。一方、大腸菌群数と一般細菌数は減少しており、この結果より水を浄化している製造者が増えていると考えられる。そうは言うものの、一般細菌数に関しては近年上昇傾向にある。例えば 0.65 μm フィルターを用いて、大腸菌群は除去できたとしても、大腸菌群よりも小さな細菌は除去できない可能性もあるので、ほぼ除去可能な 0.45 μm のものを用いることを勧める。

第 2 表 H16BY における集計結果

	最高値	最低値	平均	標準偏差	変動率(%)
pH	8.7	4.7	6.3	0.58	9.13
全 鉄	0.38	0.00	0.0042	0.03	679.26
マ ン ガ ン	0.69	0.00	0.0112	0.06	500.83
リ ン 酸	1.35	0.00	0.15	0.23	153.55
カ リ ウ ム	27.0	0.1	3.2	3.21	100.84
ク ロ ー ル	240.6	5.7	21.8	22.48	103.26
硬度(CaOmg/100ml)	23.5	0.0	3.6	2.47	68.70
有 機 物	14.3	0.6	2.1	1.35	65.30
亜 硝 酸	0.92	0.00	0.007	0.06	931.42
ア ン モ ニ ア	2.00	0.00	0.011	0.14	1214.68
大腸菌群(検出率%)	-	-	30.0	-	-
一 般 細 菌 数 (/ml)	10000以上	0	346	1409.09	407.36
ヒ 素 (52点)	0.000	0.000	0.0000	0.00	-

第3表 H17BY における集計結果

	最高値	最低値	平均	標準偏差	変動率(%)
pH	8.5	4.3	6.3	0.58	9.33
全 鉄	0.32	0.00	0.0061	0.03	461.87
マンガン	5.80	0.00	0.0373	0.37	1000.91
リン酸	5.30	0.00	0.22	0.49	219.12
カリウム	27.5	0.0	3.1	3.68	117.58
クロール	316	6.1	25.6	30.34	118.36
硬度(CaOmg/100ml)	24.2	0.0	3.7	2.75	74.16
有機物	9.8	0.8	2.2	1.09	49.21
亜硝酸	5.20	0.00	0.040	0.37	905.24
アンモニア	2.00	0.00	0.013	0.14	1157.55
大腸菌群(検出率%)	-	-	39.9	-	-
一般細菌数(/ml)	6000	0	193	700.57	362.92
ヒ素(55点)	0.000	0.000	0.0000	0.80	-

第4表 H18BY における集計結果

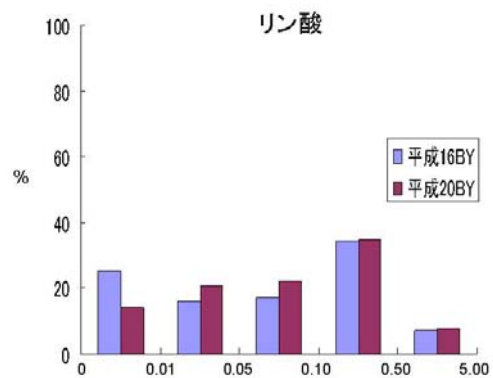
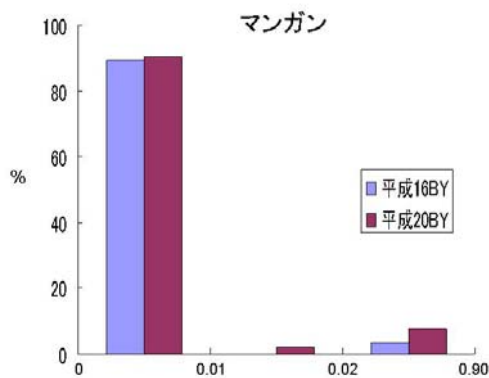
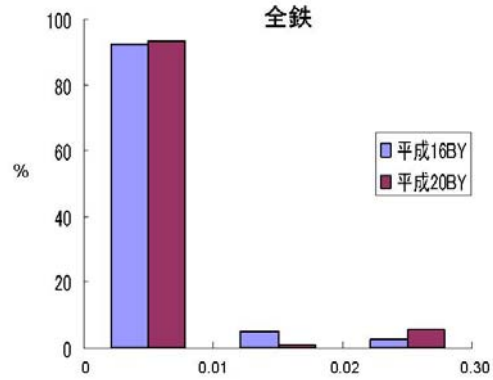
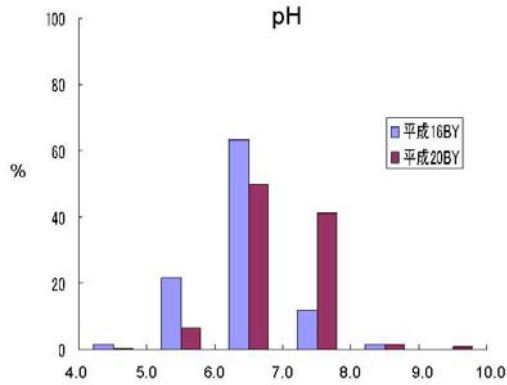
	最高値	最低値	平均	標準偏差	変動率(%)
pH	8.5	5.1	6.8	0.79	11.70
全 鉄	0.18	0.00	0.0028	0.01	524.36
マンガン	0.95	0.00	0.0126	0.07	555.92
リン酸	5.56	0.00	0.20	0.41	202.44
カリウム	23.4	0.1	3.1	3.21	103.12
クロール	258.2	6.6	22.1	19.63	88.70
硬度(CaOmg/100ml)	13.3	0.0	3.4	1.98	58.16
有機物	9.8	0.9	2.1	1.15	54.07
亜硝酸	0.92	0.00	0.006	0.06	1069.68
アンモニア	2.00	0.00	0.012	0.14	1176.13
大腸菌群(検出率%)	-	-	34.8	-	-
一般細菌数(/ml)	7000	0	152	659.43	434.91
ヒ素(68点)	0.030	0.000	0.0009	0.01	578.73

第5表 H19BY における集計結果

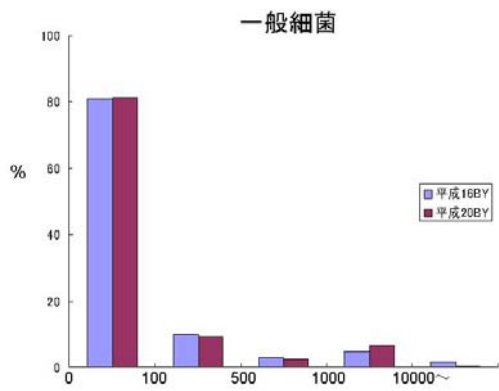
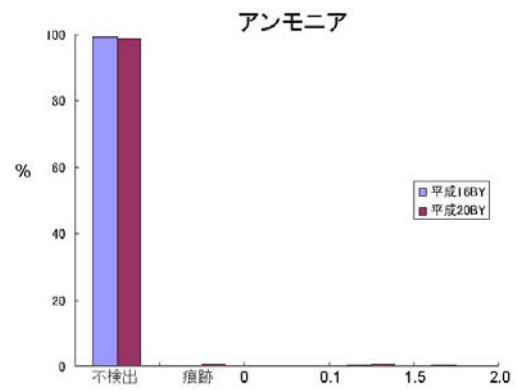
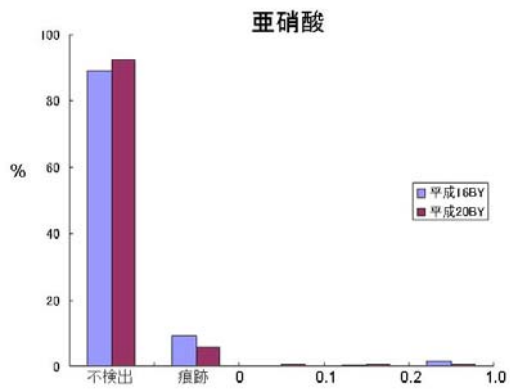
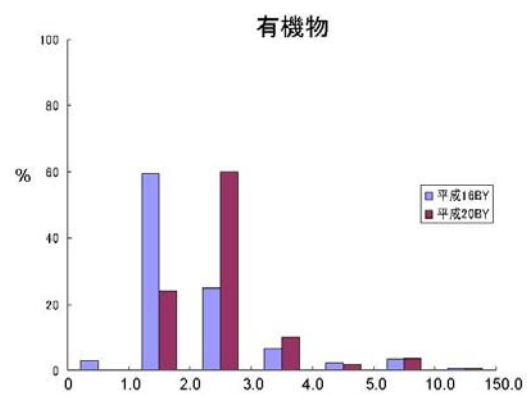
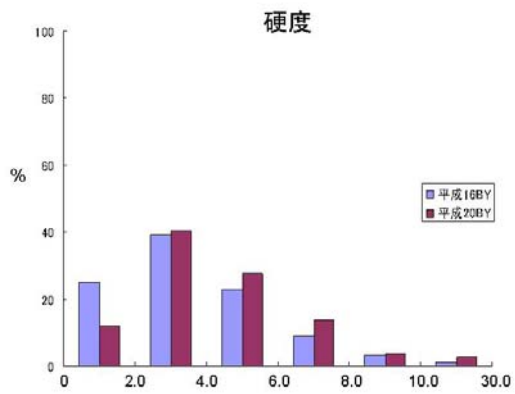
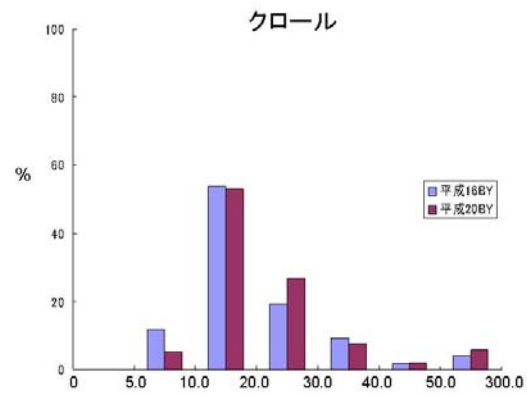
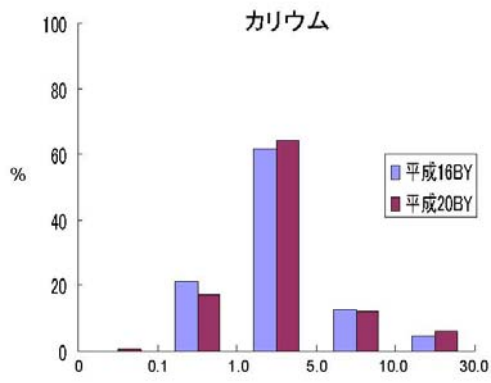
	最高値	最低値	平均	標準偏差	変動率(%)
pH	8.6	4.9	6.7	0.56	8.40
全 鉄	0.19	0.00	0.0046	0.02	449.10
マンガン	2.20	0.00	0.0232	0.17	727.21
リン酸	5.72	0.00	0.24	0.42	178.95
カリウム	24.0	0.1	3.3	3.43	102.82
クロール	341.1	7	25.4	29.86	117.36
硬度(CaOmg/100ml)	19.4	0.0	3.8	2.59	69.07
有機物	31.8	0.9	2.7	2.68	99.51
亜硝酸	0.92	0.00	0.009	0.09	937.09
アンモニア	2.00	0.00	0.020	0.19	960.10
大腸菌群(検出率%)	-	-	27.7	-	-
一般細菌数(/ml)	5000	0	134	519.45	386.48
ヒ素(46点)	0.000	0.000	0.0000	0.00	-

第 6 表 H20BY における集計結果

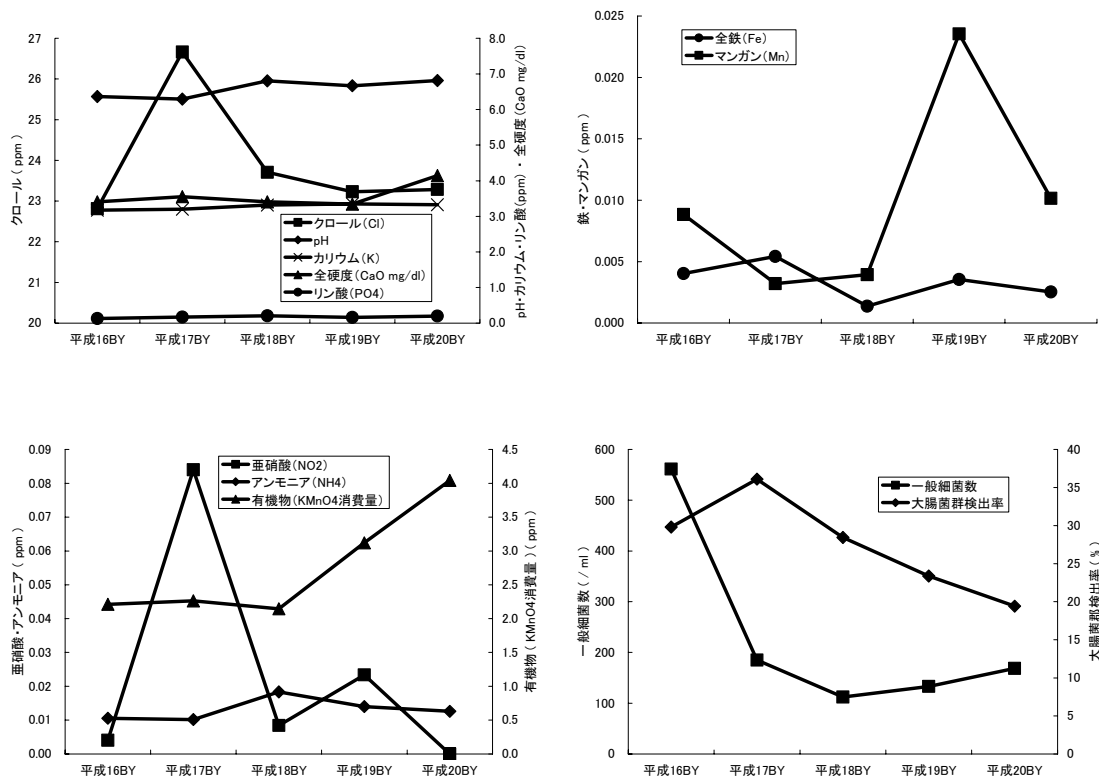
	最高値	最低値	平均	標準偏差	変動率(%)
pH	9.1	4.8	6.8	0.59	8.60
全 鉄	0.23	0.00	0.0043	0.02	519.57
マ ン ガ ン	0.84	0.00	0.0124	0.07	560.27
リ ン 酸	4.54	0.00	0.17	0.35	203.77
カ リ ウ ム	28.2	0.0	3.3	3.95	117.99
ク ロ ー ル	291.1	6.1	25.2	31.61	125.23
硬度(CaOmg/100ml)	27.5	0.0	4.3	2.62	60.50
有 機 物	141.8	1.0	3.0	8.16	274.88
亜 硝 酸	0.23	0.00	0.003	0.02	828.99
ア ン モ ニ ア	1.40	0.00	0.009	0.11	1223.54
大腸菌群(検出率%)	-	-	27.7	-	-
一般細菌数(/ml)	11000	0	261	1014.17	388.75
ヒ 素 (90点)	0.022	0.000	0.0004	0.00	685.35
シアン (24点)	0.003	0.000	0.0003	0.00	257.35



第 1-1 図 H16BY および H20BY の項目別分布



第 1-2 図 H16BY および H20BY の項目別分布



第 2 図 各項目における分析値の推移

4) 年度ごとの相関関係

各年度によって相関する項目が若干異なるが、一例として第 7 表に、平成 20BY の相関表を揚げた。pH とリン酸に関しては 5 年間を通して危険率 1%以下で相関があった。リン酸は、カリウムについては危険率 1%以下、硬度においても危険率 5%以下で 5 年間を通して相関があることからカリウムやカルシウムと結合して存在すると推定される。また、5 年間で、リン酸とアンモニアについても危険率 5%以下で相関があった。硬度についても、上述のリン酸、カリウム、クロール、そして pH と相関が認められる年度が多かった。

第7表 平成20BYの各項目における相関関係

	pH	全鉄	マンガン	リン酸	カリウム	クロール	全硬度	有機物	亜硝酸	アンモニア	一般細菌数
pH	1.000										
全鉄	0.103	1.000									
マンガン	0.072	0.057	1.000								
リン酸	0.217 **	0.193 **	0.161 **	1.000							
カリウム	0.026	0.197 **	0.343 **	0.492 **	1.000						
クロール	0.138 *	0.280 **	0.028	0.431 **	0.453 **	1.000					
全硬度	0.227 **	0.070	0.198 **	0.531 **	0.501 **	0.584 **	1.000				
有機物	0.057	0.013	-0.003	0.042	0.032	0.015	0.007	1.000			
亜硝酸	0.231 **	0.240 **	0.006	0.064	0.151 **	0.207 **	0.074	0.007	1.000		
アンモニア	0.089	-0.016	0.109	0.167 **	0.148 *	0.010	0.129 *	0.022	-0.010	1.000	
一般細菌数	0.068	0.021	-0.007	-0.016	-0.047	0.018	-0.020	-0.016	0.000	-0.021	1.000

無相関の検定 * .5% ** .1%

6. 鉄分除去試験

酒造用水中の鉄分の除去については多数の報告がある^{10,11,12)}。今回、平成20BYの酒造用水試料において鉄濃度の高かった試料（試料No.25）をろ紙No.5 Cにてろ過し、そのろ液を分析に供した。結果を第8表に示したが、除去率が77.9%となりろ紙でも除去できる鉄の形態があることが示唆され、鉄が他の化合物と粒子状になりクラスター化したものなどが考えられる。

第8表 ろ紙No.5Cを用いた鉄分の除去

	濃度 (ppm)	除去率 (%)
ろ過前	0.075	-
ろ過後	0.017	77.9

また、上記試料をADVANTEC社製MEMBRANE FILTERに吸引ろ過した結果、原水で0.084 ppmあった鉄分が5.0 μm フィルターを通すと0.018 ppm（除去率78.4%）、3.0 μmなら不検出（除去率100%）となるなど、酒造用水の基準である0.02 ppm以下となった。

一方、上記とは別の平成20BY酒造用水試料において鉄濃度の高かった試料（試料No.330）をMEMBRANE FILTER孔径0.45 μm ~ 5.0 μmに吸引ろ過を行ったが、鉄濃度は減少しなかった。このような鉄はイオン性の鉄であると考えられる。（第9表）

第9表 MEMBRANE FILTER を用いた鉄分の除去

フィルターの孔径(μm)	濃度(ppm)	除去率(%)
濾過前	0.054	-
1.00	0.054	0.0
0.65	0.054	0.0
0.45	0.054	0.0

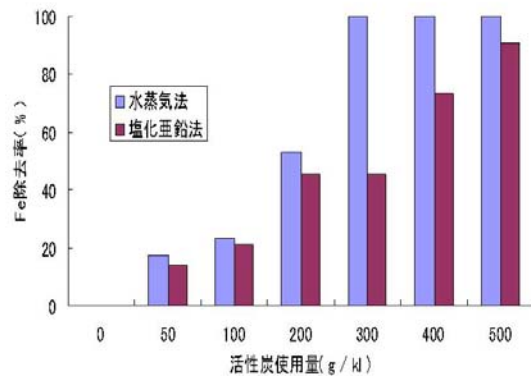
このような MEMBRANE FILTER では除去できない鉄を除去するために塩化亜鉛法で製造した活性炭と、水蒸気法で製造した活性炭を用いて除鉄試験を行った。

上記と同様の試料水 50 ml に対して塩化亜鉛法による活性炭と、水蒸気法による活性炭を添加した。添加濃度は 0 g / kl (対照) と 50 g / kl ~ 500 g / kl であり、添加後は 3 時間時々攪拌して室温で放置した。ろ紙 No. 5C を用いて自然ろ過し、そのろ液を分析に供した。

孔径の小さい水蒸気法で製造した活性炭のほうが鉄分の除去率が高いことがわかった。水蒸気法では 300 g / kl の活性炭で 0.02 ppm 以下まで鉄を除去できる。また、塩化亜鉛法でも 400 g / kl の添加で十分に基準値以下に除去できた。

第10表 活性炭による鉄分除去

活性炭使用量(g/kl)	鉄濃度 (ppm)	
	水蒸気法	塩化亜鉛法
原水	0.061	0.050
0	0.069	0.053
50	0.057	0.046
100	0.053	0.042
200	0.032	0.029
300	N.D	0.029
400	N.D	0.014
500	N.D	0.005



第3図 活性炭による鉄分除去率

7. マンガン除去試験

5の1)で述べたマンガンの除去についても検討を行った。本年度において鉄濃度が高かった試料(試料 No.69) 50 ml と、マンガン濃度が高かった試料(試料 No.169) 50 ml に対して活性炭(塩化亜鉛法)を 500 g / kl および 1,000 g / kl 添加し、3 時間時々攪拌して室温で放置した。ろ紙 No. 5C を用いて自然ろ過し、そのろ液を分析に供した。

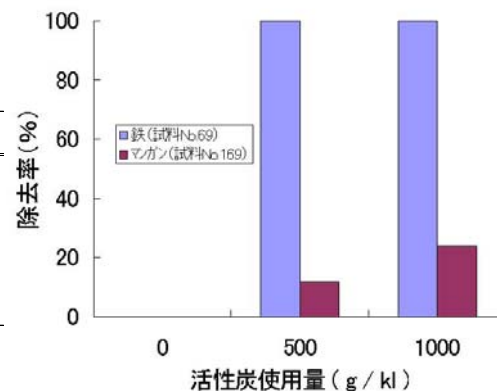
マンガンは対照で 0.105 ppm あったものが、活性炭(塩化亜鉛法)を 1,000 g / kl 添加すると 0.08 ppm に減少した(除去率 23.8%)が、酒造用水の基準である 0.02 ppm 以下にはならなかった。

一方、鉄は 0.041 ppm あったものが不検出(除去率 100%)となった。

以上の結果よりマンガンは鉄に比べて除去されにくい成分であることが示唆された。この場合、塩素処理法¹³⁾や除マンガン法¹³⁾などを考える必要がある。

第 11 表 活性炭による鉄・マンガンの除去

活性炭使用量 (g/kl)	鉄 (ppm)	マンガン (ppm)
原水	0.052	0.112
0	0.041	0.105
500	0.000	0.093
1000	0.000	0.080



第 4 図 活性炭による鉄・マンガン除去率

8. おわりに

以上述べてきたように、酒造用水中の成分は着色や味や香りの変化など、酒質に影響を及ぼし、また、酵母や麹の生育にとっても重要なファクターとなる。安定した品質を保つためには一定の成分の水を使用することが重要であるが、井戸水などのような地下水は年間で常に一定の水質を保っているわけではなく、大きく変動する。それ故一年に一回は原水の水質を確認し、各蔵の用途に適した処理方法を採用することが必要である。

文献

- 1) 第四回改正 国税庁所定分析法注解, p. 115 (財)日本醸造協会 (2006)
- 2) 野白: 日本の酒の歴史, p. 353, 378 (1976) 加藤辨三郎編
- 3) 佐藤: 日本の酒の歴史, p. 467 (1976) 加藤辨三郎編
- 4) 難波, 猿渡, 大町, 奥田, 若林, 醸協, 72, 749 (1977)
- 5) 佐藤, 蓼沼, 高橋, 小関, 安岡, 後藤: 醸協, 66, 1182 (1971)
- 6) 難波, 戸塚, 小阪: 醸協, 72, 901 (1977)
- 7) 難波, 戸塚, 長谷川, 小野: 醸協, 72, 905 (1977)
- 8) 山田正一: 醸造論文集 15, 32 (1960)
- 9) 森 太郎, 渡辺和夫: 第 10 回醸造学会講演, 醸工 36, 476 (1958)
- 10) 小武山 温之: 醸協, 58, 913 (1963)
- 11) 戸塚, 澄川, 荻野, 難波, 小武山: 醸協, 66, 495 (1971)
- 12) 戸塚, 難波: 醸協, 73, 789 (1978)
- 13) 増補改訂 清酒製造技術, p. 81 (財)日本醸造協会 (1998)

別表 水道法に基づく水質基準

番号	項目名	基準値
1	一般細菌	1mLの検水で形成される集落数が100以下であること。
2	大腸菌	検出されないこと。
3	カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して、0.01mg/L以下であること。
4	水銀及びその化合物	水銀の量に関して、0.0005mg/L以下であること。
5	セレン及びその化合物	セレンの量に関して、0.01mg/L以下であること。
6	鉛及びその化合物	鉛の量に関して、0.01mg/L以下であること。
7	ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して、0.01mg/L以下であること。
8	六価クロム化合物	六価クロムの量に関して、0.05mg/L以下であること。
9	シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して、0.01mg/L以下であること。
10	硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10mg/L以下であること。
11	フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して、0.8mg/L以下であること。
12	ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して、1.0mg/L以下であること。
13	四塩化炭素	0.002mg/L以下であること。
14	1,4-ジオキサン	0.05mg/L以下であること。
15	1,1-ジクロロエチレン	0.02mg/L以下であること。
16	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下であること。
17	ジクロロメタン	0.02mg/L以下であること。
18	テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下であること。
19	トリクロロエチレン	0.03mg/L以下であること。
20	ベンゼン	0.01mg/L以下であること。
21	塩素酸	0.6mg/L以下であること。
22	クロロ酢酸	0.02mg/L以下であること。
23	クロロホルム	0.06mg/L以下であること。
24	ジクロロ酢酸	0.04mg/L以下であること。
25	ジブロモクロロメタン	0.1mg/L以下であること。
26	臭素酸	0.01mg/L以下であること。
27	総トリハロメタン(22,24,28,29の総和)	0.1mg/L以下であること。
28	トリクロロ酢酸	0.2mg/L以下であること。
29	ブロモジクロロメタン	0.03mg/L以下であること。
30	ブロモホルム	0.09mg/L以下であること。
31	ホルムアルデヒド	0.08mg/L以下であること。
32	亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して、1.0mg/L以下であること。
33	アルミニウム及びその化合物	アルミニウムの量に関して、0.2mg/L以下であること。
34	鉄及びその化合物	鉄の量に関して、0.3mg/L以下であること。
35	銅及びその化合物	銅の量に関して、1.0mg/L以下であること。
36	ナトリウム及びその化合物	ナトリウムの量に関して、200mg/L以下であること。
37	マンガン及びその化合物	マンガンの量に関して、0.05mg/L以下であること。
38	塩化物イオン	200mg/L以下であること。
39	カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300mg/L以下であること。
40	蒸発残留物	500mg/L以下であること。
41	陰イオン界面活性剤	0.2mg/L以下であること。
42	ジェオスミン	0.00001mg/L以下であること。
43	2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下であること。
44	非イオン界面活性剤	0.02mg/L以下であること。
45	フェノール類	フェノールの量に換算して、0.005mg/L以下であること。
46	有機物等(TOC)	5mg/L以下であること。
47	pH値	5.8以上8.6以下であること。
48	味	異常でないこと。
49	臭気	異常でないこと。
50	色度	5度以下であること。
51	濁度	2度以下であること。