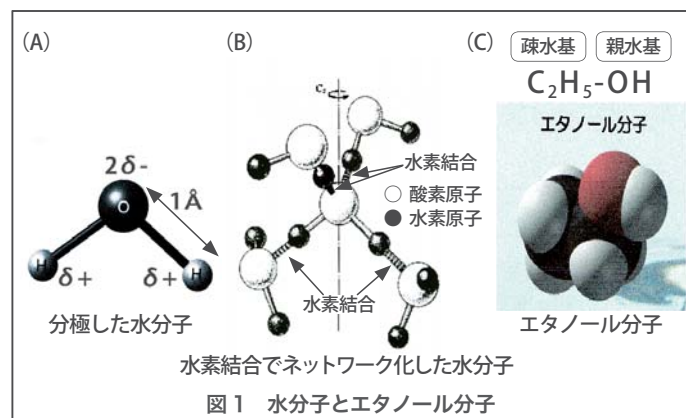


前回までに酒類の貯蔵・貯酒に伴う成分変化について紹介しました。今回は、「貯蔵に伴うエタノールと水の状態変化」について考えたいと思いますが、水そのものが異常な液体であるうえに、エタノールとの相互作用となると一筋縄ではゆきません。現在も、エタノール水溶液の溶液構造は、多くの研究者が取り組む難しい課題です。従って、今回はかなり私見が入りますが、ご了解下さい。最近、エタノール水溶液について興味ある構造モデルが提出されたので、まず、それを紹介いたします。

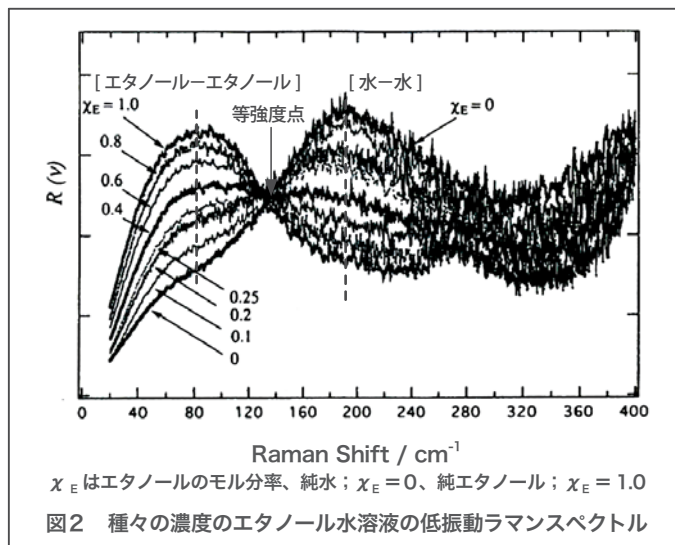
●▲■ エタノール水溶液の構造モデル

水 (H₂O) は安定性のよい液体ですが、それは電子を引き付けやすい酸素原子と与えやすい水素原子から構成されているからです (図 1 (A))。このため、水分子内で電子の偏りが生じ、酸素原子はマイナスに、水素原子はプラスに分極し、水分子にもう一つの水分子が近づくと互いに引き合うこととなります (図 1 (B))。この引き合いが水素結合で、水はこの結合を基本とするネットワーク構造を形成しているため、安定性がよいのです。



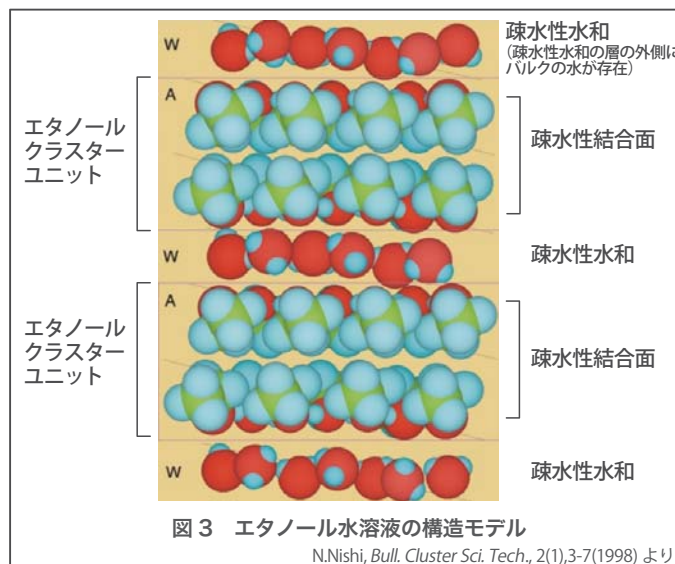
化合物を構成している原子団は水を好む親水基と水を避ける疎水基に分かれますが、エタノール (C₂H₅OH) は親水基の水酸基 (-OH) と、疎水基のエチル基 (-C₂H₅) から構成されている (図 1 (C)) ため水に対して愛憎半ばします。水酸基は水に近づこうとするけれど、エチル基は離れようとしています。従来、水酸基を持つエタノールは親水性の、水とよく混ざり合う物質で大量の水に混ぜると 1 分子ずつバラバラになり、均一に溶けた状態になると考えられていました。ところが、そうではないことを指摘したのは西信之博士 (分子科学研究所、現金沢大) です。溶液の分子間相互作用を測定できるラマン分光法を用いてそのことを指摘しました。種々の濃度のエタノール水溶液の低振動数ラマンスペクトルを重ね合わせたのが図 2 です。この図から、純水の場合は 200cm⁻¹ 付近に水分子どうしの伸縮振動が現れ、純エタノールの場合はエタノール分子どうしの伸縮振動が 80cm⁻¹ 付近に現れます。水にエタノールを加えるに従って、水分子どうしの 200cm⁻¹ 付近の信号が減少し、エタノール分子どうしの 80cm⁻¹ 付近の信号が増加しますが、新たにできるはずのエタノール分子と水分子の結合を示す信号が観察されません。さらに、ある状態から他の状態への変化 (2 状態間の変化) が生じる時のみ観察される「等強度点」が 130cm⁻¹ 付近に見られます。

このことから、エタノール溶液はどのように濃度を変えても、基本的に水分子どうしの結合とエタノール分子どうしの結合しか存在せず、水分子とエタノール分子が結合した状態はないと解釈しました。とはいえ、水分子とエタノール分子の結合がまったくないと理解し



にくいので、水-エタノール結合体ができたとしても、その寿命は短く、水分子どうしやエタノール分子どうしの結合体に比べて、きわめて少ないと考えられます。見た目には均一で透明でも、水とエタノールは決して均一に混合しておらず、それは水分子どうしの集合とエタノール分子どうしの集合との混合物であり、それらが大きさや形をたえず変化させながら動いている、これが低振動数のラマン測定から得られた結論です。

この結果を踏まえ、興味深い構造モデルが提示されました (図 3)。



エタノールに水を加えると、疎水性のエチル基は水を避けて図の下面 (内側) で互にくっつき、安定化します (疎水的相互作用)。エタノールの水酸基は、このクラスタの上面 (外側) に位置し、エタノール分子は水素結合を介して構造がさらに強化され、安定度の高いクラスタを形成します。クラスタとは、原子や分子が結合し、周囲と界面を持った集合体のことです。このとき、エタノールクラスタの外側を取り囲む水は界面に接した状態になります。界面に接した水は、通常の水よりも相互作用を強め、構造化が進んだ状態にあると考えられます。疎水性物質に接した水が、それを避けようとして水分子どうしが集まる性質 (疎水性水和) を持っているのに似た状態です。なお、この図ではエタノールクラスタの周囲の水層を 1 分子の厚さで示し

ていますが、水の量比が増せばこの厚さが増し、エタノールクラスターのサイズは小さくなります。さらに、疎水性水和を形成する水の層の外側に「バルクの水」と言われる通常の水が存在します。その量は濃度に応じて増減し、ネットワーク構造は純水の場合より弱まります。エタノールクラスターの周囲の安定した状態の水は「水和シェル」と呼ばれています。シェルとは貝殻や植物体を覆う外皮のことです。外皮が生物体を守っているように、水和シェルがエタノールクラスターを守っているのです。

●▲■ エタノールの味

お酒の香味について語る場合、量的主成分であるエタノールの味について考える必要があります。通常、食品の味質を知覚するのは味細胞で、味物質が細胞膜にあるレセプターやイオンチャンネルに作用すると味細胞の膜電位が変化し、脱分極を導きます。この脱分極が味神経に活動電位を発生し、味情報が中枢の神経系へと伝えられます(図4)。

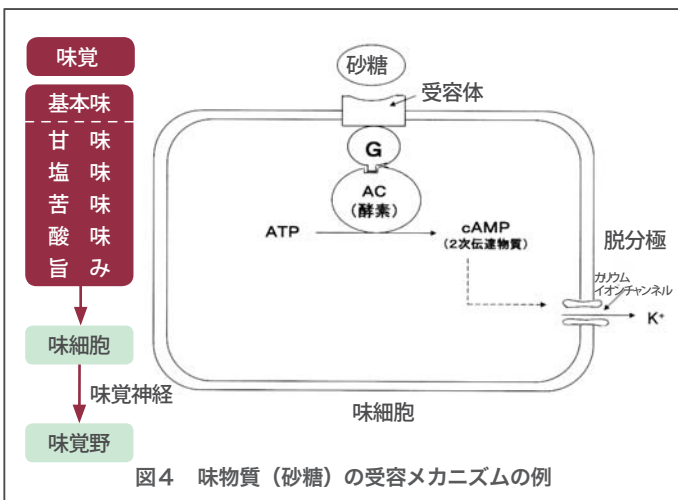


図4 味物質(砂糖)の受容メカニズムの例

甘味、苦味、酸味、塩味、旨みが基本味ですが、われわれが日ごろ楽しむ味のうち基本味に入らないものがあります。それは、辛みと渋みとアルコールの味です。辛みは舌や口の中の痛覚受容体であるパニロイド受容体を刺激して知覚されます。痛覚は、身体中に分布して、打撲などの機械的刺激、熱さ寒さの刺激、塩酸などの物質による刺激を受容する体性感覚の一つです。この受容器は、他からの侵害を察知する受容器でもあることから侵害受容器とも呼ばれます。食品の熱さ・冷たさ、硬さ・軟らかさ等の体性感覚刺激は受容されると三叉神経を介して、大脳皮質の体性感覚野に伝わり認識されます。お茶やコーヒーの大切な味質である渋みは苦みや酸味の受容体を刺激しますが、主要な発現メカニズムは渋み物質が口の中の粘膜にある上皮細胞のタンパクを変性させ、その際の痛覚刺激を介して認識されます。エタノールの場合低濃度では甘みの受容体を刺激しますが、高濃度ではいろいろな受容体を刺激しているようです。それと同時に、濃度に関わりなくパニロイド受容体を活性化し、痛覚刺激によって知覚されることが明らかにされています。

辛味も渋みもアルコールの味も“大人の味”と言われますが、ワサビや香辛料、お茶やコーヒーそして酒類に代表されるように嗜好品にとって非常に大事な味わいです。これらの味成分が、痛覚などの侵害受容器を刺激する際、適度な刺激であれば嗜好性を高め、その食品に深みや彩を添えることとなります。しかし、一歩間違えると刺激が強すぎ、とても楽しめたものではありません。考えてみれば、身体への危害にたいする警報として備えられている侵害受容器を介して楽しむ刺激なのだから当然のことでしょう。

お酒の場合、アルコールによる皮膚刺激を心地よく味わうわけですが、この刺激は、アルコール濃度が高いウイスキー・焼酎などの蒸留酒の方が清酒・ビール・ワインなどの醸造酒よりも強く、中でも、ア

ルコール濃度37%~43%のウイスキーはアルコールの刺激は楽しみたいが、それが強すぎるとは困るという状況にあります。ブレンダーなどの専門家は、しばしば、ウイスキーを皮膚感覚の表現で評価します。香りの特徴を表現する言葉は多くありますが、同時に「とがった」、「角がある」、「固い」といった表現だとか、「まるい」、「なめらか」、「ピロードのようである」といった表現がよく用いられます。我々は、熟成した酒のアルコールの味質を、皮膚感覚を鋭敏に働かせてとらえているのでしょう。そういう意味では、まさに“アルコールの味の決め手は皮膚刺激”ということになります。

●▲■ 貯蔵・貯酒とエタノール-水の状態変化

●貯蔵とエタノール-水の状態変化●

“生命の水”の蒸留酒が本格的に造られるようになったのは13世紀以降ですが、人は濃度の高い蒸留酒を手に入れるようになって、アルコールの味に関心を持つようになったのでしょうか。そして、樽貯蔵することで味がまろやかになることを知ったのです。

ウイスキーの高沸点成分(コンジェナー)は樽由来成分で、長い時間をかけて形作られます(図5)。これは素晴らしい熟成香がしますが、味は無味に近く特徴がありません。このことから、コンジェナーそのものが味に寄与するというより、アルコールの味わいをよくするのに寄与しているのだろうと推察され、エタノール溶液の構造モデルでコンジェナーがどう影響しているかは興味のあるところです。

ウイスキーの融解過程を測定した示差熱分析(DSC)の結果は、その一端を示しています。DSCは液体の凍結・融解に伴う熱の出入りからその過程を把握するのに適した装置です。濃度約60%のニューメイクを急速に凍結すると、約-39℃で凍り始めます。この時、結晶氷となる水はニューメイク中の水の1/4で、残りはエタノールと一緒に晶析したり、非晶質のまま固まります(ガラス状態)。ニューメイクを凍らすと、結晶化する水、エタノールと一緒に晶析する水、ガラス状態の水があり、必ずしも均一ではありません。これは構造モデルの考えと合致します。結晶化する水は通常の水の一部と水和シェル水の水でしょう。水和シェル水はバルクの水に比べて構造的に安定なのだから、バルクの水よりは低温で凍結・融解すると考えられます。

凍結ニューメイクを一定速度で昇温すると2個の発熱と3個の吸熱を伴う変化を経て融けます(図6)。まず、-110℃あたりに発熱

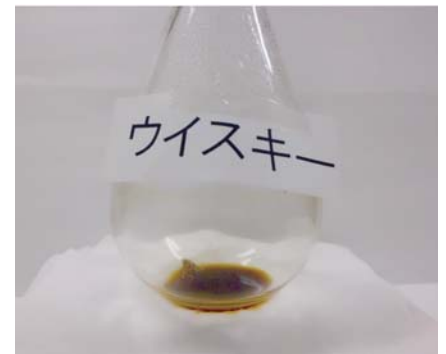


図5 ウイスキーの高沸点成分;コンジェナー

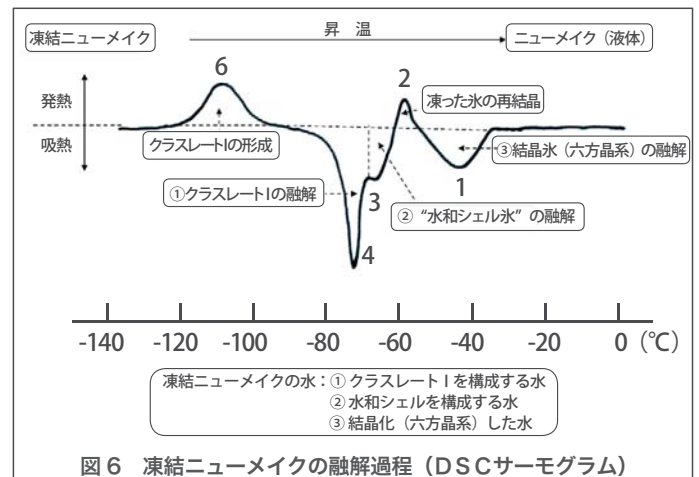


図6 凍結ニューメイクの融解過程(DSCサーモグラム)

ピーク（ピーク6；P-6）が出現します。この発熱は晶析した水とエタノールが次第に動きを取り戻し、クラスレートIという結晶構造（ $6\&8C_2H_5OH \cdot 46H_2O$ ）を形成することによります。続いて $-74^{\circ}C$ のあたりにクラスレートIの融解による吸熱ピーク（P-4）が現れます。この段階で、ガラス状態あるいはクラスレートIに参画したエタノールと水は液体になりますが、凍結過程で凍った水とセルの水とバルクの水は結晶の状態に残っていると考えられます。降温過程の低温側で凍結した水とセルの水の融解が $-68^{\circ}C \sim -60^{\circ}C$ で出現する吸熱ピーク（P-3）、ついで残った結晶氷が再結晶した後（P-2）、 $-55^{\circ}C$ から $-30^{\circ}C$ の間で融解（P-1）し、すべてが液体になります。

12年貯蔵のウイスキー原酒の融解過程を比較して図7（A）に示しました。熟成原酒は、水とセルの水の融解ピーク（P-3）が大きく、通常の結晶氷の再結晶と融解のピーク（P-2とP-1）、およびクラスレートIの形成ピーク（P-6）とその融解ピーク（P-4）が小さくなっています。この結果から、貯蔵することによって水とセル形成に関与する水が増えた状態に移行すると解釈されます。ニューメイクにコンジェナーを加えると、この変化がコンジェナーに拠っていることが明確にわかります（図8）。エタノールクラスターを囲い込む疎水性水和の量が増すことによって、エタノールクラスターは安定した状態に移行するのでしょうか。コンジェナーはエタノールクラスターとその周囲を取り囲む水とセルの構造を安定化させる“揺りかご”のような役割を担っているのではないかと私は考えています。そして、安定化した“水カプセル”に包まれたエタノールクラスターが適度でまろやかな刺激をわれわれに与えてくれることになるのでしょうか。

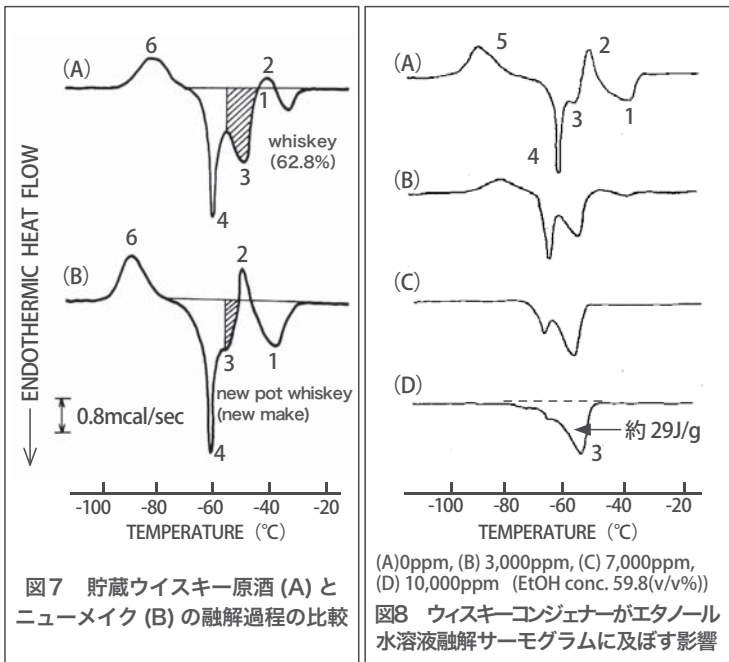


図7 貯蔵ウイスキー原酒 (A) とニューメイク (B) の融解過程の比較

図8 ウイスキーコンジェナーがエタノール水溶液融解サーモグラムに及ぼす影響

貯蔵によるこの変化はウイスキーに限らず、ブランデー等のように長く樽貯蔵する酒では起きていると考えられます。また、長期間、カメ貯蔵した泡盛でも同様の結果が得られるという報告もあります。カメ貯蔵での高沸点成分は樽由来成分ではなく、ミネラルが中心ですが、異なるメカニズムでエタノールクラスターの安定化が起きているのでしょうか。

●貯酒とエタノール - 水の状態変化●

私たちは、同じ濃度の酒でも口に含んだ時の皮膚刺激が違ふことを経験的に知っています。また、種々の酒を評価する際に“甘口”、“辛口”という表現をしますが、これは砂糖のような味質を評価しているというよりは、エタノールによる皮膚刺激のマイルドさを評価していると考えた方が適当な気がします。この様に酒は多様な表情を持つことを考えると、エタノール溶液の構造が均一であるというのはどうも納得がゆかず、西博士の構造モデルは、まさに、私にとって“目からウロコ”でした。

水とエタノールの量比、すなわち、濃度が異なっても、構造モデルにおけるエタノールクラスターの有り様は基本的に変わりません。例えば、水分子とエタノール分子の比はビール（アルコール濃度5%）で約61:1、ワイン（12%）で約23:1、日本酒（19%）で約14:1、ウイスキー（43%）で約4:1、さらにウイスキー原酒（60%）で約2:1です。ビールであればバルクの水が多く、ネットワーク構造が発達しているでしょうし、ウイスキー原酒であればバルクの水が少なく、ネットワーク構造も甚だ危うい状況でしょう。

ウイスキーの場合の貯酒は、ウイスキー原酒どうし（ヴァッティング）や水を混ぜた（ブレンディング）後、行われます。混合して暫く攪拌すれば、アルコール濃度はすぐに一定になります。しかし、エタノールによる刺激的な味がまろやかな味に落ち着くのに相当の時間を要することが昔からウイスキーづくりの現場で指摘され、長い場合で1年、短くても数ヶ月の再貯蔵が「後熟」という名のもとに行われています。

水の場合の水素結合は1秒間に約3~5千億回くらいは切断・結合を繰り返しているため、水とエタノールを混合した場合も、混合後のエタノール溶液が安定化するのは一瞬のうちだろうというのが水素結合のみに注目した、従来の一般的な考え方です。その立場に立てば、混ぜた後、水とエタノールは一瞬のうちに均一になるのだから、コストのかかる後熟工程は意味のないこととなります。鋭敏な感覚による評価結果は科学的予測に反するものでしたが、理屈では説明できなくても官能評価の事実を重んじて、現場では後熟工程を守り通しています。ブレンディングしてエタノール濃度が一定になった後に何が起きているのか、ということとは“後熟にひそむ謎”としてよく話題になります。

この“後熟にひそむ謎”を解くカギも、構造モデルにあるのではないのでしょうか。ウイスキー原酒での水/エタノール/樽由来成分による安定した溶液構造がブレンディングによってエタノール濃度40%近辺の新たな状態に移行します。これを契機に、エタノールが疎水的相互作用を介したクラスターを形成し、その周囲を疎水性水和セルが覆い、さらに樽由来成分がその構造を支える、というような分子レベルでの安定した状態に移行するにはある程度の時間を要するとも不思議はありません。

ビール、清酒、ワインいずれも貯酒をすると、「味が落ち着き、とげとげしさが無くなる」という評価をよく耳にします。清酒よりアルコール濃度の低いビールやワインはエタノールとともに体性感覚を刺激する炭酸ガスやポリフェノールを多く含んでおり、それぞれの貯酒工程でも同様のことが起きているのではないのでしょうか。このことをいち早く官能評価が言い当てていたとしたら、現場の慧眼はたいしたものだと敬服せざるを得ません。最近純エタノールと純水を混合した後も安定した状態になるまでに相当の時間を要するという報告も出始めています。多様な成分がその中で安定な場所に落ち着くにはさらに時間が必要となるでしょう。そう遠くない日に、“後熟にひそむ謎”や“貯酒にひそむ謎”がヴェールを脱ぐことになると期待しています。

(Text. K.Koga)

参考文献

1. K. Egashira, N. Nishi, J. Phys. Chem. B., 102, 4054-4057 (1998)
2. 西信之、佃達哉、斎藤真司、矢ヶ崎琢磨、「クラスターの科学」（米田出版、2009）
3. 山本隆、「脳と味覚」（共立出版、1996）
4. I. Matsumoto, K. Abe, S. Arai, Jpn. J. Alcohol Studies & Drug Dependence, 41(5), 431-444 (2006)
5. P. Boutron, A. Kaufmann, J. Chem. Phys., 68(11), 5032-5041 (1978)
6. 古賀邦正、ウイスキーの科学（講談社、2009）

古賀邦正（こがくにまさ）

東海大学 開発工学部 生物工学科 教授

（プロフィールは前号に記載）

QA? 本稿に関するご質問・ご意見等は、きた産業 (info@kitasangyo.com) にご連絡ください。筆者に転送いたします。