[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol. 68, No. 8, pp. 1215~1218, 1994]

蒸留酒の熟成指標としての ^{17}O -NMR 半値幅について

大河内正一, 石原義正, 稲葉 慎, 上平 恒
(法政大学工学部)

平成 6 年 1 月 18 日 受 理

^{17}O -NMR Line Width of Distilled Spirits

Shoichi OKOUCHI, Yoshimasa ISHIHARA, Makoto INABA, and Hisashi UEDAIRA
Department of Materials Chemistry, College of Engineering, Hosei University,
3-7-2 Kajino, Koganei, Tokyo 184

The line width (full width at half maximum intensity) of ^{17}O nuclear magnetic resonance signals and the spin-lattice relaxation time, T_1 , of aged commercial distilled spirits and aqueous ethanol solutions were measured at 298 K. The values of T_1 for the ^{17}O nucleus of water (which reflects the mobility of the water molecule) in both kinds of preparations did not change over the pH range of 2 to 13, but the line width broadened at pH from 5 to 9, as did that of pure water. That the broadening, which reached about 100 Hz at pH 7.0, depended on pH seemed to be due to changes in the exchange rates of protons. The T_1 s of the aged commercial spirits and the ethanol solutions of the same concentration were almost the same. Therefore, when the line width of the ^{17}O -NMR signal is to be used as an index of the aging of spirits, it must be taken into account that the width depends on the pH of the materials.

(Received January 18, 1994)

緒 言

蒸留酒の熟成指標として最近, 相島ら^{1,2)}および松下ら³⁾は ^{17}O -NMR 半値幅の有効性を提案している. 熟成の進んだ蒸留酒では水の ^{17}O -NMR 半値幅が小さくなることから, 水分子のクラスターが小さくなり, 水分子の運動が促進されるとしている. 一方, これまでに赤星ら⁴⁾は ^1H -NMR で, 水のプロトンの半値幅が熟成年数に比例して大きくなることから, 熟成によりエタノール分子と水分子が会合して安定なクラスターを形成すると報告している. このように, 蒸留酒の熟成と分子クラスターの関係についてはまったく相反する見解が出されている.

著者ら⁵⁾は最近, 各種水溶液における水の ^{17}O -NMR 半値幅について検討し, 半値幅はプロトンの交換速度および T_1 (スピン-格子緩和時間) に依存することを明ら

かにした. とくに, 溶質が希薄な水溶液の ^{17}O -NMR 半値幅は pH に依存するプロトンの交換速度の影響が大きく, そのため半値幅の主要変動原因は溶液の pH であることを示した. それゆえ, 蒸留酒の熟成指標として水の ^{17}O -NMR 半値幅を用いる場合にも, pH が大きく影響することが推測できる.

そこで本研究では, 熟成のメカニズムを検討する一環として, エタノール水溶液および市販の熟成蒸留酒を用いて ^{17}O -NMR 半値幅の問題点を明らかにした.

実 験

エタノール水溶液の濃度および pH を変えて, ^{17}O -NMR シグナルの半値幅 H_w および T_1 (スピン-格子緩和時間) を NMR (JNM-EX 270) で測定した. 測定条件は共鳴周波数 36.63 MHz, パルス幅 33.0 μs , スペクトル幅 10,000 Hz, 積算回数 3000 回および測定温度

25°C であった。 T_1 測定は反転回復法で行った。試薬はすべて特級試薬、精製水は日本薬局方イオン交換蒸留水を用いた。なお、pH の調整⁽⁶⁾には塩酸および水酸化ナトリウムを用い、pH 値は測定前後での平均値を採用した。

また、熟成酒として市販のウイスキー（熟成年数 5～25 年）についてもエタノール水溶液と同様にして検討した。

実験結果

Fig. 1 にいくつかの研究者グループがエタノール水溶液の濃度を変えて測定した水の ^{17}O -NMR 半値幅と濃度 X （モル分率）の関係⁽¹³⁾を示す。図から明らかなように、半値幅はエタノール濃度の上昇に伴い大きくなるが、研究室間で半値幅はバラつきそれらの差は最大で約 50 Hz 近くになる。エタノールの希釈水そのもの（ $X=0$ ）の半値幅も研究者グループ間で異なっており、これら半値幅の差は単なる実験誤差とは考え難い。

Fig. 2 にエタノール濃度一定で pH を変化させた場合の半値幅と T_1 の変化を示す。なお、点線は著者らが前報⁽⁶⁾で測定した純水についての結果を示す。図から明らかなように、エタノール水溶液の半値幅は中性付近で大きく、酸性およびアルカリ性側で狭くなり、水の場合と

Fig. 1. Relationship between H_w and X (mole fraction) for Aqueous Ethanol Solutions at 298K Prepared in the Four Different Laboratories

類似した半値幅-pH 曲線⁽⁶⁻⁷⁾が得られた。一方、 T_1 は pH の影響を受けずに一定となった。

Fig. 3 にアルコール濃度 43 vol% ($X=0.18$) の市販スコッチウイスキー（熟成年数 5 年および 12 年）について、pH を変化させて半値幅および T_1 を測定した結果を示す。エタノール水溶液の場合と同様に、 T_1 は pH によらず一定値を示し、半値幅は中性付近で大きくなる

Fig. 2. Effects of pH on H_w and T_1 for Aqueous Ethanol Solution at 298K

Fig. 3. Effects of pH on H_w and T_1 for the Commercial Mature-Distilled Spirits at 298K

結果が得られた。同一濃度のエタノール水溶液⁽¹²⁾の結果とも一致した。また、市販のウイスキー 8 種類（熟成年数 5~25 年）の半値幅および T_1 のデータについても Fig. 3 に示す。ウイスキーそのものの pH はほぼ 4 前後に集中し、半値幅も小さい。しかし、熟成年数による半値幅および T_1 の違いは認められなかった。

考 察

^{17}O -NMR 半値幅 H_w は Halle ら⁽⁶⁾および大河内ら⁽⁵⁾によると、溶質が希薄な水溶液では (1) 式で表され

すなわち、 ^{17}O -NMR 半値幅は (1) 式のプロトンの交換速度が寄与する第一項と水の回転運動が寄与する第二項の和として表すことができる。水分子の回転運動は $1/T_1$ が回転相関時間 τ_c と比例関係⁽⁸⁾にあることにより、第二項に含まれる。Fig. 2 で各濃度のエタノール水溶液の T_1 は酸性 (pH < 約 5) およびアルカリ性 (pH > 約 9) 側において一定値を示し、それらの pH 領域においては半値幅と $H_w = 1/\pi T_1$ の関係が成立する。すなわち、上記の pH 領域ではプロトンの交換速度が速く、一方半値幅が大きい中性付近ではプロトンの交換速度が遅くなるものと考えられる。Fig. 3 の熟成蒸留酒についても同様の結果が得られた。

アルコール水溶液の半値幅は、(3) 式の水にさらにエタノール分子が加わった複合プロトンの交換速度⁽¹¹⁾に対応した半値幅を示す。Fig. 2 のエタノール水溶液および Fig. 3 の熟成蒸留酒でも H_w -pH 曲線の山の高さは純水と比較して大きくなっていることから、水にエタノールが加わった複合プロトン交換速度は純水の交換速度より遅くなることを示している。

一方、エタノール濃度の上昇に伴い T_1 が小さくなることから、エタノール分子の回りの水分子の回転運動は抑制されるものと考えられる。Fig. 2 および 3 で、同一エタノール濃度では半値幅が pH により大きく変動するにもかかわらず、 T_1 は一定であった。すなわち、同一濃度では水分子の回転運動は pH の変化に影響され

る。

$$H_w = 4\pi J_{\text{OH}}^2 \tau_{\text{ex}} + \frac{1}{\pi T_1} \quad (1)$$

ここで、 J_{OH} はプロトンと ^{17}O のカップリング定数、 τ_{ex} は ^{17}O のプロトンとの交換時間を示し (2) 式⁽⁷⁾で与えられる。

$$\tau_{\text{ex}} = \left(\frac{2k_1[\text{H}^+]}{3} + \frac{k_2K_w}{[\text{H}^+]} \right)^{-1} \quad (2)$$

k_1 , k_2 は (3) 式に示すプロトンの交換速度定数、 $[\text{H}^+]$ は水素イオン濃度、 K_w は水のイオン積を示す。

(3)

ないことを示している。これらの結果から Fig. 1 に示すエタノール水溶液の半値幅測定⁽¹³⁾で、研究者グループにより半値幅に大きな差が生じた原因は、大気中の CO_2 等による中性付近での溶液 pH のわずかな変動が、プロトンの交換速度を大きく変化させ、半値幅に影響したためと推測できる。

なお、Fig. 2 のエタノール水溶液および Fig. 3 の熟成蒸留酒の H_w -pH 曲線は (1) および (2) 式に基づいてフィッティングした結果である。熟成酒では実験値とよく一致しているが、エタノール水溶液ではエタノール濃度が大きくなるにつれて中性付近で山が膨らむように実験値にずれが生じた。この原因として、エタノール水溶液では NMR 測定前後での pH の変動が大きく、そのために生じた実験上の誤差と考えられる。一方、熟成蒸留酒では変動が非常に小さく、これは熟成蒸留酒に含まれる各種溶解成分による pH 緩衝作用の結果と思われる。すなわち、熟成蒸留酒中の微量主要成分として、赤星ら⁽⁴⁾の実験と同様に 0.08% 酢酸添加のエタノール水溶液では pH の変動も少なく、Fig. 3 と同じ H_w -pH 曲線が得られた。

玉城ら⁽⁹⁾は泡盛の熟成容器としてカメとステンレスを用いた新酒と古酒について、 ^{17}O -NMR 半値幅を測定している。彼ら⁽⁹⁾は新酒と古酒の半値幅を平均して、熟成した古酒は半値幅が狭くなると結論づけた。しかし、彼らのデータをすべてプロットすると、Fig. 4 に示

Fig. 4. Comparisons of ^{17}O -NMR Half Widths of Water Oxygen Signal between Unaged and Matured Awamori (Distilled Spirits) in Kame (Porous Earthenware Pots) and in Non-Porous Containers (Based on Ref. 9)

すように半値幅が狭くなるのは新酒時に半値幅の広い泡盛のみであることがわかる。このことから半値幅の広い新酒は pH が中性付近のもので、熟成に伴い有機酸の生成等により pH が低下し半値幅が狭くなる可能性があると考えられる。同様に赤星ら⁴⁾の ^1H -NMR シグナルの半値幅についても、その半値幅は ^{17}O とのカップリングおよびプロトンの交換速度による pH の影響^{7,10)}を受けるため、pH を十分考慮して考察すべきであり、半値幅の広狭に基づいてクラスターの大小や安定性を論議する場合には注意が必要である。それゆえ、 ^{17}O および ^1H の半値幅だけを用いて、水のクラスターおよび分子運動の大小を論ずることには問題があると考えられる。

要 約

蒸留酒の熟成指標として相島らおよび松下らによって提案されている ^{17}O -NMR の半値幅について、エタノール水溶液および市販の熟成蒸留酒（熟成年数 5～25 年）

を用いて、pH および濃度を変化させて半値幅および T_1 の変化を NMR で検討した。その結果、半値幅は中性付近で約 100 Hz も広くなり、酸性およびアルカリ性側で狭く、一定値を示した。分子回転を表す T_1 は pH に影響を受けないので、中性付近での半値幅の増大はプロトンの交換速度の変化によるものと考えられる。それゆえ、 ^{17}O -NMR の半値幅を蒸留酒の熟成指標として用いる場合は pH の明確な記載が必要なものと考えられた。

- (1) 相島鐵郎, 西川恵子, 松下和弘: 第 25 回味と匂のシンポジウム論文集, 61—64 (1991).
- (2) T. Aishima and K. Matsushita: in "Frontiers of Flavor," ed. by G. Charalambous, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 321—337.
- (3) 松下和弘, 仁科正実, 堀栄太郎: 磁気共鳴と医学, **11**, 56—59 (1990).
- (4) 赤星亮一, 大熊広一: 農化, **58**, 357—365 (1984).
- (5) 大河内正一, 石原義正, 荒井 強, 上平 恒: 水環境誌, **16**, 409—415 (1993).
- (6) B. Halle and G. Karlstrom: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **79**, 1031—1046 (1983).
- (7) S. Meiboom: *J. Chem. Phys.*, **34**, 375—388 (1961).
- (8) 上平 恒, 逢坂 昭: 「生体系の水」, 講談社, 東京, 1989, pp. 88—89.
- (9) 玉城 武, 松下和弘, 樋岡克哉, 高宮義治: 農化, **60**, 191—197 (1986).
- (10) J. Diratsaoglu, S. Hauber, H. G. Hertz, and K. J. Muller: *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **168**, 13—42 (1990).
- (11) Z. Luz, D. Gill, and S. Meiboom: *J. Chem. Phys.*, **30**, 1540—1545 (1959).
- (12) T. Haseba, K. Matsushita, T. Asakura, K. Kameyama, T. Tamaki, S. Okouchi, T. Watanabe, and H. Uedaira: *Alcohol. Clin. Exp. Res.*, **17**, 963—967 (1993).
- (13) 大河内正一: personal communication.