電解蒸留酒における水和数の決定

秋山 稔・津野未沙子

(立教大学 理学部)

平成 18 年 8 月 28 日受理

Determination of the hydration number of electrolyzed distilled spirits

Minoru AKIYAMA and Misako TUNOY

(Department of Chemistry, Rikkyo University, 3-34-1 Nishi Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171-8501, Japan)

Distilled spirits are stored in containers wherein "maturation effects" are generated. Recently, Japanese shochu has been electrolyzed without any storage. We made some improvements to the measurement method referred in our previous report and came up with a method of determining the hydration number in distilled spirits. We applied this method to 25-year old whiskey and electrolyzed distilled spirits. As a result of aging for 25 years, a 27% increase in the hydration number was measured; such an increase in the hydration number is one of the changes effective for maturation. The hydration number of electrolyzed distilled spirit rose by about 10%, and we suggest that electrolysis is an effective method for maturation.

Key words: 電解蒸留酒, 水和数, 熟成効果——

緒言

ウイスキー, 焼酎などの蒸留酒は発酵・蒸留後, 樽などの容器に長期間貯蔵する。これは, この貯蔵によって, “まろやかさ” や “うまみ” といったいわゆる熟成効果が生ずるからである。最近, この貯蔵を行わずに, 発酵・蒸留した焼酎を電気分解処理する電解蒸留酒が作られた。そこで, この電解法がどのような効果をもたらすかの検討を行った。

これまでに熟成効果を引き起こす変化として, 溶液内のクラスター構造の変化が注目されてきた。即ち, 蒸留酒溶液内には水分子のみからなる水クラスター

[W], エタノール分子のみからなるエタノールクラスター [E], 水分子とエタノール分子からなる水和クラスター [H] が存在すると考えられる。これまでの研究では, これら三種のクラスターのうち, 水和クラスターの大きさが熟成するに従い, 著しく変化すると報告されている^{1)~7)}。我々もこれらクラスターのサイズに注目し, 前報⁸⁾において, 蒸留酒内における各クラスターサイズの測定を行った。本報では, これに引き続き, 前報⁸⁾での測定法を改良し, 水和クラスター内における水和数を決定する方法を考えた。そして, この方法を貯蔵年数 25 年のウイスキーおよび上述の電解蒸留酒に対して適用し, 熟成に対する一つの客観的評価を試みたので, これについて報告する。

実験方法

1. 定義

定義, 用語, 記号の意味等は全て, 前報⁸⁾と同じであるので, 要点のみを記す。溶液内の全水分子数と全エタノール分子数をそれぞれ N_W モルと N_E モルとし, 水分子とエタノール分子の [H] への分率 (population fraction) を意味する P_W と P_E を (1) 式で定義する。

$$P_W \equiv \frac{N_W[H]}{N_W}, P_E \equiv \frac{N_E[H]}{N_E} \quad (1)$$

本報では新たに, [H] 内においてエタノール 1 分子あたりの水分子数を水和数と定義して, HN と記す。即ち,

$$HN \equiv \frac{N_W}{N_E} \frac{[H]}{[H]} = \frac{P_W \chi_W}{P_E \chi_E} \quad (2)$$

ここで, χ_W と χ_E はそれぞれ水とエタノールのモル分率であるので, P_W と P_E を実験的に決定出来れば, (2) 式より水和数を算出することが出来る。

2. 分率 P の決定

エタノール水溶液の場合: エタノール水溶液での分率 P_W と P_E は $^1\text{H-NMR}$ の化学シフト値より, 前報⁸⁾において, 既に求められている。値を Table 1 に示す。蒸留酒の場合: 気液平衡にある溶液の気相部分を減圧し, 恒温に保つと, やがて別の気液平衡に達する。この間に蒸発した水分子数とエタノール分子数をそれぞれ n_W モルと n_E モルとする。また, $n_W[H]$ と $n_E[H]$ とをそれぞれ蒸発により [H] から減少した水分子数

Table 1 Results of aqueous ethanol solutions.

χ_E	P_W	P_E	10^{-4} mol		mol		10^{-4} mol		α_W	α_E
			n_W	n_E	N_W	N_E	$\Delta\chi_E$			
0.3339	0.5409	0.5428	1.93	3.29	0.1216	0.0610	-8.51		0.7716	0.3469
0.2559	0.5117	0.6350	1.98	3.03	0.1477	0.0510	-8.82		0.7946	0.4511
0.1701	0.4722	0.7461	2.04	2.59	0.1821	0.0370	-8.23		0.7884	0.5988
0.1626	0.4668	0.7565	2.05	2.54	0.1855	0.0360	-8.11		0.7829	0.6137

とエタノール分子数とし、 $\frac{n_W [H]}{n_W} \equiv \alpha_W$, $\frac{n_E [H]}{n_E} \equiv \alpha_E$ とする。蒸発の前後における分率の変化 ΔP は後述の実験条件下では P に比べて小さい。さらに、蒸発によるモル分率の変化である $\Delta\chi_E$ も小さいので、次式が成立する（前報⁸⁾ 参照）。

$$P_W = \alpha_W + \frac{N_W}{n_W} f'(\chi_E) \Delta\chi_E$$

$$P_E = \alpha_E + \frac{N_E}{n_E} g'(\chi_E) \Delta\chi_E \quad (3)$$

ここで、 f' と g' はそれぞれ $f = P_W$ と $g = P_E$ の導関数である。蒸留酒に対しても (3) 式は成立するが、式中の蒸留酒に対する α_W と α_E （これらを α_W^* と α_E^* とする）および f' と g' （これらを $f^{*'}$ と $g^{*'}$ とする）に対しては適当な測定法がない。そこで、これらの値にはエタノール水溶液の値を転用すべく、以下の仮定を置く。但し、蒸留酒に関する物理量には全て $*$ をつける。

（仮定） $\chi_E^* = \chi_E$ なるエタノール水溶液と蒸留酒の間では、 $\alpha_W^* = \alpha_W$, $\alpha_E^* = \alpha_E$ および $f^{*'} = f'$, $g^{*'} = g'$ が成立する。

この仮定は現在の所、やむを得ざるものであり、濃度が同じであるならば、蒸留酒とエタノール水溶液で本質的に大きな違いはないとの推定以外の何者でもない。この仮定により、蒸留酒に対して、(3) 式は

$$P_W^* = \alpha_W + \frac{N_W}{n_W^*} f'(\chi_E) \Delta\chi_E^*$$

$$P_E^* = \alpha_E + \frac{N_E}{n_E^*} g'(\chi_E) \Delta\chi_E^* \quad (4)$$

となる。従って、 n_W^* と n_E^* を測定すれば、(4) 式によって、 P_W^* と P_E^* を決定する事が出来る。

3. 試料と試薬

蒸留酒としてはウィスキーと電気分解処理した焼酎である電解蒸留酒を用いた。ウィスキーは国産のシングルカスクモルトウィスキー原酒で、貯蔵年数 25 年

のものと比較のため貯蔵年数 0 年のものを測定した。これらをそれぞれ W 25, W 0 と略記する。電解蒸留酒は発酵・蒸留後、椀材の樽に 3 週間貯蔵した焼酎をイノベティブ・デザイン&テクノロジー(株)にて電気分解処理したものである。電気分解は模式的に図示すると、Fig. 1 のような装置で行われた。即ち、陰極側と陽極側はカチオン膜によって、仕切られている。陰極側には蒸留酒を、陽極側には水道水を入れ、約 60 V, 2~3 A で電気分解を行う。陰極では、蒸留酒の水分子が還元され、水素ガスが発生し、陽極では、水道水の水分子が酸化され、酸素ガスが発生する。また、水道水中のカルシウムイオン等の陽イオンがカチオン膜を通過して、陰極側へ流れる。実際の装置では、電解槽の脇に蒸留酒の槽を置き、この間をポンプで結び、蒸留酒を循環させ、短時間の電解を繰り返して受けるようにしている。比較のため電解前と電解後の焼酎につき測定を行った。これらをそれぞれ DB (before), DA (after) と略記する。

4. 装置と測定条件

溶液のモル分率測定法は前報⁸⁾ と同じである。蒸発

Fig. 1 Schematic view of electrolytic cell

分子数の測定は以下のように改良した。5gの溶液を入れたナスフラスコに赤外測定用ガスセル（内径4.0cm，長さ10cm）を接続し，ナスフラスコを液体窒素で冷した。溶液を充分固化させ，フラスコ，ガスセルおよび圧力計部を減圧した。次に，フラスコ全体を恒温槽に浸け，恒温槽には小松エレクトロニクス社製のサーキュレータからの31.5°Cの水を循環させた。恒温槽の温度は白金サーミスタ温度計により検知し，30.30°C以下に保った。この際，30.00°Cから30.30°C迄の昇温時間を10分になるようにし，30.30°Cで5分間定温を保持するようにした。また，ガスセルおよび圧力計部はリボンヒーターを巻き，33°Cで保温した。このように飽和蒸気圧を精密に制御したところが，前報⁹⁾とは異なる改良点である。以上のようにして気液平衡に達した後，前報⁹⁾と同様に，赤外吸収帯の面積比より蒸発分子数の比である n_W/n_E^* と n_E/n_E^* とを求めた。

実験結果

1. α_W と α_E の算出

エタノール水溶液に対して，(3)式を適用し， α_W と α_E を求めた。左辺の P_W と P_E は既に関数 $f(\chi_E)$ および $g(\chi_E)$ として決定されている。 P と χ_E との関係を Fig. 2 に示す。この図より明らかなように二つのグラフはいずれも，ほぼ直線になる所から，直線の勾配をもって，(3)式中の f' と g' とした。結果は

$f' = 0.4319$ ， $g' = -1.251$ である。次に n_W と n_E であるが，ガスセルおよびその周辺部の体積が144.51 cm³と既知であるので，これら蒸発分子数は30°Cにおける各種濃度のエタノール水溶液に対する分圧の値から，理想気体として算出することが出来た。分圧の値は文献⁹⁾に与えられたものを30°Cに換算して使用した。また，蒸発前の溶液は5gであり，その濃度は χ_E であるから，蒸発前の分子数 N_W と N_E は容易に算出された。蒸発分子数が求められているので，蒸発後の溶液のモル分率も容易に算出され，これから，蒸発による濃度の変化 $\Delta\chi_E$ が得られた。最後に(3)式に以上の値を代入して， α_W と α_E を求めた。これらのエタノール水溶液に対する結果を Table 1 にまとめて示す。

2. 水和数

赤外ガスペクトルにおける吸収帯の面積比は直ちに比 n_W/n_E^* と n_E/n_E^* になる。蒸留酒における蒸発分子数 n_W^* と n_E^* はこれらの比と Table 1 の n_W と n_E より算出された。蒸発前の分子数 N_W^* と N_E^* とは N_W と N_E とに等しく，今，蒸発分子数が得られたので，蒸発による濃度の変化 $\Delta\chi_E^*$ が容易に求められた。また仮定より， α_W ， α_E ， f' および g' にはエタノール水溶液の値を転用した。これらの値を(4)式に代入することで，蒸留酒に対する分率 P_W^* と P_E^* が算出された。さらに(2)式より，目的の水和数が得られた。以上の蒸留酒に対する結果を Table 2 にまとめて

Fig. 2 P_W and P_E in aqueous ethanol solutions against the mole fraction of ethanol (χ_E).

Table 2 Results of distilled spirits.

	χ_E^*	n_w/n_w^*	n_E/n_E^*	mol		10 ⁻⁴ 4 mol	P_w^*	P_E^*	HN	CsH
				N_w^*	N_E^*	$\Delta\chi_E^*$				
W 0	0.334	1.000	1.000	0.1216	0.0610	-8.51	0.541	0.544	1.982	0.542
W 25	0.256	0.946	1.039	0.1477	0.0510	-8.24	0.544	0.631	2.509	0.566
DB	0.170	0.964	1.031	0.1821	0.0370	-7.88	0.496	0.745	3.250	0.539
DA	0.163	0.920	1.076	0.1855	0.0360	-7.30	0.521	0.753	3.561	0.558

示す。

考 察

前報において既に指摘したことであるが、貯蔵による蒸留酒内の水和クラスターサイズ CsH の増大はこれまでの研究で注目された程には大きくない。これに対して Table 2 に示すように 25 年間の貯蔵の結果、水和数では 27% の増加が測定された。水和数の増加は 1 個のエタノール分子がより多くの水分子に取り囲まれるようになることを意味しており、味覚のうえではエタノール分子の刺激を減少させ、“まろやかさ”をもたらすものと期待される。熟成効果は複合的なもので、様々な変化が関与して引き起こされるものであるが、この水和数の増加は熟成にとって有効な変化のひとつであり、熟成に対する客観的評価の一つの基準となりうるものと考ええる。このような観点から、Table 2 の電解蒸留酒に対する結果をみると、水和数は電解前に比べ約 10% 増加しており、電気分解処理は有効な水和数増加法であり、熟成効果が期待できる。

水和数はエタノール濃度の変化によっても変化する。エタノール水溶液で、 χ_E が 0.3339 から 0.2559 に変化した場合には、水和数は 18% 増加し、0.1701 から 0.1626 に変化した場合には、3% 増加する。これ等の濃度変化はそれぞれ、貯蔵と電解の場合の濃度変化に相当するので、純粋に貯蔵および電解による効果としては、上述の増加 27% および 10% から、これ等の増加率を差し引いて、9% および 7% とすることができ

要 約

(1) 蒸留酒の熟成に対する客観的評価の一つの基準として、エタノール分子に対する水和数を考えた。

(2) 試料として、貯蔵年数 25 年のウィスキーと発酵・蒸留後、電気分解処理した焼酎である電解蒸留酒を用いた。

(3) 前報における実験法を改良し、赤外ガススペクトルの測定から、上記試料の水和数を決定した。

(4) 水和数の増加はウィスキーでは、25 年間の貯蔵により 27%、電解蒸留酒では、電解処理により約 10% であった。これより電解法は有効な水和数増加法であり、熟成効果が期待できる。

謝 辞

電解前および電解後の焼酎を提供頂いたイノベティブ・デザイン&テクノロジー株式会社、田中博氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. KOGA, H. YOSHIIZUMI: *J. Food Sci.*, **42**, 1213-1217 (1977)
- 2) 赤星 亮一, 大熊 広一: 農化, **58**, 357-365 (1984)
- 3) 玉城武, 松下和弘, 樋岡克哉, 高宮義治: 農化, **60**, 191-197 (1986)
- 4) 大河内正一, 石原義正, 稲葉慎, 上平恒: 農化, **68**, 1215-1218 (1994)
- 5) 大河内正一: 醸協, **90**, 764-768 (1995)
- 6) 西 信之, 最田 優: 化学と工業, **47**, 168-171 (1994)
- 7) 中曾根早苗, 大城寿賀子, 名嘉博幸, 宇地原敏夫: 醸協, **99**, 750-757 (2004)
- 8) 秋山 稔, 三上 慶浩: 醸協, **101**, 178-185 (2006)
- 9) INTERNATIONAL CRITICAL TABLES, Vol. III, P. 290, McGraw-Hill, New York (1928)