脱気水製造装置を用いた清酒の品質保持

山下正純*・木崎康造・伊田尚史*・本田克久*

荒巻 功・小林信也・岡崎直人

<国税庁醸造研究所・*(株)三浦研究所>

平成 7 年 7 月 28 日受理

Quality Preservation of Sake by Removal of Oxygen with a Deaeration Unit

Masazumi YAMASHITA*, Yasuzo KIZAKI, Hisashi IDA*, Katsuhisa HONDA*

Isao ARAMAKI, Shin-ya KOBAYASHI and Naoto OKAZAKI

(National Research Institute of Brewing, 3-7-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739, Japan, *Miura Research Co., Ltd., 7, Horie-cho, Matsuyama-shi, Ehime 799-26, Japan)

Quality preservation of sake by removing oxygen in mixing water or sake itself with a deaeration unit was studied. When deaerated water was used at bottling as mixing water, the maturity of sake was maintained younger and the quality was better than that of the control (non-deaerated water was used) after the storage of 30 days. When sake itself was deaerated, the formation of 3-deoxyglucoson (3-DG) and the coloration were repressed and the quality was better than that of the control (non-deaerated). Dissolved oxygen in deaerated sake was maintained at low level (about 1 ppm), nevertheless that of non-deaerated sake was high and the oxygen was consumed during the storage. Consequently, it was considered that the chemical reaction concerning the consumption of oxygen was repressed in deaerated sake and the quality was preserved.

Key words : 脱気・品質保持・着色度・酸素

緒 言

市販清酒の品質劣化の要因として、保管温度、光線、酸素含有量、金属成分などが挙げられているが、出荷後の清酒は製造者の手を離れるため、流通段階での品質管理には各酒造メーカーとも苦心しているのが現状である。特に、低アルコール酒、生酒などは変化しやすいため、低温流通させるなどして細心の注意を払っている。劣化の要因の一つと言われる酸素に対しては、従来から、貯蔵中のタンクが端桶とならないように注意したり、また、ビン詰時もビンのヘッドスペースを極力なくすことが、品質保持の点で望ましいとされている。清酒醸造における対酸素劣化防止への取り組みや意欲にもかかわらず、清酒からの脱酸素技術に関しては、従来からの脱気法である加熱脱気や真空容器脱気では酒質の変化が避けられないためか、ほとんど行われていないのが現状である。

最近の膜技術の進歩は、気体分離膜による液体中の脱ガスを可能とし、数多くの膜式脱気装置が開発されてい

る。膜式脱気装置によれば気体分離膜を介しての常温での脱ガスが可能¹⁾であり、清酒などに応用すれば、成分的な酒質は変化させずに、清酒中の脱酸素処理が可能となる。そこで、既に市販されている脱気水製造装置を用い、市販清酒の出荷後の劣化防止を目的に脱気水を割水として使用した場合の品質への効果、また、蔵内貯蔵中の品質劣化防止を目的として清酒そのものを脱気した場合の効果等について検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 脱気装置と脱気メカニズム

脱気水製装置は、三浦工業製 FDO-400 型(標準処理水量 400 l/hr)を使用した。脱気の原理は、Fig.1 のように、中空糸状の膜内に液体を通し外部を真空にすることにより、膜の内外に分圧差をつくり、それを駆動力として液体中の酸素、窒素等の気体を選択的に除去するのである²⁾。水道水を処理した場合の脱気水の物理化学的性質を Table 1 に示す。

Fig. 1 Deaerating mechanism by Gas separation film.

Table 1 Properties of deaerated water.

Component	Non-deaerated water	Deaerated water
O ₂ (ppm)	8.15	0.05
N ₂ (ppm)	16.45	0.92
Cl (ppm)	0.3	0.0
Electric conductivity (μS/cm)	136	136
pH	7.33	7.49

2. 試料清酒

試料は、精米歩合 70% の白米を用いて製造したアルコール分約 20% のアルコール添加酒で、平成 2 酒造年度製造（麴米五百万石、掛米日本晴）の火入れ貯蔵酒（以下古酒という）と平成 3 酒造年度製造（麴米五百万石、掛米新潟早生）で上槽後 50 日以内の生酒（以下新酒という）を用いた。

3. 脱気水の割水貯蔵試験

清酒出荷後の流通段階での品質保持効果を目的として、脱気水を割水とした試験を行った。古酒は、アルコ

ール分が 15% となるように通常水（国税庁醸造研究所仕込水・滝野川）及びその脱気水を試料に加えて、720 ml ビンに詰めて密封し 40℃ で 0~30 日間貯蔵した。

4. 清酒脱気貯蔵試験

清酒は製成後、火入れを行い貯蔵される。この貯蔵期間において、清酒中の溶存酸素が少なれば品質が良好に保持できると期待される。そこで、新酒そのものを脱気後、720 ml ビンに詰めて火入れを行った。火入れは、62℃、15 分を行い密封し水で室温まで冷却後、貯蔵した。

また、最近では生酒の消費が増加していることから、生酒の出荷における品質保持効果を想定し、新酒を脱気後火入れしないものも貯蔵した。

5. 分析方法

一般分析は酸度、アミノ酸度、着色度、紫外外部吸収を国税庁所定分析法注解³⁾により、溶存酸素濃度は、東亜電波製溶存酸素計 DO-11 P 形（ガルバニ電池式隔膜電極法）により測定した。3-デオキシグルコソシ（3-D-G）は岩野他⁴⁾の方法に従った。日光着色は中村他⁵⁾の方法によった。

6. 官能試験方法

貯蔵 29 日目または 30 日目に、あらかじめ 0、10、20 日間、40℃ で貯蔵後低温庫（2℃）に保存した試料と 29 日目または 30 日貯蔵後の試料を、常温にもどした後きき酒した。評価方法は、脱気処理酒と対照酒をペアとし、各組毎に品質の良いと思う方及び熟度が若く保たれている方をチェックしてもらいとともに個別の酒について 3 点法（1：優、2：良、3：可）の総合評価を行った。

実験結果及び考察

1. 脱気水の割水試験

Table 2 に古酒へ通常水及び脱気水を割水し貯蔵した

Table 2 Storage test of sake made of the deaerated water as mixing water.

Storage period (day)	0		9		20		29	
Sample	A	B	A	B	A	B	A	B
Amino acidity (ml)	1.75	1.75	1.70	1.70	1.65	1.65	1.65	1.65
OD at 430 nm	0.008	0.007	0.009	0.009	0.012	0.012	0.015	0.016
OD at 280 nm	3.88	3.93	3.98	3.99	3.93	3.90	4.09	3.95
Total quality	1.9	1.9	2.4	1.9	2.4	2.2	2.6	2.1
Quality point	5	6	3	7	6	5	3	8
Freshness point	5	6	2	8	4	7	1	(**)8

Sample A and B are the control sake made of non-deaerated water, and the sake made of deaerated water, respectively. Non-diluted sake (*Genshu*, alcohol content 20%) was diluted with mixing water to alcohol content 15%, bottled, and stored for 0–29 days at 40℃. Sensory test was done by 11 persons as panelists, and scores obtained were shown as below. Total quality was evaluated by a 3 point method, 1 (very good); 2 (good); and 3 (normal). Quality and freshness were evaluated by preferential tests, and the numbers of panelers who preferred A or B were shown. Statistical analysis was done using *t*-test (for total quality, Welch method), or χ^2 method (for quality and freshness points), and significant level was shown by ** (1%) and * (5%).

Table 3 Storage test of deaerated and pasteurized sake.

Storage period (day)	0		9		20		29	
Sample	A	B	A	B	A	B	A	B
Acidity (mL)	1.52	1.50	1.51	1.48	1.51	1.50	1.51	1.46
Amino acidity (mL)	1.42	1.46	1.42	1.45	1.42	1.45	1.40	1.40
OD at 430 nm	0.025	0.021	0.033	0.029	0.040	0.029	0.042	0.031
OD at 280 nm	6.68	6.22	6.54	6.50	6.74	6.40	6.92	6.54
3-DG ^{a)} (mM/L)	0.32	0.35	0.34	0.34	0.38	0.37	0.42	0.43
Sunshine coloring ^{b)}	0.062	0.059	0.061	0.063	0.054	0.063	0.062	0.066
Total quality	1.8	1.6	1.8	1.9	2.1	1.8	2.2	1.9
Quality point	5	10	9	7	6	10	7	9
Freshness point	8	8	9	7	7	9	4	(*)12

Sample A is control (non-deaerated sake), and sample B is deaerated sake. Freshly brewed sake (*namashu*) was deaerated before pasteurization. Both samples were pasteurized at 60°C for 15min., and stored for 0-30 day at 40°C. Sensory tests were done by the same method as in Table 2 (16 persons as panelers).

a) 3-Deoxyglucoson was determined by the method of IWANO *et al.*⁴⁾.

b) Shown as the increase in optical density at 430 nm after exposing to sunshine for 3 hours.

時の結果を示した。貯蔵の全期間において両者の間にアミノ酸度、着色度、紫外外部吸収の値に差は認められなかった。官能試験では、貯蔵期間が長くなるに従い、脱気水を使用した清酒は通常水使用に比べ、評価が良く、熟度が若く保てる傾向を示した。

清酒や通常水中の溶存酸素は温度により異なるが 8~10 ppm であり、一方、脱気した水は 0.2~0.5 ppm であった。アルコール分 20% の清酒を 15% に脱気水で割した場合の溶存酸素は、計算上約 24% 減少し 6.1~7.6 ppm と推定される。

2. 清酒そのものの脱気試験

新酒を脱気後火入れ貯蔵したものは、対照の未脱気火入れ貯蔵酒に比べ、酸度、アミノ酸度、紫外外部吸収、日光着色などの値に差が見られなかったが、着色度の増加が顕著に抑制された (Table 3)。官能試験では、貯蔵 20 日目以降、すべて脱気酒の方が評価が良く、熟度も若く保てる傾向にあった。

また、脱気後無火入れのものについても火入れ酒と同様に、対照の新酒の未脱気生酒と比べ着色度の増加が抑制されたほか、3-D-G が低く抑えられる傾向が見られた (Table 4)。官能試験では、貯蔵期間が長くなると脱気した方の品質が良い傾向にあった。

脱気による香気成分の変化は、40°C で 30 日間貯蔵後の新酒の脱気または未脱気火入れ清酒を菅間他⁶⁾の方法によってガスクロマトグラフィーによって比較したが、ピークのパターンには大きな差は見られなかった。

清酒の着色と溶存酸素の関係については、竹田・塚原⁷⁾が窒素置換による酸素除去で紫外線着色が減少すると報告しているが、今回の試験では日光着色は防止できなかった。また、川又・島田⁸⁾は、新酒の生の加温貯蔵試験において、空気との接触が多いほど着色度が大きくなると報告しているが、その結果と一致しており、脱気による酸素除去試験によって着色の一因が酸素によることが確認された。これらのことから、新酒を脱気後火入

Table 4 Storage test of deaerated sake without pasteurization.

Storage period(day)	0		9		20		30	
Sample	A	B	A	B	A	B	A	B
Acidity (mL)	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.48	1.50	1.47
Amino acidity (mL)	1.50	1.52	1.45	1.52	1.47	1.50	1.45	1.51
OD at 430 nm	0.025	0.023	0.031	0.025	0.036	0.029	0.043	0.031
OD at 280 nm	6.26	6.16	7.14	6.76	6.74	6.66	7.04	6.54
3-DG (mM/L)	0.29	0.28	0.33	0.33	0.38	0.34	0.41	0.36
Sunshine coloring	0.062	0.064	0.062	0.064	0.058	0.065	0.080	0.068
Total quality	1.7	1.9	2.1	1.9	2.7	(**) 1.9	2.2	2.1
Quality point	12	5	6	11	3	(**)13	5	12
Freshness point	11	6	8	9	5	12	3	(**)13

Methods are the same as in Table 3 except for the pasteurization.

Fig. 2 Changes in the dissolved oxygen in sake during storage.

Dissolved oxygen in sake, which was described in Table 3 and 4, was measured with a dissolved oxygen meter.

れし、さらに酸素との接触を断って貯蔵することによって、着色の防止と品質の保持が図られることが明らかとなった。また、生酒をビン詰出荷する場合にも同様の品質の保持が期待できる。

3. 溶存酸素の変化

新酒を脱気し貯蔵した場合の溶存酸素濃度を、Fig. 2に示した。脱気した場合、初期の溶存酸素濃度は1 ppm程度で火入れの有無に関わらず貯蔵30日まで保たれていた。一方、未脱気の場合は、貯蔵前が未火入れ酒で7.8 ppm、火入れ酒で5 ppmと火入れにより溶存酸素が減少するし、30日後にはそれぞれ3.7と1.7 ppmとなりどちらも貯蔵中に徐々に溶存酸素が減少した。

脱気した清酒においては酸素消費に関わる反応が押さえられているものと推定された。

また、未脱気清酒の生酒では、火入れした場合に比べて、初期10日の貯蔵中に急激な酸素の消費が見られ、川又・島田²⁾の生の新酒での酸素消費量は多いという報告が確認されたが、10日目以降は、火入れした方が酸素減少量が多かった。この間の着色度の増加には、火入れ及び未火入れて大きな差がなく、酸素減少量と着色量は比例しなかった。岩野他⁹⁾は、酸素の関与する着色が50%程度であると推定しているが、酸素と着色の関係については、今後詳細に検討する必要がある。

4. 日光臭について

日光着色については、脱気及び未脱気の間には差が見られなかったが、その際、脱気酒には日光臭が感じられた。そこで、新酒の脱気酒と未脱気酒の無火入れ酒を透明瓶、緑瓶及び茶瓶の3種の瓶に入れ、日光下に数日間置き日光臭の発現を比較した (Table 5)。

透明瓶では、脱気及び未脱気とも日光臭が生成するが、脱気清酒の方がより早くしかも強く生成することが認められた。日光臭は緑瓶により生成が減少し、茶瓶で完全に防止される。生酒を透明ビンで出荷する場合、脱

Table 5 Sensory test of sunshine smell.

Kinds of bottle	Sake	Exposure period (day)					
		0	1	2	4	6	8
Clear	A	0.0	0.7	1.0	—	2.6	—
	B	0.0	3.6	4.7	—	5.0	—
Green	A	0.0	0.0	0.0	0.0	—	0.0
	B	0.0	0.0	0.7	1.0	—	2.0
Brown	A	0.0	0.0	0.0	0.0	—	0.0
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	—	0.0

Sample A is control (non-deaerated) and sample B is deaerated sake. The A and B were bottled without pasteurization and exposed to the sunshine. The sunshine smell was evaluated by a 6 point method; 0 (non); 1 (very weak); 2 (weak); 3 (moderate); 4 (strong); 5 (very strong), with 3 persons.

気清酒では未脱気清酒以上に日光を当てないようにすることが必要と考えられた。

要 約

(1) 脱気水を割水として使用した場合、成分的な差は見られなかったが、官能試験では、対照 (通常水の割水) に比べ評価が良く、熟度も若く保てる傾向にあった。

(2) 新酒を脱気した場合、火入れの有無にかかわらず着色度の増加が抑制された。官能試験では、対照 (未脱気) に比べ品質が良い傾向にあった。火入れをしない場合は、3-D-Gの増加も低く抑えられる傾向にあった。

(3) 新酒を脱気した場合、清酒中の溶存酸素濃度は、1 ppm程度に低く保たれ、一方、未脱気の場合は貯蔵中に徐々に溶存酸素が減少し酸素が消費された。脱気清酒では酸素消費に関わる反応が抑制されているものと推定された。

文 献

- 1) 越智康夫, 本田克久, 山下正純: 化学工学, 55, 678 (1991)
- 2) 山下正純, 本田克久: 化学装置, (5) 86, (1992)
- 3) 注解編集委員会: 第3回改正国税庁所定分析法注解, (財) 日本醸造協会 (1981)
- 4) 岩野君夫, 来間健次, 衣山陽三, 中村伝一, 河地元彦: 醸協, 65 (1), 59-62 (1970)
- 5) 佐藤 信, 中村欽一, 蓼沼 誠, 茂木宏治: 醸協, 65 (5), 433-438 (1970)
- 6) 菅間誠之助, 西谷尚道, 河内邦英: 醸協, 70(10), 739-742 (1975)
- 7) 竹田正久, 塚原寅次: 醸協, 58 (2), 174-181 (1963)
- 8) 川又 尚, 島田四郎: 醸協, 61 (8), 721-725 (1966)
- 9) 岩野君夫, 衣山陽三, 竹中昭二, 大町得蔵, 河地元彦: 醸協, 66 (7), 695-698 (1971)

醸 協 (1996)