

コロidalシリカによる醸造食品の清澄化

細川信男・加藤 熙

我が国におけるシリカゲル（二酸化ケイ素）の食品への利用は濾過助剤として昭和58年8月27日に食品添加物として指定されている¹⁾。欧米では数十年前からビールの濾過助剤として、また固結防止剤としての用途が各国で認められ、アメリカでは粉チーズ、乾燥たまごに1%、食塩に2%までの使用が認められているが、我が国では固結防止剤としての使用は許可されていない。

清酒、醤油、食酢などの醸造食品では濁りの原因となる高分子たん白が火入れなどの操作によって生ずるため、古くから酵素^{2),3)}、柿しぶ⁴⁾、吸着剤⁵⁾などの利用によって清澄化が行われてきた。

一方、シリカゲルを清澄化剤として利用した研究報告⁶⁾によれば、清澄効果に優れ、食品成分の分解・変性に関与せず、吸着もされないことが確認されている。

また、シリカゾルによる清酒⁷⁾、醤油の清澄化⁸⁾についての報告があり、清酒では柿しぶより速く清澄化し、醤油では火入堊の凝集・沈降が促進され清澄な醤油が得られ、一般成分、ケイ素などの成分は清酒、醤油とも変化がなかったとされている。

著者らはコロidalシリカ（バイキゾル30、ドイツ・バイエル社製）を用いて清酒、食酢、白醤油、醤油について清澄化試験を行い、フロックの生成と沈降、色調、可視・紫外外部吸収、濁度、堊の重量などの分析値から、清澄化度を検討した。

実 験 方 法

1. 試料

- (1) 清酒：本醸造，活性炭処理（300mg/ℓ）
- (2) 食酢：アルコール酢，柿酢
- (3) 白醤油：生引白醤油
- (4) 濃口醤油：生揚げ醤油を火入れ処理
- (5) 溜醤油：10水生引溜を火入れ処理
- (6) 調合醤油：生揚げ醤油46%，5分溜24%，アルコール3.5%，水26.5%の割合で調合後，火入れ処理したものを用いた。

火入れ処理は10ℓステンレスバットに6ℓの醤油を入れ、沸騰水中につけて、攪拌しながら加熱し、85℃達温後常温で冷却した。

(7) コロイダルシリカ：バイキゾル30（ドイツ・バイエル社製）。第1表にコロイダルシリカの性質を示した。

第1表 コロイダルシリカの一般性質

外 観	乳白光色を呈する二酸化ケイ素のコロイド分散水溶液
二酸化ケイ素含有量	30%
pH	約9
密 度	1.20 g/cm ³
希 釈 性	水で自由に希釈可

(8) ゼラチン：粒状タイプの食用ゼラチンを用い、溶解はゼラチン1部を9部の水に加え、1時間膨潤させた後、80℃に加温して溶解後、水を加えて1.0%水溶液を調製した。

(9) 活性炭：白鷺RM（武田薬品工業株式会社製）

(10) 珪藻土：スノーライト（毛利フィルター工業株式会社製）

2. 堇下げ 清酒を除いた試験用試料1ℓを2ℓのビーカーに採り、コロイダルシリカの10倍希釈液を第2表に従って所定量を添加、攪拌後、ゼラチン水溶液を所定量添加、攪拌後、1ℓのメスシリンダー（ガラス製）に移して24時間静置して、堇の生成状況を観察した。上溶液は珪藻土で濾過した後、分析用の試料に供し、下部液については堇の沈殿量の測定に供した。

第2表 コロイダルシリカ及びゼラチンの添加量

コロイダルシリカ		ゼラチン	
原液	10倍希釈水溶液	粒状	1%水溶液
① 0.25ml	2.5ml	0.025g	2.5ml
② 0.50	5.0	0.050	5.0
③ 0.75	7.5	0.075	7.5
④ 1.00	10.0	0.100	10.0

清酒については活性炭の沈降効果を試験するため、清酒に対して、あらかじめ活性炭を300mg/ℓ添

加して、1時間放置後、上記試験用試料と同様な処理を行い、分析用試料とした。

3. 分析方法

3.1 コロidalシリカの添加量と清澄効果 肉眼判定によって経時的に観察した。

3.2 色調 スガ試験機直読測色色差計CDE-SCH-4型により、10mmガラスセルを用いて、第3表に示したとおりに調製して、透過光の測色を行い、接続コンピュータでY%, x, y値を算出した。

第3表 色調，可視部及び紫外部吸収スペクトルの測定に供した各試料の希釈率

試料	色調	可視部	紫外部
清酒 (活性炭処理)	原液	原液	25倍
アルコール酢	原液	原液	10倍
柿酢	原液	原液	25倍
白醤油	原液	原液	100倍
濃口醤油 (火入れ)	25倍	25倍	500倍
溜醤油 (火入れ)	25倍	25倍	500倍
調合醤油 (火入れ)	25倍	25倍	500倍

3.3 可視部・紫外部吸収値 日本分光製自記分光光度計Ubest-50型により、10mm石英セルを用いて、第3表に示したとおりに調製して、吸収スペクトルをとり、可視部は420, 550nm, 紫外部は265nm付近の極大吸収値を測定した。

3.4 濁度 清酒，アルコール酢，柿酢，白醤油は原液そのものを，村山電機G-41-DC型ガルバノメーターを用いて測定した⁹⁾。

濃口醤油，溜醤油，調合醤油は，久保田製KR-20000T高速冷却遠心機により，試料10mlを15,000r.p.m., 10min遠心分離し，沈殿を20%食塩水で2回同様な処理を行い，20%食塩水10mlに懸濁して540nmにおける吸光度を測定して濁度とした。

3.5 歪の沈殿重量 24時間静置後のシリンダー内下部に沈降した歪は，上澄液を採取した残液を500ml遠沈管に移し，久保田製KR-20000T高速冷却遠心機により，7,000r.p.m., 10min遠心分離し，上澄液を除去して秤量した。

3.6 官能試験 パネル6人により無添加区を対照とした2点比較法によって味と香りについて官能試験を行い，対照区に比べて，非常に良い，良い，やや良い，変らない，やや悪い，悪い，非常に悪いの7段階で比較した。

実験結果及び考察

1. 清酒 コロイダルシリカとゼラチンを第2表に従って添加し、清酒の清澄化試験を行った。色調を第4表、濁度、可視部・紫外部吸収値、沈殿重量を第5表に示した。

コロイダルシリカ添加による清澄効果を肉眼観察した結果、無添加区はフロックが生成されないために活性炭の沈降が遅く、24時間後も全体に黒く濁っていた。コロイダルシリカ添加区はいずれの区も、2～3時間経過後にはフロックの生成が観察され、24時間経過後は上澄液に黒色の濁りがなくなり、活性炭はほとんど沈降した。

色調においてY%（明るさ）はコロイダルシリカの添加量を多くするに従って数値が上昇したが、x（赤み）、y（青み）にはほとんど差がなかった。

濁度はコロイダルシリカ処理をすることによって低下し、照りが良くなった。無添加区と0.025%添加区では清澄効果に差が認められたが、添加量を0.025%より増加しても清澄効果はあまり上昇しなかった。

可視部・紫外部吸収値はコロイダルシリカを0.025%添加することによって吸収値が僅かに低下したが、0.025%以上の添加をしても効果が上がらなかった。

沈殿重量は0.025%添加区が無添加に比べ、極端に増加したが、添加量を0.025%より多くしても沈殿量はあまり変化しなかった。

また、官能試験の結果は味、香りとも無添加区と添加区の間に差が認められなかった。

以上の結果から、清酒についてはコロイダルシリカの0.025～0.050%添加によって、香味をそこなうことなく、混濁物、活性炭などの除去に有効と考えた。

第4表 清酒に対するコロイダルシリカの添加効果（その1）

添加量	Y%	x	y
0.100%	80.40	.3104	.3224
0.075%	79.44	.3099	.3219
0.050%	79.43	.3095	.3214
0.025%	78.97	.3096	.3214
無添加	76.00	.3099	.3217

2. 食酢 色調を第6表、濁度、可視部・紫外部吸収値、沈殿重量を第7表に示した。

コロイダルシリカ添加による清澄効果をアルコール酢と柿酢について肉眼観察した結果、アルコール

コロイダルシリカによる醸造食品の清澄化

第5表 清酒に対するコロイダルシリカの添加効果（その2）

添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部	沈殿重量 (g)
		550nm	420nm	265nm	
0.100	7.0	0.008	0.046	0.558	4.76
0.075	7.0	0.010	0.050	0.562	4.68
0.050	7.5	0.008	0.050	0.560	4.55
0.025	10.0	0.006	0.050	0.558	4.33
無添加	63.5	0.022	0.060	0.570	0.68

酢はコロイダルシリカ添加量を増加しても清澄効果が悪く、24時間経過後も白濁が残存した。また、フロックの沈降は0.025%添加区で少なかったが、0.050%以上の添加区では促進され清澄効果が認められた。

一方、柿酢は0.025%添加でもフロックの沈降が促進され、添加量の多い区とほとんど差がなかった。

色調について、Y%はアルコール酢、柿酢ともコロイダルシリカの添加量を増加するに従って清酒の場合と同様に上昇した。x, y値は、アルコール酢の場合、添加量を増加してもほとんど測定値に差を生じなかったが、柿酢は添加量を多くするに従って僅かずつ低下した。柿酢については赤、青系の色素物質がフロックと共に除去されたためと考えられる。

濁度はコロイダルシリカで処理することによって、アルコール酢、柿酢とも低下し、照りが良くなった。柿酢は清酒と同様に0.025%添加で清澄効果が充分であったが、アルコール酢では0.050%の添加が必要であると考えた。

可視部・紫外部吸収値はアルコール酢の場合添加量を増加させても僅かしか低下しなかった。柿酢は0.025%添加によって数値が大きく低下したが、それ以上の添加では効果の上昇は見られなかった。

沈殿重量はアルコール酢、柿酢とも添加量を増加するに従って多くなった。また、官能試験の結果は香り、味とも無添加区と添加区に差が認められなかった。

以上の結果から、アルコール酢はコロイダルシリカを0.050%、柿酢は0.025%添加すれば、清澄化に有効であることがわかった。

3. 白醬油 色調を第8表、濁度、可視部・紫外部吸収値、沈殿重量を第9表に示した。

コロイダルシリカ添加による清澄効果を肉眼観察した結果、無添加区の白濁は24時間後も変らなかったが、添加区はコロイダルシリカの添加量の増加とともに、上澄液の白濁が減少した。0.025%添加区は2時間後にフロックを生成したが、フロックは沈降せず24時間後も浮遊していた。0.050~0.075%添加区は2時間後からフロックの沈降が観察され、24時間後には浮遊フロックも減少した。0.10%添加区

第6表 食酢に対するコロイダルシリカの添加効果(その1)

添加量		Y%	x	y
アル コー ル 酢	0.100%	78.57	.3075	.3187
	0.075%	73.41	.3061	.3172
	0.050%	79.71	.3087	.3198
	0.025%	76.30	.3068	.3179
	無添加	74.26	.3070	.3178
柿 酢	0.100%	78.24	.3152	.3281
	0.075%	77.78	.3157	.3289
	0.050%	77.36	.3168	.3300
	0.025%	76.90	.3184	.3318
	無添加	71.70	.3285	.3419
	製品	72.09	.3263	.3412

第7表 食酢に対するコロイダルシリカの添加効果(その2)

	添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部 265nm	沈殿重量 (g)
			550nm	420nm		
アル コー ル 酢	0.100	13.0	0.002	0.024	0.240	8.55
	0.075	12.5	0.003	0.025	0.241	8.36
	0.050	13.5	0.004	0.025	0.242	8.15
	0.025	27.0	0.005	0.028	0.244	7.42
	無添加	47.0	0.007	0.030	0.250	3.48
柿 酢	0.100	8.5	0.016	0.090	0.298	4.51
	0.075	7.0	0.014	0.092	0.301	4.19
	0.050	7.0	0.015	0.099	0.306	3.55
	0.025	7.5	0.018	0.110	0.312	2.55
	無添加	64.0	0.050	0.192	0.342	0.00
	柿酢市販品	64.0	0.050	0.210	0.371	—

コロイダルシリカによる醸造食品の清澄化

では、1時間後からフロックの沈降が観察され、24時間後には上澄液は透明となった。

しかし、白醬油のフロックは清酒、食酢と比較して沈降性が非常に悪かった。この現象は白醬油の場合、食塩によって比重が大きくなったために生じたものと思われる。

色調、濁度、可視部・紫外部吸収値から清澄効果を検討した場合、無添加区に比べて0.025%添加区は僅かに清澄効果が認められた。しかし、0.025%以上の添加をしても清澄効果は上昇しなかった。

また、白醬油については出荷直前品を参考品として同様の分析を行った結果、市販品の清澄度はかなり悪いが、0.025%の添加処理により、相当清澄度を上昇させ得ることが確認された。

官能試験の結果は、香り・味とも無添加区と添加区で差が認められなかった。

以上の結果から白醬油についてはコロイダルシリカを0.025%添加すれば清澄効果のあることがわかった。

第8表 白醬油に対するコロイダルシリカの添加効果（その1）

添加量	Y%	x	y
0.100%	65.54	.3598	.3843
0.075%	65.06	.3605	.3850
0.050%	65.06	.3608	.3854
0.025%	65.66	.3614	.3860
無添加	64.29	.3602	.3853
製品	57.98	.3810	.4058

第9表 白醬油に対するコロイダルシリカの添加効果（その2）

添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部	沈殿重量 (g)
		550nm	420nm	266nm	
0.100	20.0	0.065	0.564	0.524	2.28
0.075	20.0	0.070	0.576	0.525	2.05
0.050	20.0	0.110	0.630	0.521	1.02
0.025	20.0	0.070	0.600	0.529	1.13
無添加	22.0	0.110	0.640	0.532	0.00
製品	22.0	0.140	0.674	0.498	—

4. 濃口醤油, 溜醤油, 調合醤油 濃口醤油の色調を第10表, 濁度, 可視部・紫外部吸収値, 沈殿重量を第11表。溜醤油の色調を第12表, 濁度, 可視部・紫外部吸収値, 沈殿重量を第13表。調合醤油の色調を第14表, 濁度, 可視部・紫外部吸収値, 沈殿重量を第15表に示した。

第10表 濃口醤油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その1)

添加量	Y%	x	y
0.100%	63.64	.3668	.3848
0.075%	63.42	.3672	.3853
0.050%	63.12	.3679	.3860
0.025%	63.17	.3677	.3857
無添加	62.79	.3680	.3862

第11表 濃口醤油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その2)

添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部	沈殿重量 (g)
		550nm	420nm	265nm	
0.100	0.001	0.104	0.538	0.398	3.26
0.075	0.002	0.106	0.538	0.400	2.99
0.050	0.003	0.108	0.544	0.403	2.55
0.025	0.003	0.108	0.540	0.403	2.11
無添加	0.003	0.108	0.550	0.410	0.00

第12表 溜醤油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その1)

添加量	Y%	x	y
0.100%	56.41	.4034	.4189
0.075%	56.57	.4031	.4188
0.050%	56.41	.4037	.4193
0.025%	55.83	.4040	.4195
無添加	56.11	.4051	.4203

第13表 溜醬油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その2)

添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部	沈殿重量 (g)
		550nm	420nm	265nm	
0.100	0.005	0.158	0.886	0.595	3.26
0.075	0.005	0.158	0.910	0.597	2.83
0.050	0.005	0.160	0.914	0.601	1.69
0.025	0.005	0.160	0.918	0.604	1.65
無添加	0.005	0.160	0.928	0.610	0.00

第14表 調合醬油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その1)

添加量	Y%	x	y
0.100%	49.59	.4200	.4300
0.075%	49.43	.4211	.4306
0.050%	48.46	.4217	.4314
0.025%	48.65	.4217	.4314
無添加	48.82	.4228	.4320

第15表 調合醬油に対するコロイダルシリカの添加効果 (その2)

添加量 (%)	濁度	可視部		紫外部	沈殿重量 (g)
		550nm	420nm	265nm	
0.100	0.017	0.210	0.820	0.512	2.82
0.075	0.017	0.210	0.820	0.515	1.92
0.050	0.017	0.210	0.820	0.523	1.29
0.025	0.023	0.210	0.822	0.522	0.85
無添加	0.023	0.210	0.825	0.527	0.00

3種類の醬油についてコロイダルシリカ添加による清澄効果を肉眼観察した結果、いずれの醬油の場合もフロックの生成、沈降がほとんど同様な傾向を示した。

無添加区及び0.025%添加区は24時間経過時においてもフロックの沈殿を観察できなかった。0.050%以上の添加区は3時間後にフロックが生成され、シリンダー全体に浮遊し、24時間経過時にはシリンダー下部に沈降した。

醬油におけるフロックの沈降性の悪さは白醬油と同様で、食塩によって比重が高められているためにフロックの沈降が妨げられたものと思われる。

このことから、醤油の清澄化を効率的に行うためには0.050%の添加量が必要であると考えた。

色調、濁度、可視部・紫外部吸収値、沈殿重量の分析結果について検討したところ、3種類の醤油ともほとんど同様な傾向を示した。

いずれの分析項目とも、コロイダルシリカの添加量を多くするに従って清澄化が僅かずつ促進されることを示した。

官能試験の結果は香り、味とも無添加区と添加区で差が認められなかった。

以上の結果から醤油の清澄化に必要なコロイダルシリカの添加量を総合的に検討した場合0.050%の添加量が有効と考えた。

要 約

清酒、食酢、白醤油、醤油について、コロイダルシリカの清澄効果を試験した。

1. コロイダルシリカはフロックの生成やフロックの沈降が速いことから、清澄化剤として充分に使用できると考えた。

2. 清酒についてはコロイダルシリカを0.025~0.050%添加することによって、香り、味をそこなうことなく、活性炭や混濁原因物質などの除去に有効と考えた。

3. アルコール酢は0.050%、柿酢は0.025%を添加すれば清澄化に有効と考えた。

4. 白醤油については0.025%添加すれば清澄化に有効と考えた。

5. 濃口醤油、溜醤油、調合醤油については0.050%添加すれば清澄化に有効と考えた。

文 献

- 1) 食品添加物公定書解説書：第5版，D-681 (1987)
- 2) 山田ら：醸協，58，1127 (1963)
- 3) 館野ら：醤油と技術，171，1 (1957)
- 4) 布川：醸協，70，98 (1975)
- 5) 吉田ら：愛知食品工試年報，18，20 (1977)
- 6) 多田ら：岡山大学農学部学術報告書，33，57 (1969)
- 7) 佐藤ら：醸協，77，338 (1982)
- 8) 佐藤ら：醸協，77，553 (1982)
- 9) 国税庁所定分析法注解，P.26