

黒糖焼酎の貯蔵における動粘度の変化

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 岡村,壮一郎 廣,あおい
発行元	日本醸造協会
巻/号	110巻1号
掲載ページ	p. 37-47
発行年月	2015年1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



黒糖焼酎の貯蔵における動粘度の変化

佐無田隆・谷山健弘・岡村壮一郎・廣あおい
(町田酒造株式会社)

平成 25 年 12 月 2 日受理

The change in the kinematic viscosity of *kokuto-shochu* by storage length.

Takashi SAMUTA, Takehiro TANIYAMA, Souichiro OKAMURA, Aoi HIROSHI.

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

The relation between kinematic viscosity and years of storage of *kokuto-shochu* was investigated. A positive correlation between kinematic viscosity and years of storage was recognized in the measurement of *kokuto-shochu* which were stored 0.5 – 5 years in a stainless steel tank at ordinary temperatures. A similar tendency was recognized in the measurement of kinematic viscosity of *awamori* stored 1 – 15 years. When kinematic viscosities of *kokuto-shochu* or *awamori* stored 5 – 30 years were measured before and after distillation, no change in the kinematic viscosity by distillation was recognized. When kinematic viscosities of ethanol solution (25.05%v/v) kept 5.4 years in a glass bottle and immediately after dilution of ethanol (99.5%) with distilled water were measured, no difference in kinematic viscosity was recognized. From the results described above, we assume that the cause of the increase in kinematic viscosity of *kokuto-shochu* in proportion to years of storage in a stainless steel tank is the change in the composition of *kokuto-shochu* by chemical reaction and not a change in the ethanol-water cluster.

Key words : 動粘度, 焼酎, 貯蔵, クラスタ, エタノール

緒言

蒸留直後の蒸留酒は香味共に荒く口に含むと刺激が強いが、長期間貯蔵すると口当りはなめらかになり刺激は少なくなる。蒸留酒は貯蔵熟成することにより「とろり」とした口当たり、つまり粘度*1が高くなるようなイメージがあるが、蒸留酒の貯蔵による粘度の変化については報告されていない。

エタノールと水を混和すると密度と粘度は不規則に変化する。エタノール水溶液の密度はエタノールが約

40 %w/w (47.3 %v/v) のとき比例計算により算出した値より最も大きく偏倚し、エタノール水溶液の粘度も極大値を示し、またエタノールと水を混合した時の発熱量も最大となる^{1,2)}。これらの現象の原因はエタノールと水を混和した時にエンタルピーの減少を伴う水和反応が起きるためであり、エタノールの水和物はクラスタ^{2,3)}と呼ばれている。

同一の黒糖焼酎について貯蔵による粘度の変化を経年的に測定するのは困難なので、同一方法で製造された貯蔵年数の異なる黒糖焼酎の動粘度*2を測定した。

*1 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。1 mPa·s = 1 cP である。

*2 動粘度：単位は mm²/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。1 mm²/s = 1 cSt である。本報では cSt を用いた。

動粘度は粘度をその液体の同一状態における密度で除した値^{4,5)}である。

泡盛、ウイスキー、ブランデーなど蒸留酒の貯蔵による変化については多くの報告があり、解説書⁶⁾などでは化学的な変化と物理的な変化に分けて記述されている。本格焼酎の長期貯蔵酒を製造している現場においては貯蔵効果を測定する必要があるが、製造場で活用できるような簡便な測定方法は確立されていない。動粘度を応用して貯蔵効果の測定が可能か合わせて検討した。

方法

1. 動粘度測定方法

動粘度はウペ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 2283⁵⁾ に準じて測定した。動粘度計は粘度計校正用標準液（JS 2.5, 日本グリース（株）製）を用いて校正した。動粘度計に規定量の試料を注入し、30.00 ± 0.01℃ に保った恒温水槽に 30 分間静置後、規定された区間の流下時間をストップウォッチで 1/100 秒まで測定した。恒温水槽内には噴流式攪拌機及び石英ヒーターを設け、ヒーター電圧はスライダにより 38～48 V 間を手動で調節し、水温を 30.00 ± 0.01℃ に保った。

2. タンク貯蔵黒糖焼酎の動粘度測定

黒糖と米麴を原料として発酵させ、減圧または常圧蒸留により製造し、ステンレススチール製タンクに常温で 5 年間以下貯蔵した黒糖焼酎を試料とした（Table 1）。今回測定した黒糖焼酎は、蒸留直後に冷却ろかを行い容量 360 kl のステンレススチール製タンクに貯蔵したものである。タンク 1 本には同一の方法で製造した醪約 98 本分の黒糖焼酎を混合して貯蔵するの

で、酒質は均質化され、タンクごとの製造直後の酒質の差は小さいと考えられる。

動粘度測定に当たっては原酒に蒸留水を加え、アルコール分を 43.00 ± 0.01 %v/v とした。

3. 市販泡盛長期貯蔵酒の動粘度測定

沖縄県那覇市の酒造会社より泡盛新酒及び貯蔵年数の明らかな長期貯蔵酒を購入した。動粘度測定に当たっては、試料に蒸留水を加えアルコール分を 43.00 ± 0.01 %v/v とした。

(1) 新酒：1.8 l 瓶詰め、アルコール分測定値 43.95 %v/v、実験結果の解析では、1 年間タンクに貯蔵後出荷されたと想定した。

(2) 10 年貯蔵酒（カメ貯蔵）：720 ml 瓶詰め、アルコール分測定値 43.72 %v/v、実験結果の解析では貯蔵期間は 10 年とした。

(3) 15 年貯蔵酒（タンク貯蔵）：720 ml 瓶詰め、アルコール分測定値 43.61 %v/v、実験結果の解析では貯蔵期間は 15 年とした。

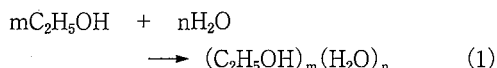
4. 長期間タンク等に貯蔵された黒糖焼酎及び泡盛の蒸留処理による動粘度の変化測定

(1) 蒸留処理

長期間貯蔵された泡盛やウイスキー・ブランデーなどの蒸留酒（以下長期貯蔵酒という）について誘電性⁷⁾、DSC (Differential scanning calorimetry)⁸⁻¹⁰⁾、NMR スペクトル^{11,12)}、平衡蒸気成分中のエタノール濃度¹³⁾、蒸発速度¹⁴⁾などの物理的性状について、エタノール水溶液や貯蔵期間の短い蒸留酒と比較検討した多くの報告がある。長期貯蔵酒と新酒の物理的性状の差異は貯蔵期間に応じて大きく、それらの差異は貯蔵中に Eq. 1 に従って形成されるエタノール-水クラスターの影響が大きいと推察されている。

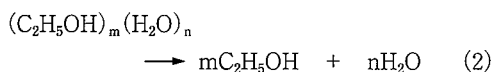
Table 1 Samples of *kokuto-shochu* stored in a stainless steel tank.

Sample No.	Distillation process	Years of storage	Alcohol (% v/v)	Acidity
1	vacuum	5.00	44.3	2.05
2	vacuum	4.50	44.3	2.05
3	vacuum	4.10	44.4	2.05
4	vacuum	3.30	44.5	2.25
5	vacuum	2.10	44.5	2.25
6	vacuum	0.50	44.5	2.30
7	atmospheric	4.50	42.6	2.50
8	atmospheric	4.16	42.2	2.60
9	atmospheric	3.00	43.6	2.75
10	atmospheric	2.75	43.7	2.60



Nishiら¹⁵⁾及び脇坂ら³⁾は特殊な質量分析装置を用いてエタノール水溶液を分析し、同溶液には複数の構造のエタノール-水クラスター（以下[E-W]と略記する）が存在することを報告している。

長期貯蔵酒に、貯蔵中に増加した[E-W]が存在していると仮定すると、長期貯蔵酒を加熱して気化させるとエタノール分子と水分子はバラバラになり長期間かかって形成された[E-W]は破壊されると考えられる。



貯蔵中に増加した[E-W]が動粘度に関係していると仮定すると、長期貯蔵酒を蒸留すると[E-W]が破壊され、蒸留酒製造直後の状態に戻るため、蒸留の前後で動粘度に差異が生じ、その差異の程度から貯蔵効果（または貯蔵年数）が測定できるのではないかと考えられた。

ガラス製フラスコでは蒸留酒を加熱して完全に蒸発させるとフラスコが割れるので、国税庁所定分析法¹⁶⁾では試料の70%が留出したところで加熱を停止する。この方法に従うとエタノールは完全に蒸発していると考えられるが、蒸留残液に粘度のある高沸点物質が残っている可能性があるため、留出液と蒸留残液を混合し、蒸留前のアルコール分（アルコール分はエタノール以外に微量の揮発性物質を含む値¹⁶⁾に等しくして動粘度測定用の蒸留処理液とした。

すなわち、試料100 mlをガラス製フラスコに入れて蒸留し、留出液が70 mlになった時加熱を停止し、室温になってから留出液をフラスコ内の蒸留残液に加え、混合液をろ紙によりろ過し、アルコール分が蒸留前の試料に等しくなるように蒸留水を加え、上記により動粘度を測定した。

(2) 蒸留処理試験用の試料

黒糖焼酎（減圧蒸留後5.0年タンク貯蔵、Alc. 44.01 %v/v）、泡盛（5年貯蔵と表示、Alc. 30.02 %v/v）、及び15年貯蔵と表示のある瓶詰め泡盛を購入後15年経過したもの（Alc. 42.66 %v/v、以後30年保存泡盛）、計3点を試料とした。

5. 長期間保存されたエタノール水溶液の動粘度測定

当研究室において試薬特級エタノールに蒸留水を加

えて調製され、15℃において5.4年間ガラス瓶に保存されて来た溶液で、エタノール濃度は25.05 %v/vであった。

対照は試薬特級エタノールに蒸留水を加えて25.05 %v/vとし、希釈当日上記により動粘度を測定した。

6. チオバルビツール酸価（TBA価）

各試料について国税庁所定分析法注解¹⁶⁾記載の方法により測定し、アルコール分43.0 %v/vに換算した。

7. 使用したその他装置等

アルコール分は酒類用振動式密度計DA-155（京都電子製）、温度計は高精度標準温度計RF-100（Electronic Temperature Instrument社製）、恒温水槽は石英ヒーター・噴流式攪拌機付きガラス製で容量約34 l、全体を発泡ポリスチレンで保温したものを使用した。

結果

1. タンク貯蔵減圧蒸留黒糖焼酎の動粘度

蒸留、冷却ろ過後0.5～5.0年間ステンレススチール製タンクに常温で貯蔵した黒糖焼酎について、30.00 ± 0.01℃、アルコール分43.00 ± 0.01 %v/vにおいてウベローデ型細管式粘度計を用いて動粘度を測定した。測定結果をFig. 1に示した。一つの試料について動粘度は10回測定した。細管式動粘度計は定められた長さの細管を規定量の液体が通過する時間をストップウォッチで測定する方法であるから、測定値にある程度のバラツキが生じるのは避けられない。Fig. 1には測定値（n = 10）の平均値と標準偏差を示した。貯蔵期間0.5年の減圧黒糖焼酎の動粘度は2.06423 (cSt)、5.0年貯蔵酒は2.06479 (cSt)であり、動粘度の相違はわずかであった。しかし、t検定によりP < 0.02において測定値に差があることが認められた。

貯蔵期間0.5年～5.0年の6点の試料について見ると、貯蔵年数の長い試料ほど動粘度は大きく、貯蔵年数と動粘度の相関係数は0.9724であった。

2. タンク貯蔵常圧蒸留黒糖焼酎の動粘度

タンク貯蔵常圧蒸留酒はアルコール分が43 %v/v前後であったので、減圧蒸留酒と比較するため、43.00 %v/vに調製して動粘度を測定した。すなわち、原酒のアルコール分が43.00 %v/v以上の場合には蒸留水を加え、アルコール分43.00 %v/v未満の場合は試薬エタノールを加えて43.00 %v/vとした。Fig. 1と

同様に動粘度を測定し Fig. 2 に示した。測定値 (n = 10) の平均値は貯蔵 2.75 年が 2.06470, 4.5 年が 2.06508 であり, 差はわずかであったが, t 検定により $P < 0.01$ において測定値に差があることが認められた。減圧蒸留酒と同様に貯蔵年数の長い試料ほど動粘度は大きい傾向のあることが認められ, 貯蔵年数の異なる試料 4 点についての貯蔵年数と動粘度の相関係数は 0.9903 であった。

なお, アルコール分を 43.00 %v/v とするため, 少量のエタノールを加えた場合があるが, 後述するように, エタノール水溶液の動粘度は貯蔵年数に影響されないことを確認したためである。

3. 泡盛長期貯蔵酒の動粘度

沖縄県那覇市の酒造会社より泡盛新酒および長期貯蔵酒を購入し, Fig. 1, Fig. 2 と同条件で動粘度を測定した。測定結果を Fig. 3 に示した。動粘度は貯蔵年数の長い試料ほど大きい傾向があることが認められた。

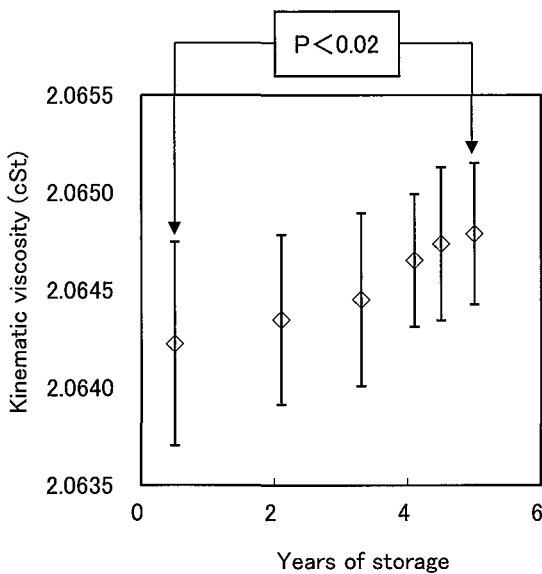


Fig. 1 The kinematic viscosity of *kokuto-shochu* produced by use of a vacuum distillation process. *Kokuto-shochu* was stored in a stainless steel tank (Table 1, No1 ~ 6).

Measured temperature of kinematic viscosity was $30.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$, and the concentration of alcohol was $43.00 \pm 0.01\%v/v$.

Symbols ; \diamond , average of measured value; \perp , standard deviations of measured value.

測定値の平均値 (n = 10) は貯蔵 1 年が 2.06452, 貯蔵 15 年が 2.06549 であり, 測定値について t 検定に

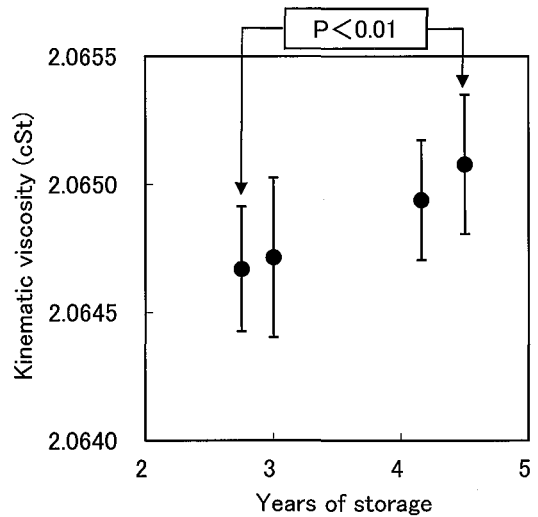


Fig. 2 The kinematic viscosity of *kokuto-shochu* produced by use of an atmospheric distillation process.

Kokuto-shochu was stored in a stainless steel tank (Table 1, No7 ~ 10).

The experiment was done as in Fig. 1.

Symbols ; \bullet , average of measured value; \perp , standard deviations of measured value.

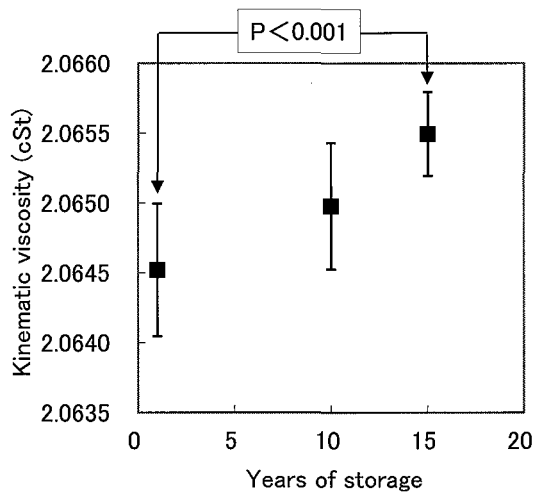


Fig. 3 The kinematic viscosity of awamori.

The experiment was done as in Fig. 1.

Symbols ; \blacksquare , average of measured value; \perp , standard deviations of measured value.

より $P < 0.001$ において差があることが認められた。

4. 黒糖焼酎と泡盛の動粘度

温度 30.00 ± 0.01 °C, アルコール分 43.00 ± 0.01 %v/v において測定した黒糖焼酎及び泡盛の動粘度 (Fig. 1~3) について、測定値をひとつのグラフにまとめると Fig. 4 のようになった。製造方法及び製造場の異なる本格焼酎ではあるが、全体として貯蔵年数の長い焼酎ほど動粘度は大きい傾向が認められ、相関係数は 0.8635 であった。 $r(11, 0.01) = 0.6835$ であるから、黒糖焼酎・泡盛の貯蔵期間と動粘度の相関は高度に有意と言える。

5. チオバルビツール酸価 (TBA 価) の測定

今回動粘度を測定した黒糖焼酎及び泡盛について TBA 価を測定した。TBA 価は食用油脂の酸化度合いの指標とされており、本格焼酎の貯蔵過程で発現する油臭の強さと高度に相関する指標¹⁶⁾とされている。TBA 価の測定値と動粘度の関係を Fig. 5 に示した。

油臭の前駆物質である不飽和脂肪酸エステルは常圧蒸留で多く留出すると報告⁶⁾されているが、Fig. 5 においても TBA 価は常圧蒸留の方が高い傾向が認められた。減圧及び常圧蒸留黒糖焼酎の TBA 価測定値と動粘度の測定値間には、かなり高い相関関係が認めら

れた ($r = 0.8601, n = 10$)。泡盛についても TBA 価の高い方が動粘度が高い傾向が認められたが、貯蔵に伴う TBA 価の変化は当社の黒糖焼酎とは明らかに異なった。常圧蒸留の米焼酎と黒糖焼酎を比較すると黒糖焼酎の方が TBA 価は高いと報告¹⁶⁾されている。

6. 長期間保存された黒糖焼酎及び泡盛の蒸留処理による動粘度の変化

黒糖焼酎 (5年貯蔵)、泡盛 (5年貯蔵及び30年保存) の計3点について蒸留処理を行い、蒸留処理前後の動粘度を測定した (Table 2)。3試料とも蒸留処理前後の動粘度の測定値の差は非常に小さく、蒸留前後の測定値の平均値の差 (蒸留前動粘度基準) は5年貯蔵黒糖焼酎 ($n = 10$) - 0.0055%, 5年貯蔵泡盛 ($n = 6$) 0.0095%, 30年保存泡盛 ($n = 7$) - 0.0038% であった。蒸留前後の動粘度の差はわずかであり、この蒸留処理によっては長期貯蔵酒の貯蔵効果 (貯蔵年数) は測定できなかった。

7. 長期間保存されたエタノール水溶液の動粘度

試薬特級エタノール (99.5%) に蒸留水を加え、15°C においてガラス瓶により5.4年間貯蔵されたエタノール水溶液 (25.05 %v/v) の動粘度と試薬特級エタノ

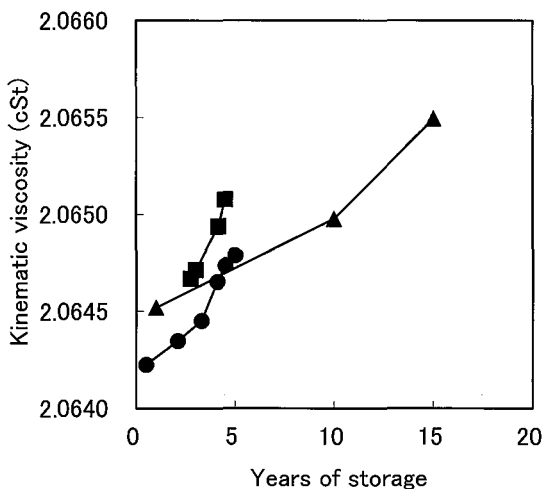


Fig. 4 The kinematic viscosity of *kokuto-shochu* and *awamori*.

The experiment was done as in Fig. 1.

Symbols; ●, *kokuto-shochu*, production method the same as in Fig.1; ■, *kokuto-shochu*, production method the same as in Fig.2; ▲, *awamori*.

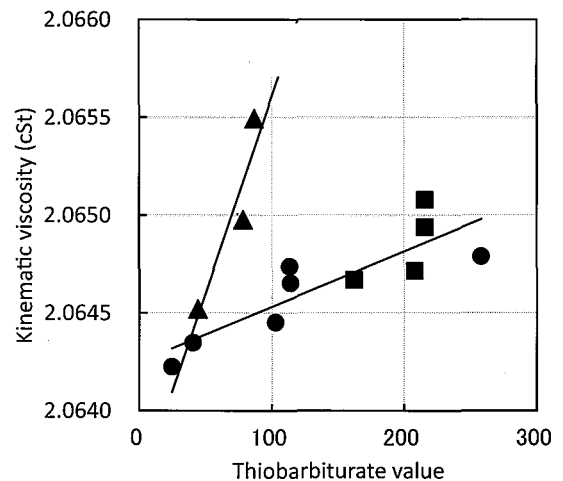


Fig. 5 The relationship of the thiobarbiturate value with the kinematic viscosity of *kokuto-shochu* and *awamori*.

The experiment was done as in Fig. 1.

Symbols; ●, *kokuto-shochu*, production method the same as in Fig.1; ■, *kokuto-shochu*, production method the same as in Fig.2; ▲, *awamori*.

Table 2 Changes in kinematic viscosity by distillation *).

Samples			Kinematic viscosity before distillation			Kinematic viscosity after distillation			Changes in kinematic viscosity	
Name	Years of storage	Alcohol (%v/v)	Mean (A) (cSt)	n	StD. (cSt)	Mean (B) (cSt)	n	StD. (cSt)	Difference (B-A) (cSt)	Rate of change (B-A) × 100/A (%)
Kokuto-shochu	5	44.01	2.08809	10	0.00042	2.08798	10	0.00048	- 0.00011	- 0.0055
Awamori	5	30.02	1.76725	6	0.00046	1.76742	6	0.00049	0.00017	0.0095
Awamori	30	42.66	2.06708	7	0.00076	2.06700	7	0.00082	- 0.00008	- 0.0038

StD.: Standard deviation

*) A sample was distilled by use of a flask, and then the distillate was poured back into the flask.

Table 3 The kinematic viscosity of the ethanol solution.

Samples			Kinematic viscosity				
Name	Years of storage	Alcohol (%v/v)	Mean (cSt)	n	StD. (cSt)	Difference (cSt)	Rate of change (%)
Ethanol solution (I).	0.0	25.05	1.597876	12	0.0007358	- 0.000035	- 0.0022
Ethanol solution (II).	5.4	25.05	1.597841	12	0.0006770		

StD.: Standard deviation.

ールに蒸留水を加えて 25.05 %v/v とし、当日動粘度を測定した結果を Table 3 に示した。貯蔵前後の測定値 (n = 12) の平均値の差は 0.0022 % (貯蔵前動粘度基準) で許容される測定誤差の範囲内と考えられ、エタノール水溶液の貯蔵前後の動粘度は等しいと見なしてよいと推察された。

考 察

1. 長期貯蔵酒の蒸留処理前後に動粘度の差が検出されなかった理由

(1) 実験前の仮定と結果

実験前の仮定と実験結果を整理すると次の通りである。

[実験前の仮定]

- ①蒸留酒を貯蔵すると貯蔵期間に応じて [E-W] が増加する。
- ②貯蔵により形成された [E-W] は動粘度に影響する。
- ③ [E-W] は蒸発すると破壊される。
- ④長期貯蔵酒を蒸留すると、貯蔵により形成された [E-W] は蒸留酒が製造された時の状態に戻る。
- ⑤したがって、長期貯蔵酒を蒸留すると蒸留の前後で動粘度に差が生じる。実験に際しては留出液を蒸留残液に加えて蒸留処理液とする。

[実験結果]

- ①黒糖焼酎及び泡盛は長期間の貯蔵により動粘度は増加した。

②長期貯蔵酒の蒸留処理前後に動粘度の差は検出されなかった

③エタノール (試薬特級, 99.5%) に蒸留水を加え 5.4 年間保存されたエタノール水溶液 (25.05 %v/v) の動粘度は、同等の試薬エタノールを蒸留水により希釈した直後の溶液 (25.05 %v/v) の動粘度と差が認められなかった。

(2) 実験から推察されること

実験の前の仮定及び結果から次のようなことが推察された。

- ①エタノール水溶液または蒸留酒の貯蔵により [E-W] が増加したとしても動粘度の変化は今回の測定方法の検出限界以下であった可能性がある。
- ②エタノール水溶液を長期間貯蔵しても [E-W] は増加しなかった可能性がある。
- ③蒸留酒を長期間貯蔵しても [E-W] は増加しなかった可能性がある。

2. エタノール水溶液及び蒸留酒に含まれる [E-W] に関する報告

エタノール水溶液及び蒸留酒の液体構造については多くの報告がある。主な報告を Table 4 に示した。Table 4 において, [E], [E-W], [W] はそれぞれ「エタノール分子」, 「エタノール及び水分子」, 「水分子」から構成されるクラスターを意味し、報告の中でそれぞれについての言及があることを示す。

- (1) エタノール水溶液中のクラスターに関する報告

エタノールと水を混和すると発熱して [E-W] が生じる。Nishi ら¹⁵⁾ 及び脇坂ら³⁾ 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未貯蔵のエタノール水溶液に多数の構造の [E-W] が存在することを認め報告している。しかし、マススペクトルとして確認された [E-W] について定量分析は行われていない。

貯蔵による [E-W] の変化を調べるためには、エタノール水溶液の貯蔵期間と物性の変化に関する検討が必要と考えられるが、長期間貯蔵されたエタノール水溶液の物性に関する報告は少ない。Table 4 に示したように貯蔵されたエタノール水溶液の物性の変化を検討し、[E-W] に関する記述があるのは赤星の誘電性⁷⁾ 及び融解潜熱⁹⁾ に関する報告だけである。

赤星⁷⁾ は「蒸留酒および酒精水溶液の熟成とその誘電性」について検討し酒精水溶液は、その貯蔵熟成にともなって誘電率は減少すると報告している。

しかし、誘電率の測定⁷⁾ に用いられた酒精水溶液の内、外部から提供を受けた貯蔵年数5年以上の「酒精水溶液」は、K⁺ は 2.5 ~ 3.25 ppm, Na⁺ は 9 ~ 9.25 ppm と記載されており、これらの試料は「新式焼酎」つまり焼酎甲類であると記載されている。したがって、高純度のエタノールを用いて調製された水溶液に関する実験とは認められない。

また、赤星ら⁹⁾ は DSC を用いて熟成蒸留酒及び 28 年間貯蔵したエタノール水溶液の融解潜熱について検討し、エタノールの融解熱に関与するピーク 2 の熱量値は同濃度のエタノール水溶液と比較すると 97.6% 減

少したが、これは熟成したエタノール水溶液が固体に近い凝集状態に移行しているためであり、安定な液体構造を形成するクラスターが存在しているものと思われると報告している。この報告⁹⁾ の中では「著者らの研究室で 28 年間貯蔵熟成させたエタノール濃度 24% のエタノール水溶液」と微量成分の影響を検討するための「精密分析用特級試薬のエタノール」が用いられている。DSC 測定に用いられた「28 年間貯蔵熟成させたエタノール濃度 24% のエタノール水溶液」がどのように調製されたものであるのか明らかでない。この報告⁹⁾ では貯蔵により増加した [E-W] の定量分析は行われていないので、本報における長期貯蔵酒の蒸留処理による動粘度の差を求めるといふ定量的な実験の参考にはできない。

(2) 蒸留酒中のクラスターに関する報告

貯蔵された泡盛、ウイスキー及びブランデーにおける [E-W] に関しては Table 4 に示したように多くの報告において言及されている。

赤星⁷⁾ は蒸留酒および酒精水溶液の熟成とその誘電性について検討し、蒸留酒は貯蔵熟成にともなって誘電率が減少すると報告しているが、[E-W] に関する定量分析は行われていない。DSC に関しては玉城ら⁸⁾、赤星ら⁹⁾、中曾根ら¹⁰⁾ の報告があるが、貯蔵期間が長いほど DSC ピーク面積の変化が大きくなるという報告であり、[E-W] の定量分析は行われていない。

NMR を用いて赤星ら¹¹⁾、玉城ら¹²⁾ は NMR ピーク半値幅と、大河内ら²⁰⁾ はプロトンの交換速度と、それぞれ蒸留酒の貯蔵年数との関係を検討したが

Table 4 Reports on the cluster in Ethanol aqueous solution or spirits.

Year	Author	Literature	Measuring method	Measuring value	Ethanol aqueous solution				Awamori				Whisky				Brandy				
					[W]	[E-W]	[E]	stored years	[W]	[E-W]	[E]	stored years	[W]	[E-W]	[E]	stored years	[W]	[E-W]	[E]	stored years	
1963	R. Akaboshi	7	Dielectric coefficient meter	Dielectric coefficient		△		0.5 ~ 30						△			12 ~ 30				
1984	T. Tamaki, et al.	8	DSC	Peak-transposition in thermogram					△			0.3 ~ 10.8									
1985	R. Akaboshi, et al.	9	DSC	Area of peak		△		28						△			12 ~ 30		△		15 ~ 45
2004	S. Nakasone, et al.	10	DSC	Area of peak					△			15									
1984	R. Akaboshi, et al.	11	NMR	NMR chemical shift, half band width of ¹ H										△			12 ~ 30		△		15 ~ 45
1986	T. Tamaki, et al.	12	NMR	Half band width of ¹⁷ O and ¹ H					△			0.1 ~ 7									
2004	M. Akiyama, et al.	17	NMR	¹ H-chemical shift	△	△	△	0					△	△	△	0 ~ 25					
1988	N. Nishi, et al.	15	Mass spectrometer	Ion intensity of cluster	○	○		0													
1993	Y. Saita	18	Mass spectrometer	Ion intensity of cluster		○		0						○			0 ~ 12				
1994	N. Nishi, et al.	19	Mass spectrometer	Ion intensity of cluster		○		0						○							
2010	A. Wakisaka	3	Mass spectrometer	Ion intensity of cluster	○	○	○	0													
1985	R. Akaboshi, et al.	13	Measuring device of vapor pressure	Vapor pressure										△			12 ~ 30		△		15 ~ 45
2004	S. Nakasone, et al.	14	Electronic balance	Evaporation rate					△			2.16									

[W] : Water cluster, [E-W] : Ethanol-Water cluster, [E] : Ethanol cluster.
○ : Measured, △ : Assumed.

[E-W] の定量分析は行われていない。

最田¹⁸⁾は前述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¹⁵⁾により蒸留直後、8年及び12年間貯蔵されたウイスキーを分析し、貯蔵により大きいクラスターが増加した(マスペクトルのイオン強度が増加した)と報告している。この報告においても[E-W]に関する定量的な分析は行われていない。

以上のように、[E-W]に関する多くの報告があるが、液体構造の検討が主で[E-W]の定量分析は行われていない。

秋山ら¹⁷⁾はNMR及び赤外分光器を用い、エタノール水溶液及びウイスキーから蒸発する水分子数の比とエタノール分子数の比を測定し、マクロなクラスターサイズを求めた。その結果ウイスキーの[E-W]内では7%だけエタノール分子が蒸発しにくくなっていると報告している。[E-W]に関する定量的な報告は秋山ら¹⁷⁾の報告が最初であろうと考えられるが、この報告は液中のクラスターを直接測定したのではなく、蒸発しやすさであり、平衡蒸気成分中のエタノール濃度¹³⁾、蒸発速度¹⁴⁾に関する報告と共通する点があり、[E-W]との関係は次項で述べる。

3. 蒸留酒の貯蔵期間中に増加した無機成分と、エタノールまたはエタノール及び水が溶媒和を形成する可能性

泡盛のカメ貯蔵やウイスキー及びブランデーの樽貯蔵においては貯蔵容器から金属や有機物が溶出すると報告^{19~21)}されている。蒸留酒の熟成に関する報告の内、蒸留酒に含まれる無機成分の影響を示唆した報告も多い。玉城ら⁸⁾はカメ貯蔵泡盛についてDSCによる測定から金属成分が酒精と水の会合状態を促進させていると推察し、古賀ら^{21,24)}は、貯蔵ウイスキー原酒は蒸留すると貯蔵によるDSCピークの特徴が消失し、この留出液に原酒中の相当量の不揮発分を添加すると貯蔵による特徴が再び観察されると報告している。中曾根ら¹⁰⁾はエタノール水溶液(43%v/v)や泡盛に金属イオンを添加すると添加濃度の変化によりDSCピーク(C)の強度が増加することを認めているが、金属イオンの存在は[E-W]形成をより促進すると推察している。

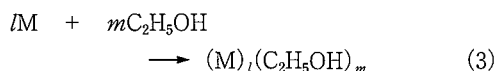
純溶媒に塩類を溶解すると蒸気圧が降下し、沸点が上昇することは「沸点上昇」としてよく知られている。もし、両成分がよく似た特性を持っていると、その系

は理想溶液に近い挙動をする。この場合には全蒸気圧は溶媒の蒸気圧とそのモル分率の積となる。しかし、溶質がイオン化したり、会合したりする場合には溶質のイオン化、または会合の度合いによってきまる²⁵⁾。

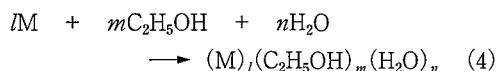
蒸留工学においては、気液平衡に及ぼす塩類の影響について多くの報告^{26~28)}がある。多成分の揮発性物質からなる溶液に塩類を溶解させると相対揮発度に変化する現象は「気液平衡における塩効果」と呼ばれており、溶液中の揮発成分のうち、塩類との親和力の大きな溶媒成分と溶媒和を形成し、その溶媒成分の蒸気圧降下が大きいと報告^{29,30)}されている。この場合の理想溶液からの隔たりは「混合溶媒の蒸気圧降下を示す活量係数」³¹⁾として報告されている。混合溶媒に塩を添加したときに溶媒成分が塩に対して溶媒和を形成し、溶媒和分子は気液平衡に寄与しない「溶媒和モデル」が提案^{31,32)}されている。

カメや樽に長期間貯蔵された蒸留酒には金属や塩類が溶解している^{21~23)}から、[無機イオン-エタノール]または[無機イオン-エタノール-水]により形成される溶媒和が存在している可能性が高い。

カメや樽から溶出した無機化合物またはイオンをMとすると、Mを含む溶媒和は次のように表すことができる。



または



Eq. 3またはEq. 4によって生成した溶媒和は溶液を蒸発させるとそれぞれの式の逆方向に進み、エタノールと水は蒸発して、無機化合物は蒸発しないで残留する。したがって、本報の方法により長期貯蔵酒の蒸留処理を行い、留出液を蒸留残液に加えると、Eq. 3またはEq. 4により溶媒和が再生するため動粘度に差は生じない。

赤星ら¹³⁾は試薬から調製したエタノール水溶液と比較し、長期間貯蔵熟成したウイスキーやブランデーは平衡蒸気成分中のエタノール濃度が低下するが、それは[E-W]が関与していると推察し、中曾根ら¹⁴⁾はエタノール水溶液または新酒と比較し、カメ貯蔵泡盛は蒸発速度が小さいが、カメ貯蔵はより多くの[E-W]が形成するためと推察している。また、秋山

ら¹⁷⁾は上述したように25年貯蔵されたウイスキーの[E-W]内では7%だけエタノール分子が蒸発しにくくなっていると報告している。しかし、この三つの報告における長期貯蔵酒とエタノール水溶液との相異は、[E-W]ではなく、無機イオン(M)とエタノール(E)または水(W)から形成される溶媒和(クラスター)[M-E]または[M-E-W]が関与し、相対揮発度に変化しているためではないかと推察される。

中曽根ら¹⁰⁾は金属イオンを蒸留酒に混和すると直ちにDSCのピークCの強度が増加したと報告しているが、これはEq. 3またはEq. 4により進行したと推察され、[M-E]または[M-E-W]の形成には時間を要しないと推察される。

西ら¹⁹⁾は市販天然水割りウイスキー(エタノール12%)とエタノール水溶液(エタノール12%)を前述の質量分析計¹⁵⁾で分析し、「ウイスキーの方がエタノール12量体以上の、質量数の大きなクラスターのスペクトル強度が大きかったが、実際には更に大きなクラスターの断片である可能性があり、溶液内の会合平衡には年という時間は必要でないことから、長期間の樽貯蔵の間に樽材から徐々に溶け出した物質、あるいはその酸化物がこれらのクラスターを安定させるベッドになっているのではないかと考えている」と述べている。

金属または塩類とエタノール及び水から形成される溶媒和が存在する場合、質量分析計内では無機成分を含む大きな会合体が真空中でそのままイオンになるとは考え難いから、無機成分を含む溶媒和が分解し断片化されたクラスターが検出されたとも推察される。

4. 長期貯蔵酒の動粘度増加の要因

以上のことから、長期貯蔵酒の蒸留処理において動粘度の差が認められなかった原因は次の2点が考えられるがどちらかは現時点では不明である。

- ①蒸留酒の貯蔵期間中に増加した[E-W]による動粘度の変化は検出限界以下であった。
- ②貯蔵期間中に[E-W]は増加しなかった。

今回測定した黒糖焼酎及び泡盛の貯蔵における動粘度の増加には、蒸留処理により検出できるような[E-W]による動粘度の変化が影響していないことは明らかであり、別の要因が影響していると推察された。

本格焼酎に含まれる不飽和脂肪酸のエチルエステルは貯蔵中に加水分解されて不飽和脂肪酸を生じ、それ

が油臭の前駆物質である^{6,16)}ことはよく知られている。TBA値は本格焼酎の油臭の強さと高度に相関する指標¹⁶⁾とされているが、Fig. 5はTBA値の高い黒糖焼酎または泡盛ほど動粘度が高いことを示している。Fig. 4は貯蔵期間が長いほど動粘度は大きいことを示していることから、黒糖焼酎及び泡盛の貯蔵における動粘度の増加には化学反応による組成変化が影響していることは明らかである。

なお、今回の黒糖焼酎はステンレススチールタンクに貯蔵したものであるため、試料の無機成分含量についての分析は行っていない。

5. 貯蔵中の動粘度変化に影響する成分について

黒糖焼酎の動粘度は、常圧蒸留の方が減圧蒸留よりわずかに大きかった。減圧蒸留より常圧蒸留の方が蒸留温度が高いため、常圧蒸留酒の方が高沸点成分含量が多いと考えられるが、Table 1に示したように常圧蒸留酒の方が酸度が高いことも影響していると推察された。Table 1において酸度を酢酸に換算¹⁶⁾すると減圧蒸留119～133 mg/l、常圧蒸留151～163 mg/l (Alc. 43 %v/v)となる。カルボン酸は二量体として存在し、ギ酸の沸点(100.5℃)はちょうどギ酸の二量体に相当した分子量(92)をもつ非会合性物質と同じ位である³³⁾。粘度についても同様であり、酢酸より分子量の大きな酢酸エチル(分子量88.11)の粘度(20℃)は0.4583 [$\times 10^{-2}$ cP]であるのに対し、酢酸(分子量60.05)の粘度(20℃)は1.211 [$\times 10^{-2}$ cP]と大きい³⁴⁾。

本格焼酎の貯蔵における成分変化については多くの報告⁶⁾があり、カメ貯蔵と密閉容器貯蔵に分けて報告されている。カメ貯蔵に比べ密閉容器貯蔵の場合は変化する成分は少ないが、低沸点エステル化合物の揮散及び不飽和脂肪酸エステルの酸化分解により総エステルが減少し、脂肪酸が増加すると報告されている。玉城ら³⁵⁾は泡盛の貯蔵における脂肪酸の変化について報告しているが、新酒(n=14)と長期貯蔵酒(n=15, 4～11年間密閉容器に貯蔵)を比較すると、明らかな増加が認められたカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸及びミリスチン酸の合計増加量の平均は5.4 mg/l (Alc. 100 %v/v換算)であったと報告している。脂肪酸の増加量は微量であるが、酢酸などとの会合体が形成されると、動粘度を増加させる要因になると推察される。

要 約

1. 黒糖焼酎（タンク5年以下貯蔵，常圧及び減圧蒸留）及び泡盛（カメ10年及びタンク15年貯蔵）の動粘度を測定した結果，貯蔵年数が長いほど動粘度が大きい傾向が認められ，また，貯蔵年数が長いほどTBA値が高い傾向が認められた。
2. 製造後約5～30年間経過した黒糖焼酎及び泡盛を蒸留処理（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）しても動粘度に変化は認められず，蒸留処理による貯蔵効果の測定はできなかった。
3. エタノール（試薬特級，99.5%）に蒸留水を加え5.4年間保存されたエタノール水溶液（25.05%v/v）の動粘度は，同等の試薬エタノールを蒸留水により希釈した直後の溶液（25.05%v/v）の動粘度と差が認められなかった。
4. 以上のことから黒糖焼酎の貯蔵による動粘度の増加にはエタノール-水クラスターの変化は影響しておらず，化学反応による組成変化が影響していると推察された。

謝 辞

本研究の実施と発表を認めていただいた町田酒造株式会社代表取締役社長町田實孝氏に深く感謝します。

文 献

- 1) 日本化学会編：化学便覧，基礎編，丸善出版（1993）
- 2) 菊池誠，及川瑛子：日化，**88**，1260～1267（1967）
- 3) 脇坂昭弘：分析化学，**59**，743～758（2010）
- 4) 液体の粘度測定方法，JIS Z 88.3，2011：（財）日本規格協会（2011）
- 5) 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）
- 6) 本格焼酎製造技術，251～285，（財）日本醸造協会（1991）
- 7) 赤星亮一：農化，**37**，433～438（1963）
- 8) 玉城武，桑原建治，永嶺順子，高江洲朝清，西谷尚道：醸工，**62**，99～103（1984）
- 9) 赤星亮一，大熊広一：農化，**59**，1～9（1985）
- 10) 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）

- 11) 赤星亮一，大熊広一：農化，**58**，357～365（1984）
- 12) 玉城武，松下和弘，樋岡克哉，高宮義治：農化，**60**，191～197（1986）
- 13) 赤星亮一，大熊広一：農化，**59**，135～141（1985）
- 14) 中曾根早苗，名嘉博幸，宇地原敏夫：醸協，**99**，822～824（2004）
- 15) N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima. and K. Nagami : J. Am., Chem., Soc., **110**, 5246～5255（1988）
- 16) 注解編集委員会編：第4回改正国税庁所定分析法注解，日本醸造協会，34～49（1993）
- 17) 秋山稔，三上慶治：醸協，**101**，178～185（2004）
- 18) 最田優：表面科学，**14**，238～242（1983）
- 19) 西信行，最田優：化学と工業，**47**，168-171（1994）
- 20) 大河内正一，石原義正，稲葉慎，上平恒：農化，**79**，679～683（1995）
- 21) 古賀邦正，竹内光枝：醸協，**76**，722～725（1980）
- 22) 玉城武，桑原建治，永嶺順子，高江洲朝清：醸協，**78**，973～976（1983）
- 23) 日本醸造協会編：醸造物の成分（1999）
- 24) 古賀邦正：化学と生物，**26**，260～264（1988）
- 25) 児玉信次郎訳：ハウゲン・ワトソン・ラガッツ化学反応工学（I），丸善，96（1964）
- 26) 山本寛，丸山隆，堀潔：化学機械，**16**，188～170（1952）
- 27) 橋谷元由，平田光補，広瀬泰雄：化学工学，**32**，182～187（1968）
- 28) Yasuhide Nishi: J. Chem. Eng. Japan, **8**, 187～191（1975）
- 29) 古賀邦正：日本食品工業学会誌，**26**，311～324（1979）
- 30) 大江修造：蒸留工学，（株）講談社サイエンスイフィク，17～21（1990）
- 31) 大江修造，高松秀明：化学工学論文集，**26**，275～279（2000）
- 32) Hideaki Takamatsu, Shuzo Ohe : Fluid Phase Equilibria, **194**～**197**，701～715（2002）
- 33) 中西香爾訳，L. フィーザー，M. フィーザー：フィーザー有機化学（上），丸善，152～153（1963）

- 34) 大江修造：設計者のための物性定数推算法，日
刊工業新聞社，227（1985）
Nagamine: J. Ferment. Technol, **64**, 11 ~ 16
（1986）
- 35) Takeshi Tamaki, Yoshiharu Takamiya, Junko
-