焼酎の貯蔵容器における溶媒和の生成(1)

微量の金属塩を含有するエタノール及びエタノール水溶液の動粘度

誌名	日本醸造協会誌 = Journal of the Brewing Society of Japan
ISSN	09147314
著者名	佐無田,隆 谷山,健弘 廣,あおい
発行元	日本醸造協会
巻/号	112巻5号
巻号補足	
掲載ページ	p. 350-356
発行年月	2017年5月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council Secretariat

J. Brew. Soc. Japan. Vol.112, No. 5, p. 350～356（2017）

焼酎の貯蔵容器における溶媒和の生成（第1報）微量の金属塩を含有するエタノール及びエタノール水溶液の動粘度

佐無田隆・谷山健弘・廣あおい
（町田酒造株式会社）

平成28年3月30日受理

Formation of solvate in shochu in a storage vessel

(Part 1) Kinematic viscosity of ethanol and an aqueous ethanol solution containing a small quantity of metal salt.

Takashi SAMUTA, Takehiro TANIYAMA, Aoi HIROSHI

(*Machida Shuzo Co., Ltd, 3321, Ogachi, Tatsugouchou, Oshimagun, Kagoshima 894-0105, Japan*)

The kinematic viscosity of solutions containing metal ions which was reported in awamori stored for many years in an earthenware vessel was measured. A small quantity of $MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl, KCl or LiCl was dissolved in water, ethanol, or 43.00%v/v ethanol solution, respectively. The kinematic viscosity of water containing metal salts increased a little in proportion to the respective concentrations. The kinematic viscosity of ethanol containing $MgCl_2$, $CaCl_2$ or LiCl increased in proportion to the concentration of salt, but NaCl and KCl were not dissolved in ethanol. The kinematic viscosity of the 43.00%v/v ethanol solution containing $MgCl_2$, $CaCl_2$ or LiCl increased, but NaCl or KCl decreased. We assumed that the cause of the increase in kinematic viscosity in a 43.00%v/v ethanol solution or ethanol after dissolution of $MgCl_2$, $CaCl_2$, or LiCl was the formation of solvate from ethanol and metal ions, respectively. Kinematic viscosity of 43.00%v/v ethanol solution containing two kinds of salts was near the average of the kinematic viscosity of two liquids containing one kind of salt, respectively.

Key words：動粘度，エタノール水溶液，溶媒和，金属塩

緒 言

長年貯蔵された泡盛やウイスキーはエタノール（以下EtOH）水溶液や新酒と比較すると，誘電性[1]，DSC（Differential scanning calorimetry）[2~4]，NMRスペクトル[5,6]，平衡蒸気成分中のEtOH濃度[7]，蒸発速度[8]などの物理的性状に相異が認められたと報告されており，その原因としては水分子とEtOH分子の会合状態の変化[1,2,3]，EtOH-水クラスターの増加[4,5,7,8]，水分子同士の会合状態の変化[6]等と推察されている。

水とEtOHを混和すると発熱して密度及び動粘度は大きく変化するが，これは水とEtOHから水和物が生成するためであり，Nishiら[9]及び脇坂[10]は液相のクラスター構造を解析するために開発された質量分析装置によりEtOH水溶液に多数の構造のEtOH-水

クラスターが存在することを認めている。

我われはタンク貯蔵黒糖焼酎及びカメまたはタンクに貯蔵された市販泡盛の動粘度*）を測定した。その結果，黒糖焼酎及び泡盛は貯蔵年数に比例して動粘度が増加し，TBA価も増加することを認めた[11]。

一方，長期間貯蔵された泡盛は蒸留すると古酒の風味はなくなり，新酒の状態に戻る[12]と報告されている。EtOH-水クラスターが貯蔵により変化するのであれば，古酒を一旦蒸発させ凝縮するとEtOH-水クラスターは新酒の状態に戻り，動粘度も変化するのではないかと推察された。蒸留によりEtOH-水クラスター量の変化が測定できれば，長期貯蔵焼酎製造において貯蔵効果の評価に資することができる。

そこで約5～30年間貯蔵された黒糖焼酎または泡盛を蒸留処理（試料を蒸留して約70%留出させ，留出液と蒸留残液を混合する）し，蒸留処理前後のAlc.（Alcohol，国税庁所定分析法により測定した値）を等しくして動粘度を測定したが，動粘度の差は検出できなかった[11]。

また，試薬EtOHに蒸留水を加え15℃において5.4年間貯蔵したEtOH水溶液（Alc. 25.05%v/v）と，新たに同濃度に調整したEtOH水溶液の動粘度を測定したところ，両者に差は認められなかった[11]。これらのことから貯蔵年数に比例して認められた，黒糖焼酎や泡盛の動粘度の増加にEtOH-水クラスター量の変化は寄与していないと推察された。

泡盛はタンクとカメに貯蔵した場合，カメに貯蔵したほうが熟成は速いと報告されている。カメに貯蔵された泡盛にはNa，Ca，K，Mg等の金属が微量含まれており，これらの金属成分がEtOHと水の会合状態を促進しているのではないかという推察もある[2,4]。

*）粘度と動粘度の関係[25]

粘度：単位はパスカル・秒（Pa·s）であるが従来センチポアズ（cP）が用いられていた。1mPa·s = 1cPである。

動粘度：単位はmm^2/sであるが従来センチストークス（cSt）がよく用いられてきた。$1mm^2/s$ = 1cStである。本報ではcStを用いた。

動粘度と，密度及び粘度との間には次の関係がある。

$\nu = \eta / \rho$

ここにν：動粘度（mm^2/s）

η：粘度（mPa·s）

ρ：密度（g/cm^3）

一方，蒸留工学においては，気液平衡に及ぼす塩類の影響について多くの報告[13~15]がある。多成分の揮発性物質からなる溶液に塩類を溶解させると，溶液中の揮発成分のうち，塩類と親和力の大きな成分が溶媒和を形成し，その溶液成分の蒸気圧が大きく降下すると報告[16,17]されており，気液平衡における塩効果[18]と呼ばれている。

また，ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによるウイスキーの分析において，試料に塩類を添加すると感度が向上する場合があり，Mg^{2+}，Ca^{2+}などは効果が高く，Fe^{3+}は効果が低かったと報告[19]されている。この方法における感度の向上は多量の塩類の添加（5mol/L）により溶媒和が生成し，揮発成分の蒸気圧が変化したためと推察される。

誘電緩和実験や分子動力学計算による溶液内の分子運動のシミュレーション結果から，溶液内の分子はピコ秒の時間スケールで運動するためEtOH-水クラスターの寿命は極めて短く，EtOH-水クラスターが10年間成長するとは溶液化学的には考えられないという指摘もある[20]。

北條らは水及びEtOHにおけるOHの^{1}H-NMR及びラマン分光データに基づき，酒を熟成するのに必要なのは，単なる時間の経過でなく，EtOH分子と水分子間の水素結合による相互作用を補強するためのプロトン供与体（弱酸やフェノール類）を獲得することであると報告[21~23]している。

以上の事柄を合わせて考えると，EtOH水溶液を長年貯蔵してもEtOH-水クラスターの存在量は変化しない可能性が高い。しかし，EtOH-水クラスター量は定量分析できないので，EtOH水溶液の長期間の貯蔵における変化を測定することはできない。

多くの報告[2,4,6,8]のある泡盛のカメ貯蔵前後における物理的性状の変化は，カメ貯蔵中にカメから溶出した金属とEtOHの溶媒和の影響と推察されたので，溶媒和が生成することを確認するため，カメに長期間貯蔵された泡盛に比較的多く含まれていると報告[24]されている金属の塩を43.00%v/vEtOH水溶液，蒸留水またはEtOHに微量溶解し，動粘度の変化を測定した。

実験方法

1. 動粘度の測定

前報[11]同様，ウベローデ型細管式粘度計（動粘度範

囲 0.6 ～ 3.0 cSt，柴田科学製）を用い JIS K 2283 [25]に準じて測定した。測定温度は 30.00 ± 0.01℃であった。一つの試料について動粘度は 10 回以上測定し平均値を動粘度とした。

2. 動粘度測定試料

①金属塩を含有する水溶液

試薬特級 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$，$CaCl_2$，NaCl，KCl または LiCl を蒸留水に溶解し，濃度 2.5 ～ 10mM/L とした。

②金属塩を含有する EtOH 溶液

試薬特級 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$，$CaCl_2$ または LiCl を試薬特級 EtOH に①と同様に溶解した。NaCl 及び KCl は溶解しなかった。

③金属塩を含有する 43.00%v/vEtOH 水溶液

EtOH 水溶液は前報と同様黒糖焼酎原酒に近い 43.00 ± 0.01%v/v とし，①と同様の金属塩を溶解した。

結　果

1. 微量の金属塩を含有する 43.00%v/vEtOH 水溶液（以下 43.00%v/vEtOH），水または EtOH の動粘度の変化

(1) 43.00%v/vEtOH

カメに貯蔵された泡盛に含まれていると報告[24]されている Mg，Ca，Na または K の塩化物をそれぞれ 43.00%v/vEtOH に 2.5 ～ 10mM/L 溶解し，動粘度を測定した結果を Fig. 1 に示した。

43.00%v/vEtOH に $MgCl_2$ または $CaCl_2$ を溶解すると，金属塩の濃度に比例して動粘度は増加した。しかし，NaCl または KCl を溶解すると動粘度は減少した。Na 及び K はアルカリ金属なので，この傾向を確認するため，LiCl についても同様に測定した。43.00%v/vEtOH に LiCl を溶解した場合，動粘度はわずかに増加し，NaCl または KCl のように減少しなかった。

(2) 水

水に $MgCl_2$，$CaCl_2$，NaCl，KCl または LiCl をそれぞれ 2.5 ～ 10mM/L 溶解し，動粘度を測定した結果を Fig. 2 に示した。各塩類とも濃度に比例して動粘度は増加したが，動粘度の変化は小さかった。

(3) EtOH

EtOH に $MgCl_2$，$CaCl_2$ または LiCl をそれぞれ 2.5 ～ 10mM/L 溶解し，動粘度を測定した結果を Fig. 3 に示した。各塩類とも濃度に比例して動粘度が増加したことは，各金属イオンは EtOH と溶媒和を生成することを示している。

NaCl または KCl の 2.5mM/L 相当量を EtOH に添加したが溶解しなかった。

(4) Mg^{2+}，Ca^{2+} と Na^{+}，K^{+} の比較

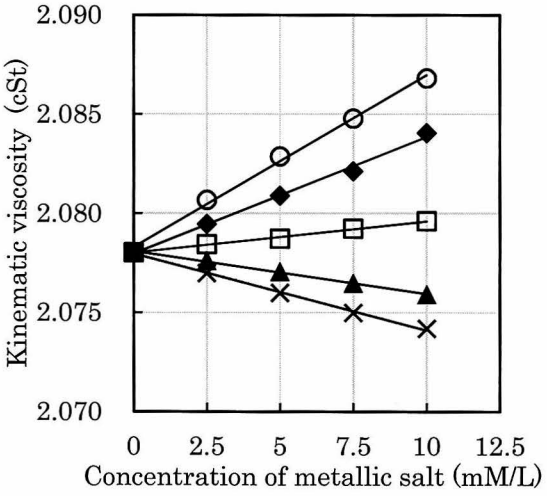

Fig. 1 Kinematic viscosity of the 43.00 %v/v ethanol solutions containing metallic salt.
Measured temperature of kinematic viscosity was 30.00 ± 0.01℃.
Symbols ; ○ , $MgCl_2$; ◆ , $CaCl_2$; □ , LiCl; ▲ , NaCl; × , KCl.

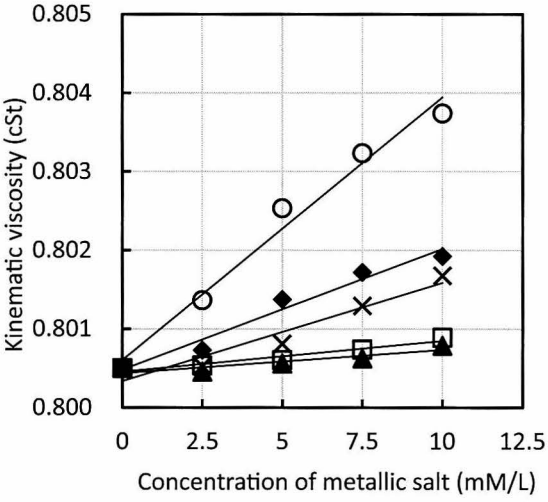

Fig. 2 Kinematic viscosity of water solutions containing metallic salt.
The experiment was done as in Fig. 1.
The symbols are the same as Fig. 1

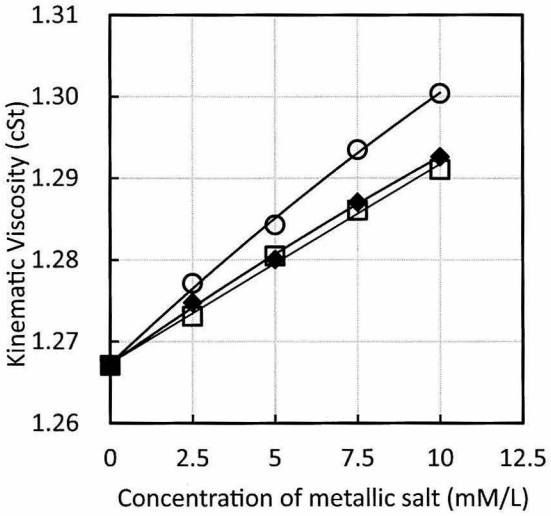

Fig. 3 Kinematic viscosity of ethanol solutions containing metallic salt.
The experiment was done as in Fig. 1.
Symbols ; ○ , $MgCl_2$; ◆ , $CaCl_2$; □ , LiCl.

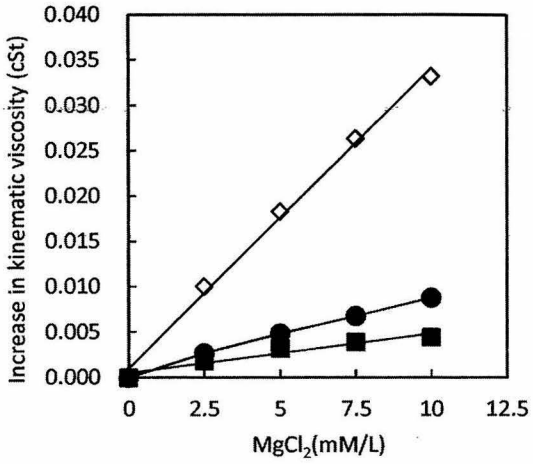

Fig. 4 Kinematic viscosity of solvents containing $MgCl_2$.
The experiment was done as in Fig. 1.
Symbols ; ◇ , ethanol; ● , 43.00%v/v ethanol; ■ , water.

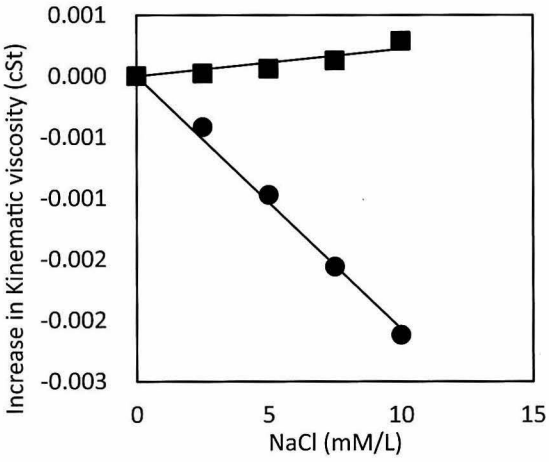

Fig. 5 Changes in the kinematic viscosity of solvents by dissolution of NaCl.
The experiment was done as in Fig. 1.
Symbols ; ■ , water; ● , 43.00%v/v ethanol.

用いた塩類はすべて塩化物であるから Fig. 1 ～ 3 における $MgCl_2$ と $CaCl_2$（陽イオンは周期律表第２属元素，アルカリ土類金属）及び NaCl，KCl，LiCl（陽イオンはアルカリ金属）について各グループの陰イオン濃度は等しいから，各グループ内の動粘度の差異は金属イオンの影響と推察された。Mg^{2+} と Ca^{2+} は似通った傾向を示し，また，Na^+ と K^+ は似通った傾向を示した。Li^+ はアルカリ金属であるが，43.00%v/vEtOH に溶解した場合，Fig. 1 に示したように Ca^{2+} と Na^+ の中間程度の動粘度で，動粘度はわずかに増加し，Na^+，K^+ とは傾向が異なった。Li^+ はイオン半径が例外的に小さく Mg^{2+} に匹敵するほどの高い電荷半径比を持っているため，他のアルカリ金属よりむしろ Mg^{2+} に近い性質を示すと報告[26]されていることと一致した。

$MgCl_2$ を 43.00%v/vEtOH，水または EtOH に溶解した場合の，それぞれの溶媒における動粘度の増加量について Fig. 4 に示した。$MgCl_2$ は３種類の溶媒に溶解して動粘度は増加し，EtOH に溶解した場合が最も大きく増加した。

NaCl を 43.00%v/vEtOH または水に溶解した場合の動粘度について Fig. 5 に示した。NaCl を水に溶解すると動粘度はわずかに増加したが，43.00%v/vEtOH に溶解すると動粘度は大きく減少した。NaCl を EtOH に 2.5mM/L 相当量添加したが溶解しなかった。EtOH における NaCl の溶解度は極めて小さく，25℃における溶解度は 0.01mol/L（0.58g/L）と報告[27]されている。

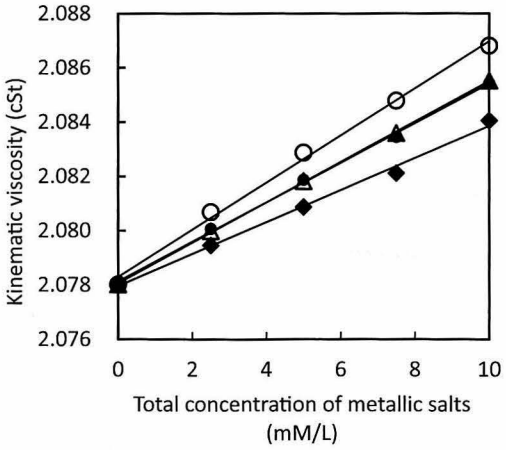

Fig. 6 Kinematic viscosity of 43.00 %v/v ethanol solution containing equal amounts of $MgCl_2$ and $CaCl_2$

The experiment was done as in Fig. 1.
Symbols ; ○, $MgCl_2$; ◆, $CaCl_2$; △, $MgCl_2$ + $CaCl_2$ = 1:1; ●, average of $MgCl_2$(○) and $CaCl_2$(◆).

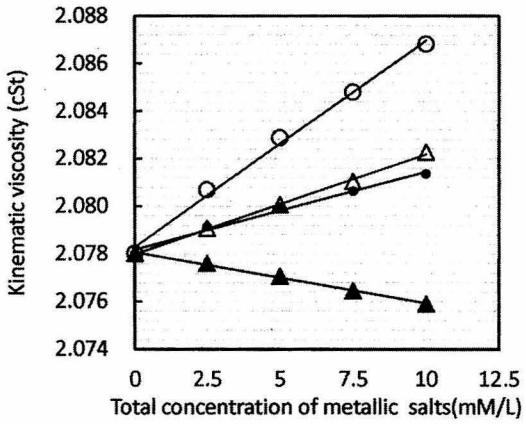

Fig. 7 Kinematic viscosity of a 43.00 %v/v ethanol solution containing equal amounts of $MgCl_2$ and NaCl.

The experiment was done as in Fig. 1.
Symbols ; ○, $MgCl_2$; ▲, NaCl; △, $MgCl_2$ + NaCl = 1:1; ●, average of $MgCl_2$(○) and NaCl(▲).

2. ２種類の塩類を含有する 43.00%v/vEtOH

中曽根ら[8]は，K^+単独より４種類の金属イオン（Mg^{2+}，Ca^{2+}，Na^+，K^+）を合わせて泡盛に加えたほうが，DSC ピーク面積変化は大きかったと報告している。$MgCl_2$ と $CaCl_2$ の mol 濃度が１：１である 43.00%v/vEtOH の動粘度を Fig. 6 に示した。Fig. 6 において，横軸は含有する全イオン濃度である。$MgCl_2$ と $CaCl_2$ を含む液は $MgCl_2$ と $CaCl_2$ 単独の動粘度の中間に近い値であった。Fig. 6 には $MgCl_2$ と $CaCl_2$ をそれぞれ単独に含む溶液の動粘度の平均値も合わせて示したが，$MgCl_2$ と $CaCl_2$ を等しい割合で含む溶液の測定値とほとんど等しかった。

$MgCl_2$ と NaCl を等しい割合で含む溶液についても同様の結果が得られた。$MgCl_2$ と NaCl についての測定結果を Fig. 7 に示す。図には示さないが $MgCl_2$ と KCl についても同様の結果が得られた。したがって，今回用いた塩類が複数溶解している 43.00%v/vEtOH 溶液の動粘度は，各塩類が単独で示す動粘度の和に近い動粘度となる，いわゆる加成性が成立すると推察された。

考　察

1. 43.00%v/vEtOH に $MgCl_2$ または $CaCl_2$ を溶解した場合の動粘度の変化

蒸留工学において溶媒和はよく研究されており，EtOH 水溶液に $CaCl_2$ を溶解した場合，Ca^{2+} と２つの Cl^- に電離し，各イオンは親和力の差に応じて EtOH や水と溶媒和をつくり，溶媒和された EtOH や水は蒸発できないので気液平衡に関与せず，溶媒和していない EtOH や水だけが気液平衡に関与すると報告されており，気液平衡における塩効果（大江モデル）[18]と呼ばれている。

今回使用した溶媒及び各金属塩をそれぞれ 10mM/L 含む溶液の動粘度測定値を Table 1 に示す。

用いた溶媒のみの動粘度は 43.00%v/vEtOH が最も大きかったが，43.00%v/vEtOH に $MgCl_2$ を溶解すると動粘度はさらに増加した。この理由としては気液平衡における大江モデルに従えばよく説明できる。

43.00%v/vEtOH に $MgCl_2$ を溶解すると，Mg^{2+} は水及び EtOH と親和性が大きいから大江モデルで説明されているように水及び EtOH と溶媒和を形成し，動粘度は増加する。この場合，Table 1 から，水和物［H_2O-Mg^{2+}］増加に伴う動粘度増加量は小さいので，溶媒和［EtOH-Mg^{2+}］の影響が大きいと推察された。

Table 1 The kinematic viscosity of solutions containing metal salt used in this study.

Salt	Concentration of salt (mM/L)	Solvent		
		Water (cSt)	Ethanol (cSt)	43.00%v/v Ethanol (cSt)
–	0	0.8005	1.2671	2.0780
$MgCl_2$	10	0.8037	1.3004	2.0883
$CaCl_2$	10	0.8019	1.2926	2.0857
LiCl	10	0.8009	1.2910	2.0796
NaCl	10	0.8008	–	2.0756
KCl	10	0.8017	–	2.0742

*) Measured temperature of kinematic viscosity was 30.00 ± 0.01℃.

以下［ ］は水和または溶媒和物を意味する。

2. 43.00%v/vEtOH に NaCl または KCl を溶解した場合の動粘度の変化

Fig. 2 に示すように NaCl（または KCl，以下同じ）を水に溶解した場合，動粘度は増加するのに Fig. 5 のように，NaCl を 43.00%v/vEtOH に溶解すると動粘度が減少したことは，非常に興味深い現象である。

Table 1 は各溶媒に金属塩を 10mM/L 溶解した時の動粘度であるから，関係する物質の動粘度の大きさは Eq.1 のような関係にあるといえる。

$[EtOH\text{-}H_2O] > EtOH > [H_2O\text{-}Na^+] > H_2O$ (1)

EtOH 水溶液中には［EtOH-H_2O］のほか，水または EtOH のみからなるクラスターが存在していると報告[9,10]されているが，43.00%v/vEtOH に NaCl を溶解した場合，水和物［H_2O-Na^+］が生成しても動粘度は水より大きいから 43.00%v/vEtOH の動粘度が減少する要因にはならない。

今回測定した濃度範囲では NaCl は EtOH に溶解しなかったので溶媒和［EtOH − Na^+］の動粘度は測定できなかった。EtOH における NaCl の溶解度は 0.01mol/L（25℃）[27]と報告されている。一方，文献 28 には Na^+ における EtOH の溶媒和数は 4 ～ 6 であると記載されている。溶媒和数の測定方法は超音波法，NMR スペクトル法など多くの方法があり[28]，それぞれ溶質を溶媒に溶解した状態で測定する方法である。この二つの報告は矛盾するように感じられるがさらに検討したい。生成が確認できなかった溶媒和［EtOH − Na^+］の影響を別にすれば，関係する物質の中では Eq.1 のように［EtOH-H_2O］の動粘度が最も大きく，NaCl を 43.00%v/vEtOH に溶解した時に［EtOH-H_2O］が減少する以外に動粘度が減少する要因がないことから，動粘度が減少する原因は，EtOH と H_2O の水素結合が切断されていると推察されたが，反応機構については今後検討したい。EtOH と H_2O の水素結合切断が起きていると仮定すると，吸熱反応と推察されるので，EtOH 水溶液に NaCl や $MgCl_2$ 等の塩類を溶解した時の溶解熱については今後検討したい。

要　約

1. カメに泡盛を長年貯蔵すると平衡蒸気成分中の EtOH 濃度[7]や蒸発速度[8]などの物理的性状が変化すると報告されているが，このような物理的性状の変化はカメ貯蔵泡盛に含まれていると報告[2,4]されている Mg^{+2}，Ca^{+2}，Na^+ 及び K^+ 等の溶媒和の影響が大きいと推察されたので，$MgCl_2$，$CaCl_2$，NaCl，KCl または LiCl をそれぞれ 43.00%v/vEtOH 水溶液，EtOH または水に 2.5 ～ 10mM/L 溶解し，動粘度を測定した。

2. $MgCl_2$ または $CaCl_2$ を 43.00%v/vEtOH または EtOH に溶解した場合は，水に溶解した場合に比べ動粘度は大きく増加した。塩素イオン濃度は等しいから，このような動粘度の増加は，金属イオンと EtOH から溶媒和が生成しているためと推察された。

3. 43.00%v/vEtOH 水溶液に $MgCl_2$，$CaCl_2$ または LiCl を溶解すると，金属塩の濃度に比例して動粘度は高くなり，NaCl または KCl を溶解すると動粘度は減少した。測定した範囲において EtOH に NaCl，KCl は溶解しなかった。

4. それぞれ単一の金属塩を含有する二つの 43.00%v/vEtOH 水溶液を等量混合すると，二つの液の動粘度の平均値に近い値となった。

参考文献

1) 赤星亮一：農化，**37**，433-438（1963）
2) 玉城武，桑原建治，永嶺順子，高江洲朝清，西谷尚道：醗工，**62**，99-103（1984）
3) 赤星亮一，大熊広一：農化，**59**，1-9（1985）
4) 中曽根早苗，大城寿賀子，名嘉博幸，宇地原敏夫：醸協，**99**，750-757（2004）
5) 赤星亮一，大熊広一：農化，**58**，357-365（1984）
6) 玉城　武，松下和弘，樋岡克哉，高宮義治：農化，**60**，191-197（1986）
7) 赤星亮一，大熊広一：農化，**59**，135-141

(1985)
8) 中曽根早苗，名嘉博幸，宇地原敏夫：醸協，**99**，822-824（2004）
9) N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, and K. Nagami : J. Am., Chem., Soc., **110**, 5246-5255（1988）
10) 脇坂昭弘：分析化学，**59**，743-758（2010）
11) 佐無田隆，谷山健弘，岡村壮一郎，廣あおい：醸協，**110**，37-47（2015）
12) 西谷尚道：本格焼酎製造技術，251-274（財）日本醸造協会（1991）
13) 山本　寛，丸山　隆，堀　潔：化学機械，**16**，168-171（1952）
14) 橋谷元由，平田光補，広瀬泰雄：化学工学，**32**，182-187（1968）
15) Yasuhide Nishi: J. Chem. Eng. Japan, **8**, 187-191（1975）
16) 大江修造：蒸留工学，17-21，（株）講談社（1993）
17) 大江修造，高松秀明：化学工学論文集，**26**，275-279（2000）
18) 大江修造：分離のための相平衡の理論と計算，93-103（株）講談社，（2012）
19) 長井裕美：日本食品工業学会誌，**39**，264-270（1992）
20) 西　信行，最田　優：化学と工業，**47**，168-171（1994）
21) A. Nose, M. Hojo, M. Suzuki, and T. Ueda: J. Agric Food Chem, **52**, 5359-5365（2004）
22) 北條正司，能勢　晶：分析化学，**57**，171-181（2008）
23) 北條正司，能勢　晶：化学工学，**79**，545-547（2015）
24) 玉城　武，桑原建治，永嶺順子，高江洲朝清：醸協，**78**，973-976（1983）
25) 原油及び石油製品－動粘度試験方法及び粘度指数算出方法，JIS K 2283：2000，（財）日本規格協会（2008）
26) F. A. コットン，G. ウィルキンソン，中原訳：無機化学（上），248-284，培風館（1987）
27) 金子正吾：貧溶媒添加法を用いた易溶性塩の晶析に関する研究，博士論文（2002）
28) 戸倉仁一郎：溶媒和，28，化学同人（1972）