

学 位 論 文 題 名

ビールの泡と清澄安定性改善に関する研究

—新しいシリカゲル系濾過助剤の開発と応用—

学位論文内容の要旨

現在日本および世界各国で飲用されているビールのほとんどはラガービールを初めとする下面発酵の淡色ビールである。淡色ビールは、爽快でバランスのとれた香味とともに、きめ細かくクリーミーで長持ちする泡と琥珀色で輝きのある透明な外観が重要な商品特性の一つになっている。真っ白いきめ細かな泡は外観、品質上決定的な要素であり、また空気を遮断してビールの酸化を防ぎ、ビールに爽快感をもたらす炭酸ガスを逃がさぬ役目もしている。ビールを長期間保存したり過度に冷やした時に、しばしば濁りが出現する。従って、出来るだけ長く透明な外観を保持できる清澄安定性のよいビールを作ることは、品質上においてもきわめて重要である。

日本では1983年まで法的な制約もあり、一般的にパパイน์がビールの安定性をあげるために用いられてきた。しかし、パパイน์はその蛋白分解作用が非選択的であるために、混濁の原因となる蛋白質だけでなく、泡持ちに必要な蛋白質をも分解し、ビールの泡を損なう欠点がある。このため、本来そのビールがもつ泡の良さが製品ビールには十分反映されず、ややもすると外国ビール等に較べて泡が貧弱であるという指摘がされてきた。また、清澄安定性も特に寒冷地の流通において、改善が要望されていた。

本研究は、ビールの泡と清澄安定性の改善という二つの課題を同時に達成させ、しかも既存の製造ラインに容易に導入可能な方法の開発を意図してなされたものである。研究の結果は以下のように要約される。

1. ビールの醸造条件が泡持ちと清澄安定性にどのように影響するかを、パイロットプラントでのテストを行ない次の結果を得た。

- (1) 仕込・発酵工程で泡持ち及び清澄安定性を改善するには、大巾な条件変更が必要であるが、それに付随してビールの色、窒素成分、苦味質をはじめとする諸成分や香味が変化し、泡持ちが向上すると清澄安定性が悪くなるなど両特性に対する効果が相反する例が多い。

(2) 貯蔵・濾過工程では、濾過条件や貯蔵条件を変えただけでは顕著な改善効果は認められない。

2. 日本でもシリカゲルが濾過助剤としてビール製造に使用可能となったが、既存の外国製ビール安定化用シリカゲル（キセロゲルおよびヒドロゲル）は、工場で使うには清澄安定化能や濾過性等の点で十分満足できる性能を持っていなかった。

既存のビール清澄安定化用シリカゲルの構造と物性および蛋白質吸着能を規定している要因を検討した結果、キセロゲルはその細孔容積と比表面積が負の相関関係にあるために、蛋白質吸着に適した構造をとりにくく、ヒドロゲルは細孔容積と比表面積の関係が見掛上蛋白質吸着に適しているように見えるが、表面の結合水が障害となって、蛋白質吸着が緩慢になると推定した。

3. 混濁の原因となる蛋白質に対し特異的な吸着能を持ち短時間かつ少量の使用量で十分な安定化処理ができる、実用性に優れた高性能なシリカゲル系濾過助剤の開発を試みた。ヒドロゲルを中性 pH、70～80℃の条件で水熱反応を制御して熟成させ、更に粉碎後に速やかな気流乾燥を行うことで、収縮による表面積、細孔容積の減少を最小限に抑え、ヒドロゲルの三次構造を保持し、上記の欠点を排除した構造を持つ新しいメソ孔タイプのシリカゲルを開発することに成功した。この含水率約10%のシリカゲルは、蛋白質吸着にあずかるシラノール基が表面に露出しており、また細孔径分布や比表面積が蛋白質吸着に適した範囲にあり、清澄安定化に適した特性を示した。この新しいシリカゲルは、その表面で2つの隣り合ったシラノール基が、1つの水分子と水素結合している状態にあると推定されることから、ビシナルヒドロゲル (vicinal hydrated gel, 略して VH ゲル) と名付けた。

4. VH ゲルの蛋白質吸着に関する物性について、飽和硫安沈澱法を応用した試験を行った結果、表面積550～700 m^2/g 、細孔容積1.0～1.4 ml/g 、平均細孔径10nm 程度の物性を持つゲルが最も高い蛋白質吸着能を示し、既存のヒドロゲルおよびキセロゲルより蛋白質吸着速度が速く、その蛋白質吸着量が最大で、他のゲルの1/2以下の量で同程度の効果が期待できることを確認した。

5. パイロットプラントおよび現場の設備を使い、VH ゲルのビール品質への影響を検討した結果、VH ゲルが、他のシリカゲルよりはるかに優れた清澄安定化能を示した。パパイニン処理に比べても、清澄安定性のみならず泡持ちも著しく改善出来ることを確認した。VH ゲル処理により、ビール中の窒素成分およびポリフェノール量は僅かに減少したが、その他は香味を含めて品質上ほとんど影響がないことを認めた。

6. VH ゲルは、濾過性、作業性、保存性、安全性等実用面でも次のような極めて優れた特性を持つビール清澄安定化剤であることを確認した。(1) 水またはビールへの分散性が良くスラリーをつくりやすい。(2) 熱アルカリ液に容易に溶けるため、フィルターエレメントへ残留せず目詰まりを起こさない。(3) 長期間保存しても、構造の変化が少なくビール安定化能が低下しない。(4) 水分含量が低いため、ゲル上に微生物が増殖せず長期間常温で保管でき、濾過時の無用な微生物汚染を起こさない。(5) 非晶質であるため、人体に無害である。(6) SiO_2 の純度が高く、その他の不純物や水可溶物が少ないためビールの純粋性を確保出来る。

7. VH ゲルをビールの安定化処理に使う時の効果的な使用方法について、パイロットプラントおよび現場試験を行い、次のことが確認できた。(1) 主発酵工程以降どの工程でも使用可能であるが、作業性の面からは濾過工程で使用するのが最も適当である。(2) 酵母を含んだ状態のビールに直接添加するより、一旦珪藻土で処理したビールに添加する方がより効果大きい。(3) ビールとの接触時間は4～5分で十分である。(4) タンニン酸、L-アスコルビン酸、パパイン等、他のビール清澄安定化剤と併用できる。

8. 従来のパパインによる清澄安定化処理にかえ、この新たに開発した高性能シリカゲルを容易に工場に導入出来たため、製品ビールの泡と清澄安定性が大幅に改善され、その有用性が工業的規模で実証された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 誠 哉

副 査 教 授 水 谷 純 也

副 査 教 授 大 野 哮 司

本論文は、和文132頁、図33、表28、6章からなり、ほかに参考論文9篇が付されている。

現在日本および世界各国で飲用されているビールのほとんどはラガービールを初めとする下面発酵の淡色ビールである。ビールの泡は、炭酸ガスの気泡を界面活性剂的性質をもつ蛋白質溶液が包んだものである。ビール中に含まれる蛋白質の大部分は原料の大麦に由来しているが、ビールを長期間保存したり過度に冷やした時に、しばしば濁りが出現する。このため、透明な外観を長期間保持できる清澄安定性のよいビールを作ることが望まれてきた。

日本では1983年まで法的な制約もあり、一般的にビールの清澄安定性をあげるためにパパインが用いられてきた。しかしパパインはその蛋白質分解作用が非選択的であるために、混濁の原因となる蛋白質だけでなく、泡持ちに必要な蛋白質をも分解し、ビールの泡を損なう欠点がある。

本研究は、ビールの泡と清澄安定性の改善という二つの課題を同時に達成させ、しかも既存の製造ラインに容易に導入可能な方法の開発を意図してなされたものである。研究の結果は以下のように要約される。

1. 日本でもシリカゲルが濾過助剤としてビール製造に使用可能となったが、既存の外国製ビール清澄安定化用シリカゲル（キセロゲルおよびヒドロゲル）は、清澄安定化能や濾過性等の点で十分満足できる性能を持っていなかった。既存のビール清澄安定化用シリカゲルの構造と物性および蛋白質吸着能を決めている要因を検討した結果、キセロゲルはその細孔容積と比表面積が負の相関関係にあるために、蛋白質吸着に適した構造をとりにくく、ヒドロゲルは見かけ上細孔容積と比表面積の関係が蛋白質吸着に適しているように見えるが、表面の結合水が障害となって、蛋白質吸着速度が緩慢になると推定した。
2. 混濁の原因となる蛋白質に対し特異的な吸着能を持ち、短時間かつ少量の使用量で十分な清澄安定化処理が可能な、実用性に優れたシリカゲル系濾過助剤の開発を試みた。ヒドロゲルを中性 pH、70～80℃の条件で水熱反応を制御して熟成させ、更に粉碎後に速やかな気流乾燥を行うことで、収縮による表面積、細孔容積の減少を最小限に抑え、ヒドロゲルの三次構造を保持し、上記の欠点を排除した構造を持つ新しいメソ孔タイプのシリカゲルを開発することに成功した。この新しいシリカゲルは、含水率約10%であり、蛋白質吸着にあずかるシラノール基が表面に露出し、細孔径分布や比表面積が蛋白質吸着に適した範囲にあり、清澄安定化に適した特性を示した。その表面で2つの隣りあったシラノール基が、1つの水分子と水素結合している状態にあると推定されることから、ビシナルヒドロゲル（vicinal hydrated gel, 略して VH ゲル）と名付けた。
3. VH ゲルの蛋白質吸着に関する物性について、検討した結果、表面積550～700 m^2/g 、細孔容積1.0～1.4 ml/g 、平均細孔径10nm 程度の物性を持つゲルが最も高い蛋白質吸着能を示し、既存のヒドロゲルおよびキセロゲルと比べて混濁の原因となる蛋白質吸着速度が速く、その蛋白質吸着量が最大で、他のゲルの1/2以下の量で同程度の効果が期待できることを示した。
4. パイロットプラントおよび現場の設備を使い、VH ゲルのビールの品質への影響を検討した結果、VH ゲルが他のシリカゲルよりはるかに優れた清澄安定化能を示し、パパイン処理に比べ

でも清澄安定性のみならず泡持ちも著しく改善でき、ビールの品質にはほとんど影響がないことを認めた。

5. VHゲルは、濾過性、作業性、保存性、安全性等実用面でも次のような極めて優れた特性を持つビール清澄安定化剤であることを確認した。

(1) 主発酵以降のいずれの工程でも使用可能であるが、濾過工程で使用するのが最も適当である。(2) ビールとの接触時間は4～5分で十分である。(3) 長期間保存しても、構造の変化が少なくビール清澄安定化能が低下しない。(4) 水分含量が低いため、ゲルに微生物が増殖せず長期間常温で保管できる。(5) 非晶質であるため、人体に無害である。(6) SiO_2 の純度が高く、その他の不純物や水可溶物が少ない。

6. 従来のパパインによる清澄安定化処理にかえ、この新たに開発した高性能シリカゲルを容易に工場に導入出来たため、ビールの泡と清澄安定性が大幅に改善され、その有用性が工業的規模で実証された。

以上のように本研究は、ビールの泡と清澄安定性の改善を意図して、混濁の原因となる蛋白質の吸着能の高い新しいタイプのシリカゲルを開発したものである。その成果は、学術的のみならず産業面において寄与するところ大きいと評価される。

よって審査員一同は、別に行なった学力確認試験の結果と合わせて、本論文の提出者松沢幸一は博士(農学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認定した。