シリカゾルによる清酒の清澄化

佐藤 信・難波康之祐・大場 俊輝

(国税庁醸造試験所)

森 俊樹・小櫃正道・渡部淑胤・田崎桂子

(日産化学工業(株)中央研究所)

昭和57年2月16日受理

Finishing of Sake with Silica Sol

Makoto SATO, Yasunosuke NAMBA and Toshiteru OHBA

(National Research Institute of Brewing)

Toshiki MORI, Masamichi OBITSU, Yoshitane WATANABE and Keiko TASAKI

(Central Research Institute Nissan Chemical Industries Ltd.)

緒 言

清酒は火入れにより蛋白混濁を生ずるため、通常何らかの方法で清澄化が行われる。清澄化には酵素(プロテアーゼ)による方法、凝集剤いわゆるおり下げ剤を用いる方法等があり、それぞれの特徴によって使われている。おり下げ剤としてよく用いられている柿渋は、液中のタンニンコロイドが清酒中の混濁と凝集する性質を利用したものであり、その効果は他のタンニン剤と比較して非常に優れている¹⁾。しかし柿渋は原料不足、品質(力価)が一定しない、有効成分以外に不純物を多く含む不快臭がある等、問題も少なくない。

シリカゾルは無水ケイ酸の微小粒子(一般に直径数 μm ~数 $10\mu\text{m}$)が水中に分散したコロイド溶液である²⁾。現在市販されているシリカゾルのほとんどは水ガラスを原料にしイオン交換等でナトリウムを除去し、熟成、濃縮を経て製造されている。シリカゾルは全体としては液体であること、シリカが微粒子であり、表面が水和していることなどから種々な特性を示す。ゾル中のシリカ粒子は蛋白質等の高分子コロイドを吸着し凝集するという性質を持つ³⁾点で柿渋コロイドに類似した作用がある。

そこで、シリカゾルを利用した清酒の清澄化について検討を行ったので報告する。

実 験 方 法

1. 試 料

i) 清酒

醸造試験所試醸酒を用いた。第1表に分析値を示した。

ii) シリカゾル

スノーテックス(日産化学工業(株)製)を用いた。第2表に使用したシリカゾルの物性を示した。

iii) 柿渋

ボーメ5.6度(岩本亀太郎商店)のものをを用いた。

iv) ゼラチン

食用ゼラチン(宮城化学工業)を水で膨潤させた後加温して溶解し、1%水溶液を調製した。

第1表 試料清酒の一般分析値⁴⁾

	日本 酒度	アルコー ル %	酸度	アミノ 酸度	タービデ ィティ
A. 53BY(火入)	-1	18.9	2.6	2.8	118
B. 55BY(火入)	+2	15.8	1.7	1.9	31
C. 55BY(生)	+4	16.3	1.8	1.9	3

第2表 試料シリカゾルの物性

品 名	成分含有量 %			比重	pH	粒子 径 μm
	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃			
a. スノーテックス-30	30	0.3		1.21	9.9	13
b. NCS #30	30	0.2		1.21	8.8	13
c. スノーテックス-C	20	0.04	0.16	1.13	8.6	14

性状: 透明性微白色液体, 無味・無臭

v) 活性炭

ムサシノ粉末特製活性炭（武蔵野商事）を用いた。

vi) プロテアーゼ

クラリン S（日本醸造協会）を使用した。

2. おり下げ

清酒にシリカゾル（原液又は水で 10 倍に希釈したもの）を添加し、よく混合した後、ゼラチン溶液を添加してよく混合し静置する。活性炭を使用する場合はシリカゾルとゼラチンを添加後加えた。

3. 分析方法

i) タービディティ

国税庁所定分析法注解⁴⁾により測定した。

ii) ケイ素

清酒を前処理なしでそのまま原子吸光で分析した。本法は、予め灰化・アルカリ融解処理を行った場合とほぼ同じ結果を示した。

iii) 鉄

清酒 10 ml に 3N-塩酸 1 ml を加え、沸騰水中で 10 分間加熱し室温まで冷却した後、0.2% sodium bathophenanthroline sulfonate（発色剤）⁵⁾ 水溶液を 0.2 ml, 2% アスコルビン酸水溶液を 1 ml, 30% 酢酸ナトリウム水溶液を 1 ml の順に加え、20 ml に定容した後 OD₅₁₀⁵⁾ を測定する。同じ試料について発色剤溶液のみを省いて同様の処理を行い、これをブランクとする。標準液にはモル塩を 0.01N 塩酸に溶解したものを用い、試料と同じ手順で発色させた。

4. フロックスの沈降性

清酒 A 200 ml に各清澄剤を添加し攪拌した後、内径 18 mm のガラス管に入れ凝集及び沈降の状態を観察した。沈降したフロックスの体積は管底からの高さで測定し、容量%に換算した。また、7 日間静置後上澄液のタービディティを測定した。

5. 生酒の処理

i) 処理後火入

清酒 C（生酒）を 2 と同じ方法で処理し、翌日ガラス繊維濾紙（東洋濾紙 GB-100 R）で吸引濾過後 65°C で 10 分間火入れし、25°C で貯蔵した。又混濁性を予知するため同様に処理し、火入れた清酒にクラリン S を 20 ppm 添加し⁶⁾ 25°C で 4 日間静置後沈殿の有無を調べた。

ii) 同時火入れ

清酒 C にシリカゾルを添加し、65°C で 10 分間火入、冷却後ゼラチン溶液を添加した。翌日吸引濾過し、濾液のタービディティを測定⁴⁾ した。また、i) と同様にクラリン S を添加し混濁性を調べた。

第 3 表 スノーテックス-30 による清澄化

シリカゾル $\mu\text{l/l}$	ゼラチン ppm				
	0	5	10	20	40
100	×	66	×	×	×
200	×	33	42	53	×
300	×	26	15	23	38
400	×	×	18	16	20

第 4 表 スノーテックス-C による清澄化

シリカゾル $\mu\text{l/l}$	ゼラチン ppm				
	0	5	10	20	40
50	14	44	×	×	×
100	11	18	22	60	×
200	17	17	14	22	69
400	14	15	14	18	25
800	21	13	14	16	21

第 5 表 かき 渋

かき 渋 $\mu\text{l/l}$	ゼラチン ppm				
	0	5	10	20	40
50	14	22	81	×	×
100	15	16	19	135	×
200	19	19	21	22	×
400	25	21	23	26	34
800	23	27	25	24	25

第 1 図 シリカゾル、ゼラチンの添加量と清澄範囲

*: シリカゾルの添加量は SiO_2 量に換算した。

結果および考察

1. シリカゾル、ゼラチンの添加量と清澄効果

清酒 A 100 ml に対して、10 倍に希釈したシリカゾルまたは柿渋と、ゼラチンを割合を変えて添加し、1 日静置後の上澄みのタービディティを第 3～5 表に示した。表中のシリカゾル添加量は原液に換算してある。また、×印はおりが沈降しなかった部分である。同様の実験を繰り返しシリカゾルとゼラチンの添加量によって清澄化できる範囲を調べ第 1 図に示した。

柿渋とゼラチンによって清酒のおり下げを行う場合に両者の量的バランスが重要であり、ゼラチンの必要量は柿渋量に比例することが報告されているが^{7,8)}、シリカゾルを用いる場合にも同様の現象が起こる。ゼラチンはシリカ粒子に架橋的に吸着し、凝集を起こすと考えられ

第6表 シリカゾル処理酒の一般分析値

項 目	清酒A	清酒A' (活性炭処理)	清酒A'' (シリカ・活性炭処理)	清酒B	清酒B' (シリカ処理)
アルコール	18.9	18.9	19.0	15.8	15.8
日本酒度	-1	-1	-1	+2	+2
酸 度	2.60	2.50	2.50	1.70	1.75
アミノ酸度	2.80	2.85	2.60	1.90	1.90
pH	4.2	4.1	4.2	4.2	4.2
着色度 OD ₄₃₀ ₁₀	0.012	0.087	0.053		
タービディティ	182	188	14	31	1

A': A+活性炭 500ppm→ガラス繊維濾紙 GB100R 吸引濾過

A'': A+NCS #30 1.6ml/l, セラチン 800ppm→ "

活性炭 500 ppm

B': B+ST-C 0.4ml/l→濾紙5Cで自然濾過

第7表 官能テスト結果 (1)

対照酒: 清酒 A', おり下げ酒: 清酒 A''

パ ネ ル	正答数/解答数
イ	3/6
ロ	2/6
ハ	3/6
計	8/18

* 危険率 5% 有意 10/18

第8表 官能テスト結果 (2)

対照酒: 清酒 B, おり下げ酒: 清酒 B'

パ ネ ル	正答数/解答数
ニ	3/6
ホ	0/6
ヘ	2/6
ト	1/6
チ	1/6
リ	1/6
ス	2/6
ル	3/6
ヲ	4/6
計	17/54

* 危険率 5% 有意: 25/54

ている³⁾。シリカに対しセラチンが少なすぎる場合はフロックが成長せず、セラチンが過剰であるとシリカ粒子に対し保護コロイドとして働くため清澄化できないものと考えられる。

また、シリカ粒子の表面状態によって清澄効力が異なり、少量のアルミン酸で表面処理を行ってあるスノーテックス-C はスノーテックス-30 に比較して使用できる範囲が広く、また、タービディティも低くなった。NCS #30 の場合はスノーテックス-30 とほとんど同じ結果を示した。

2. シリカゾル処理による酒質の変化

i) 一般成分

シミカゾル処理前後の清酒の一般分析を行い比較した。シリカゾル処理酒はタービディティが下がった以外には成分的な変化は見られなかった。

ii) 官能テスト

第9表 おり下げ酒中の Si・Fe の定量

添 加 量	タービディティ	Si ppm	Fe ppm
シリカゾル $\mu\text{l/l}$	セラチン ppm		
—	—	118	12
ST-30 800	5	27	0.120
"	10	12	13
"	20	19	12
"	40	26	12
"	80	40	12
ST-C 400	5	8	12
"	10	9.5	12
"	20	8	11
"	40	9.5	12
"	80	×	13
ST-C 100	0	12	13
200	0	11.5	13
400	0	12	13
800	0	20	15

第10表 活性炭の併用効果

シリカゾル	添 加 量 $\mu\text{l/l}$	セラチン ppm	タービディティ	活性炭 1,000ppm
スノーテックス-30	800	5	×	×
"	800	10	12	7
"	800	20	19	8
"	800	40	26	23
"	800	80	31	22
スノーテックス-C	400	5	8	4.5
"	400	10	9.5	4
"	400	20	8	7.5
"	400	40	9.5	6.5
"	400	80	×	×

i) の A' と A'' および B と B' について3点比較法による官能テストを行った。いずれも5%の危険率での有意差がなく、シリカゾル処理によって味、香り等の変化は起こらないことが確認された。

iii) ケイ素, 鉄

清酒 A をおり下げし、翌日ガラス繊維濾紙 (東洋濾紙 GB-100 R) で吸引濾過し、試料とした。

処理酒中のケイ素や鉄は未処理のものとほとんど差がなくシリカゾルからの溶出はなかった。ただし、セラチンとシリカの添加量バランスが悪く、清澄化できない場合にはケイ素の残留が認められた。

3. 使用条件と清澄効果

i) 活性炭の併用

おり下げと活性炭処理はしばしば同時に行われる。そこで、シリカゾルによるおり下げの際に活性炭を併用しその効果を調べた。

清酒 A を実験方法 2 に従ってシリカゾル、セラチン、活性炭を順に添加し処理した。翌日ガラス繊維濾紙で濾過しタービディティを測定した結果が第10表である。

活性炭の使用によって全体にタービディティが下がり着色度も低下した。(第6表 A, A' 参照)ただし、シリカ

第11表 添加順序と清澄効果

シリカゾル	セラチン	活性炭	タービディティ		
			シリカゾル →セラチン	セラチン→ シリカゾル	
μl/l	ppm	ppm			
NCS #30	800	10	500	14.5	70
〃		20	500	13.5	45
〃		40	500	29	55
〃		80	500	28	76
スノーテックス-C 400	5	0		8	8.5
〃	10	0		9.5	9
〃	20	0		8	13
〃	40	0		9.5	19
〃	80	0		×	×

第12表 フロックの沈降性と量

おり下げ剤	添加量	フロ ック 沈降 時間	沈殿量 vol%		7日後上 澄タービ ディティ
			1日後	7日後	
スノーテックス-30	400 μl/l	6時間	1.0	0.9	45
ゼラチン	20 ppm	6時間	1.0	0.9	11
スノーテックス-C	400 μl/l	6時間	0.9	0.9	18
スノーテックス-C	400 μl/l	6時間	0.9	0.9	18
ゼラチン	20 ppm	6時間	0.9	0.9	18
柿渋	400 μl	1日	1.7	1.4	25
ゼラチン	400 μl/l	1日	1.9	1.7	23
クラリンS	25 ppm	5日	—	0.6	17

第13表 生酒処理の効果

シリカゾル	μl/l	セラチン ppm	i) 処理後火入		ii) 同時火入	
			クラ リン Sに よる沈 殿	1ヶ月 後ター ビディ ティ	汚濁後 タービ ディティ	クラ リン Sに よる沈 殿
—	—	—	有	69	19	有
スノーテックス-30	1,600	10	有	65	17.5	有
"	"	20	有	55	13	有
"	"	40	有	55	13	有
"	"	80	有	61		
スノーテックス-C	1,600	10	有	63		
"	"	20	有	70	2	無
"	"	40	有	60	2.5	無

ゾルとセラチンの添加割合は活性炭を併用しても変化しなかった。

ii) 添加順序

清酒Aを用いシリカゾルとセラチンの添加順序を逆にした時のタービディティを測定した。

NCS #30 やスノーテックス-30 の場合はセラチンを先に添加すると清澄効果が失われる。この汚液を原子吸光分析を行ったがケイ素の残存はなかった。従って混濁物質のみが取り残されたと考えられる。これらのシリカゾルはセラチンを併用しなければおり下げができなかった。蛋白混濁物質はセラチンとシリカ粒子が凝集する際に包括的に取込まれるのではないかと考えていたが、逆にすると効果が失われることから、予めシリカ粒子に吸着された後セラチンと凝集すると考えた方が適当であろう。

スノーテックス-C を用いた場合は添加順序を逆にしてもかなりの清澄効果を示した。このゾルの方が蛋白混

濁物質との作用が強いものと推定される。しかし、セラチン添加量が多くなるに従い、セラチンを先に添加した時の清澄効果が小さくなる。

4. フロックの沈降速度と量

清酒Aを各種おり下げ剤を用いており下げし、フロックがほぼ沈降する時間、フロックの量、清澄度を比較した結果を第12表に示す。

シリカゾルでおり下げを行った場合フロックが出来始めるのは柿渋とはほぼ同時であるが、フロックの沈降が速く、また沈降したフロックの量が少ない。この理由としては、シリカ粒子の比重がかなり大きい(約2.2)ことが関与しているのではないかと推定している。クラリンSを用いた場合フロックの量は少なくなるが、清澄化に日数を要した。

5. 生酒処理による混濁予防効果

実験方法5 i) およびに ii) 従って生酒の処理を行い、蛋白混濁予防効果を調べた。

生酒に予めシリカゾル処理(i)を行っても火入混濁を予防することはできなかったが、生酒にスノーテックス-Cを入れた状態で火入し処理した場合(ii)には混濁が防止された。混濁母物質は熱変性した後でなければシリカゾルの作用を受けないものと考えられた。

以上をまとめるとシリカゾルをおり下げ剤として使用するとかなり効果があることが確認された。中でもシリカ粒子表面にアルミン酸処理を施したシリカゾルは効果が高く単独でもおり下げができる。他のシリカゾルもセラチンを併用すれば使用可能であった。

シリカゾルのおり下げ剤としての性質は柿渋と非常によく似ており、セラチンとの添加量バランスが重要である。使用量を誤ると清澄化できず、シリカ粒子が酒中に残存する可能性もあるので注意しなければならない。この点はアルギン酸、プロテアーゼ等に比べ欠点となるが、清澄速度やフロックの量の点では他より優れている。また柿渋と比べて不純物や不快臭のない点、品質の安定性等が大きな利点であろう。

シリカゾルで適正におり下げした酒は、未処理酒と比較し一般成分、官能テスト共に有意差はなく、ケイ素や鉄の溶出もなかった。シリカゾルで処理を行っても酒質を損うことはない。

火入前の酒に対しては他のおり下げ剤と同様効果を示さず、混濁白物質が熱変性を受けることがシリカゾルと作用する必須条件である。

なお、シリカゾルは国税庁長官の告示物品にはなっていないので、現在のところ清酒の清澄化に用いることはできない。

要 旨

1. シリカゾルは、その蛋白質と凝集してフロックを形成する性質を利用して清酒のおり下げ剤として使用できる。柿渋と比較して非常に速く清澄化でき、フロックの量も少なかった。
2. シリカゾルとゼラチンの添加量バランスが悪いと清澄化できない。
3. 粒子表面にアルミン酸処理を施したシリカゾルは、未処理のゾルに比べ清澄度、使用範囲ともに優れていた。
4. おり下げ前後の清酒は一般成分、ケイ素、鉄とも

に変化がなく、官能検査によっても有意差はなかった。

5. 同様に生酒を処理したが、白ボケ防止効果はなかった。

参 考 文 献

- 1) 中林：食工誌 15 502~506 (1968)
- 2) 永井編：新しい工業材料の科学シリカとアルミナ，金原出版，56~110 (1967)
- 3) R.K. ILER: The Chemistry of Silica; A Wiley-Interscience Publication, 391~393 (1979)
- 4) 国税庁所定分析法注解
- 5) 難波，大場：醸協 76 553~556 (1981)
- 6) 蛋白混濁研究会編：清酒の白ボケについて，139 (1962)
- 7) 布川，目名：醸協 66(11) 1077 (1971)
- 8) 布川，目名：醸協 67(3) 258 (1972)