

琉球大学学術リポジトリ

[報文]泡盛の構造と物性1 : 粘度の測定とその経時変化

メタデータ	言語: 出版者: 南方資源利用技術研究会 公開日: 2014-10-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 寺尾, 新司, 中根, 潤, 岡本, 修, 儀間, 敦夫, 池部, 修, 上原, 與盛, TERAO, Shinji, NAKANE, Jun, OKAMOTOT, Osamu, GIMA, Atsuo, IKEBE, Osamu, UEHARA, Yosei メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/0002016575

泡盛の構造と物性 I — 粘度の測定とその経時変化 —

寺尾新司*, 中根 潤*, 岡本 修†, 儀間敦夫††, 池部 修*, 上原與盛*

琉球大学理学部海洋自然科学科*

(株)ネオス†

オリオンビール(株) 名護工場 醸造部 醸造課††

The Structure and Physical Properties of Okinawan Spirils, AWAMORI. — Viscosity Measurements and its Aging Effect

Shinji TERAO*, Jun NAKANE*, Osamu OKAMOTO†, Atsuo GIMA††, Osamu IKEBE* & Yosei UEHARA*

* Department of Chemistry, Biology and Marine Science, College of Science, University of the Ryukyus, Senbaru-1, Nishihara-cho, Okinawa 903-01, JAPAN

† Neos Company, Inc., Kano-cho, 6-2-1, Cyuo-ku, Kobe, Hyogo

†† ORION BREWERIES, LTD. NAGO PLANT Brewing Section, Agarie2-2-1, Nago-city, Okinawa

緒 言

泡盛に関する研究は、これまで幅広い分野で行われており、古くは、宮里等による成分研究¹⁾やもろみの発酵経過中の化学成分の変化²⁾等がある。近年は、玉城等による新酒—古酒間での一般化学成分の差異³⁾や泡盛の酸敗酒と正常酒⁴⁾についての研究が報告されている。また核磁気共鳴 (NMR) 法による研究等⁵⁾も数多くなされている。そのうち、泡盛を含めたエタノール水溶液 (水—エタノール混合溶媒) の溶液構造の研究には、誘電率測定、蒸気圧測定、視差走査熱量測定 (DSC)⁶⁾、そしてNMR法によるものがある。そのNMR法による研究では赤星等⁷⁾によると水分子のOH基のプロトンNMRスペクトルの形状がブロードになり、半値幅の増大が認められていることからエタノール水分子内の水素結合がAging効果により増大していくと説明されている。しかし、玉城等によると、逆に¹⁷O-NMRシグナルの線幅が減少

することから、分子運動の自由度が増加し、このことにより泡盛の熟成過程は水の水素結合が切断され、クラスターが小さくなっていく過程と推測 (考察) してはいるが、その構造については理論的には解明されていない⁵⁾。以上のように、泡盛を含む水—エタノール混合溶媒の構造についての研究はまだ解明されていない。

ところで、これまで泡盛の溶媒構造について粘度のデータに基づいた考察は報告がない。一般に粘度は溶液の構造と深い関わりがあることが知られている。著者等は泡盛の熟成についての、粘度の測定から何らかの知見が得られるものと確信した。そこで、今回泡盛の経時変化による粘度の変化を測定した。その測定データから泡盛の新酒—古酒間での溶媒構造の変化について考察を行った。

実験方法

試料集め (Sampling)

実験で使用したサンプル名、年代、製造日はTable 1に示した。サンプルは、1990年8月、

*沖縄県西原町千原1

1991年6月に新酒4品、古酒7品、また1993年8月に新酒6品、の合計17品である。またサンプリング方法は、実際に酒造所に行き製造年月日、銘柄等を確認した上で、予め洗浄済みの中蓋付きのガラス容器(5ℓ)に入れ保存したものである。(酒造所によっては瓶詰めのもをそのまま持ち帰ったものもある)。そしてすべてサンプルは、暗室に3~4年間保存していたものである。

これらのサンプルの命名は、最初のアルファベット大文字(A~F)は6種の酒造所を区別(A、B、Cは南部地区、D、E、Fは北部地区)にするため、後ろの続く小文字は○が製造後1~2年、○○が製造4~5年、○○○が製造後8~9年、そして1○○○が製造後13~14年たったものを示している。

測定機器

本研究で使用した測定機器は次のようなものである。

循環式電子冷却装置

東洋製作所 TE-106DA

粘度計

柴田科学機器工業株式会社ウペローデ

2613-0001 (粘度計定数: 0.00108)

2613-0003 (粘度計定数: 0.00271)

測定

(1) 密度測定

密度測定は、循環式冷却装置で25.00±0.03℃に調整した恒温槽を使用し、文献⁸⁾に従って行った。

(2) 粘度測定

粘度測定も密度測定と同様に文献⁸⁾に従って行った。また粘度は先に求めた密度の値を用いて以下の方法で算出した。

• 動粘度の計算

動粘度 (cSt) = 粘度定数 × 流下時間

• 粘度の計算

粘度 (cP) = 動粘度 (cSt) × 密度 (g/cm³)

結果と考察

Table 1には今回測定した試料名が示されている。Sample Ao~Dooまでは新酒の購入年月とおおよその熟成年数が示されている。Aooo~Clooまでは酒造所からの試料にもとづくおおよその熟成年数を記してある。

Table 2には各Sampleの密度と粘度の経時変化による測定結果が示されている。

Table 3には玉城等の論文^{3), 4)}から抜粋したdataが載せてある。

Table 1 Sample Name of Awamori

Sample Name	Aging (year)	Produced day
Ao	1~2	1993.12
Bo	1~2	1993. 7
Do	1~2	1992.12
Fo	1~2	1993. 8
Aoo	4~5	1990. 2
Boo	4~5	1989. 8
Coo	4~5	1990. 2
Doo	4~5	1990.11
Aooo	8~9	
Cooo	8~9	
Dooo	8~9	
Eooo	8~9	
Fooo	8~9	
Cloo	13~14	

Table 2 The density and viscosity of Awamori

Sample	Density (g/cm ³)			Viscosity (cP)		
	H 2	H 5	H 6	H 2	H 5	H 6
Ao		0.937	0.937		2.310	2.259
Bo		0.938	0.938		2.317	2.246
Do		0.935	0.936		2.291	2.261
Fo		0.937	0.937		2.298	2.254
Aoo	0.937	0.937	0.939	2.311	2.290	2.246
Boo	0.938	0.939		2.317	2.291	
Coo	0.942	0.943		2.276	2.263	
Doo	0.935	0.935	0.935	2.295	2.273	2.276
Aooo	0.939	0.939	0.939	2.268	2.252	2.252
Cooo	0.942	0.942	0.943	2.256	2.240	2.238
Dooo	0.939	0.939	0.939	2.269	2.255	2.243
Eooo	0.940	0.940	0.940	2.267	2.253	2.243
Fooo	0.939	0.939	0.939	2.272	2.265	2.251
Cloo	0.944	0.944	0.944	2.230	2.230	2.221

Table 3 General Components in Awamori (ppm at 100% alcohol)^{a)}

Sample No. Components	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	ppm	10 ⁻³ mol/kg	ppm	10 ⁻³ mol/kg	ppm	10 ⁻³ mol/kg
Carbonyl Alcohol						
Acetaldehyde	58.0	1.5	89.9	2.2	76.3	1.9
Diethyl alcohol	5.5	0.1	17.3	0.3	8.8	40.9
n-Propyl alcohol	554.3	9.2	511.0	0.8	545.0	9.1
Isobutyl alcohol	1218.0	16.4	1597.1	2.2	1343.9	18.1
b-Butyl alcohol	6.2	0.1	8.6	0.0	6.1	0.0
Isoamyl alcohol	2060.9	23.4	2344.6	26.2	2310.2	26.2
Total	3902.9	50.7	4568.5	59.3	4290.3	55.6

Table 3 Continued

Sample No. Components	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	ppm	10 ⁻³ mol/kg	ppm	10 ⁻³ mol/kg	ppm	10 ⁻³ mol/kg
Organic Acid						
Formic	0.0	0.0	0.0	0.0	6.6	0.1
Acetic	98.9	1.7	100.5	1.7	51.9	0.9
Propionic	10.2	0.1	6.2	0.1	5.9	0.1
Isobutyric	10.7	0.1	10.6	0.1	6.8	0.1
Butyric	2.0	0.0	2.5	0.0	2.1	0.0
Isovaleric	3.8	0.0	3.8	0.0	2.8	0.0
Valeric	0.3	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0
Caproic	3.4	0.0	3.7	0.0	3.9	0.0
Caprylic	5.5	0.0	6.6	0.0	6.3	0.0
Capric	4.5	0.0	6.3	0.0	5.5	0.0
Lauric	1.3	0.0	1.2	0.0	1.3	0.0
Myristic	1.2	0.0	1.5	0.0	1.3	0.0
Palmitic	0.6	0.0	6.4	0.0	5.9	0.0
Stearic	0.5	0.0	0.5	0.0	0.6	0.0
Oleic	0.8	0.0	1.0	0.0	0.9	0.0
Linoleic	1.3	0.0	1.5	0.0	1.5	0.0
Lactic	8.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	153.3	2.2	152.4	2.1	103.5	1.4

a) data cited from Ref. 3, 4

Table 3 Continued

Sample No. Components	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	ppm	10^{-3} mol/kg	ppm	10^{-3} mol/kg	ppm	10^{-3} mol/kg
Ester						
Ethyl acetate	129.4	1.5	247.2	2.8	194.6	2.2
Ethyl caproate	1.0	0.0	2.5	0.0	3.0	0.0
Ethyl caprylate	9.0	0.1	20.0	0.1	28.0	0.2
Isoamyl caprate	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
Ethyl caprate	14.6	0.0	34.8	0.2	45.1	0.2
Isoamyl lcaprylate	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ethyl laurate	2.9	0.0	9.1	0.0	7.2	0.0
Isoamyl caprate	0.2	0.0	0.8	0.0	0.6	0.0
Ethyl myristate	5.4	0.0	12.4	0.1	9.5	0.0
Ethyl palmitate	19.7	0.0	39.7	0.1	23.1	0.1
Ethyl stearate	0.7	0.0	0.8	0.0	0.6	0.0
Ethyl oleate	3.3	0.0	5.8	0.0	3.3	0.0
Ethyl linoleate	6.1	0.0	11.8	0.0	8.4	0.0
β -Phenethyl acetate	16.9	0.1	15.8	0.1	10.1	0.1
Diethyl succinate	4.1	0.0	5.3	0.0	8.8	0.1
Ethyl phenyl acetate	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
Total	213.6	1.9	406.3	3.5	342.7	2.9

Table 3 Continued

Sample No., Components	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	ppm	10^{-5} mol/kg	ppm	10^{-5} mol/kg	ppm	10^{-5} mol/kg
High Alcohol(\diamond C ₆)						
n-Hexyl alcohol	0.5	0.5	0.1	0.1	0.3	0.3
1-Octen-3-ol	2.6	2.2	0.0	0.0	trace	
n-Octyl alcohol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
n-Decyl alcohol	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
β -Phenethyl alcohol	106.1	86.9	103.8	85.0	97.6	79.9
Total	109.4	89.7	104.1	85.2	98.2	80.4

Table 3 Continued

Sample No. Components	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	ppm	10^{-7} mol/kg	ppm	10^{-7} mol/kg	ppm	10^{-7} mol/kg
Sulfur						
Dimethyl sulfide	5168	831.7	4299	691.8	5673	912.9
Dimethyl disulfide	0	0.0	27	2.9	0	0.0
Total	5168	831.7	4326	694.7	5673	912.9

Table 3 Continued

	Metallic	mean : ppm	10^{-6} mol/kg
Fe	Young (n=12)	0.018	0.03
	Old (n=10)	0.043	0.08
Ca	Young (n=12)	0.350	0.87
	Old (n=10)	7.610	19.00
Zn	Young (n=12)	0.052	0.08
	Old (n=10)	0.246	0.38
Pb	Young (n=12)	0.008	0.01
	Old (n=10)	0.006	0.01
Na	Young (n=12)	0.585	2.55
	Old (n=10)	7.894	34.34
Cu	Young (n=12)	0.013	0.02
	Old (n=10)	0.179	0.28
Mn	Young (n=12)	0.001	0.01
	Old (n=10)	0.045	0.08
Mg	Young (n=12)	0.045	0.19
	Old (n=10)	2.042	8.40
K	Young (n=12)	0.066	0.17
	Old (n=10)	3.442	8.80
Total	Young (n=12)	1.138	3.91
	Old (n=10)	21.507	71.35

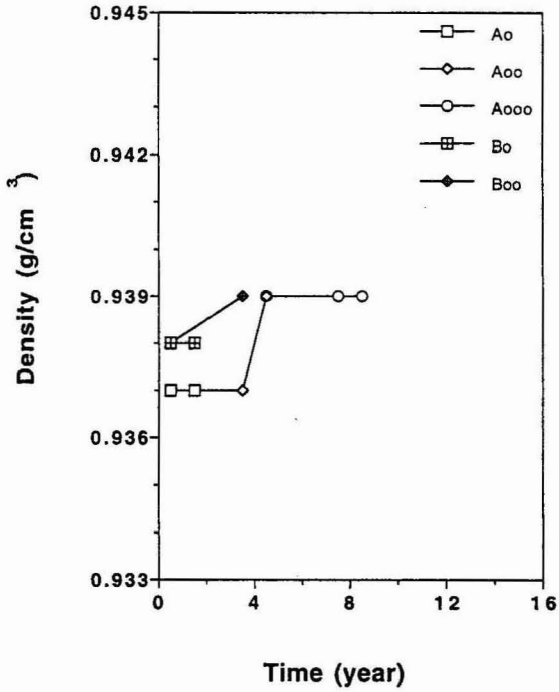


Figure 1-i The density changed of Sample A and B with Aging time at 25°C

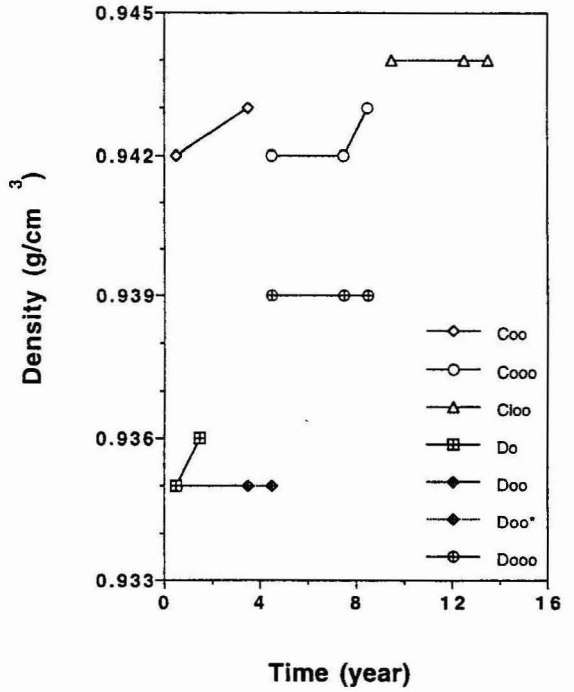


Figure 1-ii The density changed of Sample C and D with Aging time at 25°C

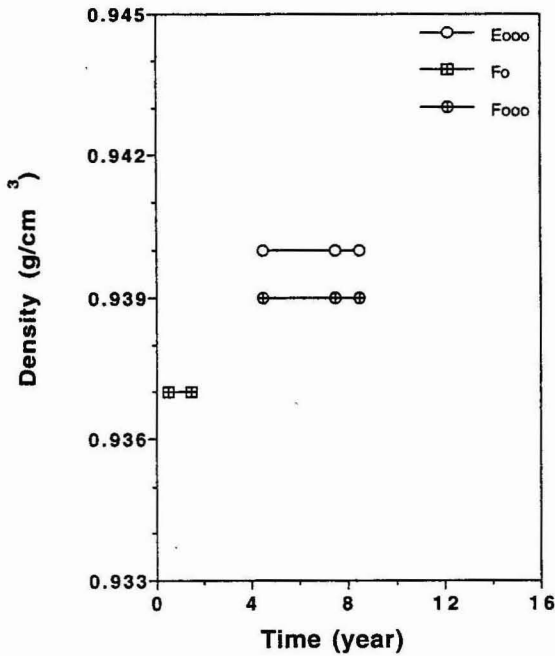


Figure 1-iii The density changed of Sample E and F with Aging time at 25°C

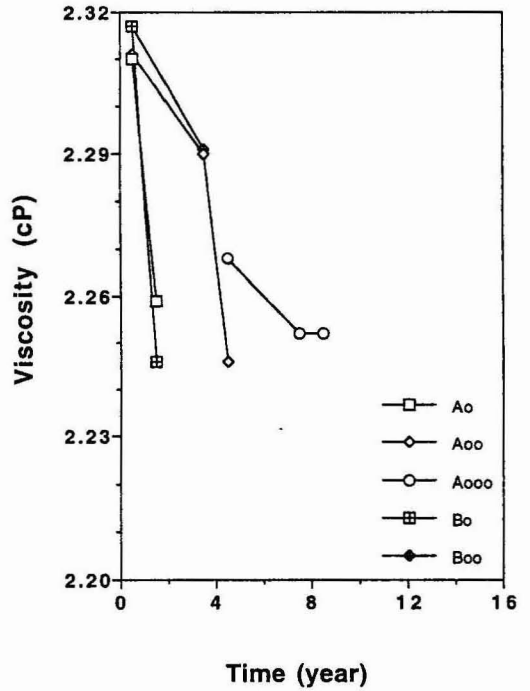


Figure 2-i The viscosity changed of Sample A and B with Aging time at 25°C

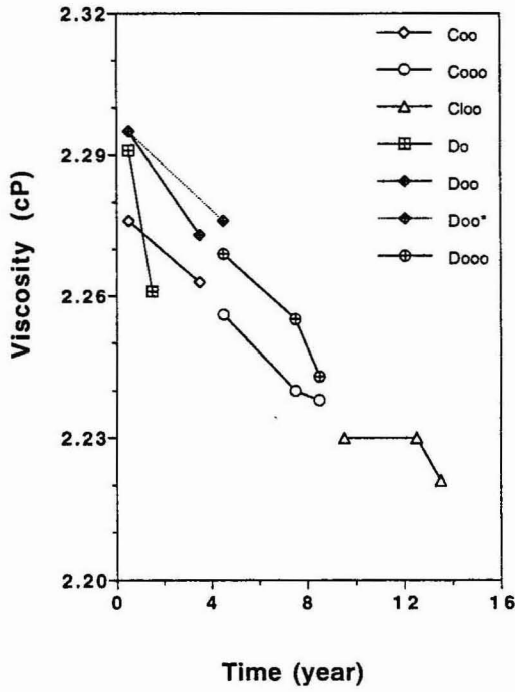


Figure 2-ii The viscosity changed of Sample C and D with Aging time at 25°C

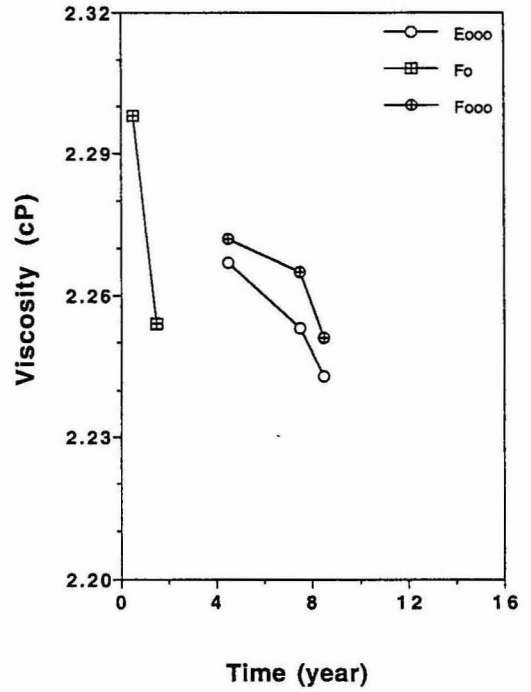


Figure 2-iii The viscosity changed of Sample E and F with Aging time at 25°C

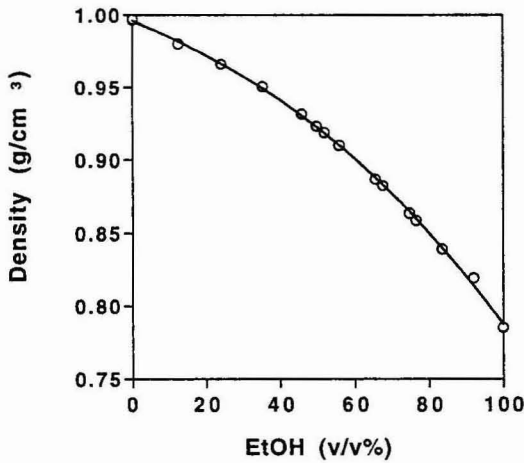


Figure 3 The density of EtOH-Water mixtue at 25°C

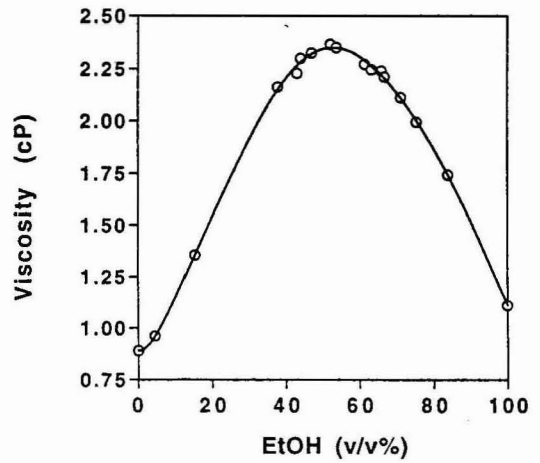


Figure 4 The viscosity of EtOH-Water mixtue at 25°C

Table 4 The density and viscosity EtOH-Water mixtures at 25°C^{b)}

EtOH (v/v%)	Density (g/cm ³)	EtOH (v/v%)	Viscosity (cP)
0.000	0.99704	0.000	0.891
12.464	0.98043	4.561	0.960
24.087	0.96690	15.356	1.356
35.332	0.95067	37.867	2.162
45.881	0.93148	43.070	2.229
49.942	0.92301	44.020	2.301
51.983	0.91868	47.066	2.327
55.934	0.90985	52.118	2.368
65.606	0.88699	53.690	2.354
67.595	0.88233	61.641	2.273
74.761	0.86340	63.250	2.247
76.530	0.85859	65.741	2.243
83.552	0.83911	66.600	2.212
91.967	0.81911	71.045	2.112
100.000	0.78506	75.300	1.995
		83.831	1.744
		100.000	1.113

b) data cited from Ref. 9

Table 5 The relative gradient of density and viscosity of EtOH-Water mixtures

$\delta \rho$	$\delta \eta$	R_1
0.017	-0.226	-0.075

Table 6 The relative gradient of density and viscosity of Awamori

	$\delta \rho$	$\delta \eta$	R_2
Ao	0	-0.051	0
Bo	0	-0.071	0
Do	0.001	-0.030	-0.033
Fo	0	-0.044	0
Aoo	0.002	-0.044	-0.045
Doo	0	0.003	0
Aooo	0	0	0
Cooo	0	-0.002	0
Dooo	0	-0.012	0
Eooo	0	-0.010	0
Fooo	0	-0.014	0
Cloo	0	-0.009	0

a) 密度の経時変化

Table 2にある密度のdataをFig. 1-iからFig. 1-iiiにプロットしてある。図を見やすくするために酒造所(A~F)ごとに図示した。図から明らかなように密度の経時変化はほとんど認められない(変化量が0.1%以下でほとんど無視できる程度の変化である)。ただAooについては明らかに操作誤差以上の変化を示している。それが測定ミスなのか、保存状態に問題があったのかを調べる必要がある。そこで蒸発等による影響があったのかどうかを調べてみる。まず泡盛は主成分が水-エタノール混合溶媒であるので、それらの組成比による密度と粘度の関係を調べる。

Table 4にはDunstan等による水-エタノール混合溶媒の密度と粘度の測定結果を示している。

Fig. 3と4には密度と粘度を図示した。Table 4のdataを使って泡盛のアルコール濃度付近であるアルコール濃度43% (v/v%) 付近の密度と相対変化を計算する。

計算結果はTable 5に示した。

$$R_x = \frac{\delta \rho_x}{\delta \eta_x}$$

Table 5から R_x は-0.075である。更に泡盛の R_x を計算し、その結果をTable 6に示した。Table 5とTable 6の結果からAooの R_x が-0.045となり、Table 5にある-0.075にかなり近い値が得られており、アルコールの蒸発によるWater richへの組成変化が幾分起こっているのではないかと考えられる。また、同一酒造所でもSample名が異なると密度に差がでる場合(AoとAoo, DooとDooo, FoとFoooなど)がある。醸造の時の諸条件、混合水の水質の違いによるものである(アルコール濃度と微量成分濃度に差が認められる)と考えられる。しかし、醸造時の密度の差が泡盛の経時変化に影響をおよぼすものではないことは図から明らかである。

b) 粘度の経時変化

粘度の経時変化も密度と同様にTable 2のdataをいくつかの酒造所ごとにFig. 2-i~Fig. 2-iiiにプロットした。図から粘度が明らかに経時変化を受けていることが分かる。いずれのSampleに於いても新酒の変化量が大きく、古酒になると穏やかになっていく傾向がある。特にAo, Bo, Foの粘度の落ち込みは極めて大きい。新酒に見られるこのような急速な粘度の落ち込みは新酒において、Agingが急速に進行しているか、または特別な化学反応の進行している事が考えられる。そのメカニズムを検討するためにFig. 2-iiiのDooとDoo*のグラフに注目した。Dooはサンプリング用で、諸実験のSampleをDooの容器から採取した。Doo*はDooと同一の泡盛であるが、粘度測定が行われるまで密栓して保管しておいたものである。Fig. 2-iiからDooとDoo*の密度の変化に明らかに差が見られる。Dooは空気との接触が徐々に行われていることから、2つのSampleの粘度の差に酸素が関与していることが予想される。泡盛中のある特定の化学物質の酸化・還元反応で生成した物質が溶媒構造に何らかの影響を与え、粘度の減少を促進させていることが考えられる。

一般に粘度の減少は次のような場合に起こると考えられる。まず、溶液中に溶媒構造破壊性のイオンが増加すると、溶液の粘度はJones-Doleの粘度式

$$\eta / \eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC$$

にしたがって減少する。式中A, Bは各電解質、またはイオンに対して定数で、Aは常に $A > 0$ であるが、Bは溶媒構造破壊性のイオン(または塩)に対しては $B < 0$ である。水溶液系ではAは大体 10^{-2} 付近にある($A \leq 10^{-2}$)。BはKBrやKIのような溶媒構造破壊性のイオンを含む溶液の場合は $B \approx 10^{-1}$ 程度である。したがって、上式から $C < 10^{-2}$ mol/lの濃度では、構造破壊性のイオンが存在していても粘度が減少

はほとんど起こらないことになる。玉城等^{3), 4)}の報告では泡盛のイオン濃度は新酒も古酒もほぼ $\sim 10^{-2}$ mol/l である。しかし著者等は泡盛が経時変化によって粘度が減少することを明らかにした。更に Aging によって泡盛の比伝導度が増加する傾向にあることも著者等によって確かめられている。このことは経時変化によって溶液中で何らかの化学反応(酸化・還元反応が進行し、イオン濃度が増加していることを暗示している。)

もう一つの理由はクラスター形成等による溶媒構造の変化である。Eyring¹⁰⁾等によると液体の粘度は

$$\eta = Ae^{(\Delta E/RT)}$$

で表される。Aは溶媒についての定数、 ΔE は活性化エネルギーである。 ΔE は溶媒構造に大きく依存しており、粘度が溶媒構造の変化に伴って変化することを示している。

玉城等⁵⁾星赤等⁷⁾は泡盛の経時変化に伴って溶媒の水素結合が変化することを示している。著者等は現在、分光学的データを解析中であるが、水素結合の経時変化が認められている。詳細については次報で報告する予定である。

以上の事から、泡盛の粘度の経時変化が主に泡盛の溶媒構造の変化に依存していることが推

測される。更にその溶媒構造の変化にある特定の化学物質が極めて重要な役割を演じているのではないかと思われる。そのメカニズムについては現在、分光学的に追跡中である。

参 考 文 献

- 1) 宮里 與信他、琉球大学農学部学術報告、19,291 (1972)
- 2) 安田 正昭他、琉球大学農学部学術報告、19,299 (1972)
- 3) T. TAMAKI, J. Brew. Soc. Japan, Vol. 78, No. 12, 970 (1983)
- 4) T. TAMAKI, Nippon Nogeikagaku Kaishi Vol. 60, No.12, 1003 (1986)
- 5) T. TAMAKI, Nippon Nogeikagaku Kaishi Vol. 60, No. 3, 191 (1986)
- 6) T. TAMAKI, Hakkougaku Kaishi Vol, 62, No. 3, 99 (1984)
- 7) R. Akahoshi, J. Agri. Chem. Soc. Japan, Vol. 37, No. 8, 433 (1963)
- 8) 東京化学同人、物理化学実験法、第3版 (1988)
- 9) A. E. Dunstain, Z. Phys. Chem. 49,590 (1904)
- 10) 岩波書店、液体の構造と性質 (1976)