

高濃度アルコール酒中に含まれる微量成分の測定

○岩下 孝¹, 中村典子², 森 祥子¹, 菅瀬謙治¹

¹ (公財) サントリー生命科学財団・生物有機科学研究所

² サントリーグローバルイノベーションセンター (株)

NMR Measurement of Minor Constituents in High Alcohol Concentration Liquors

○Takashi Iwashita¹, Noriko Nakamura², Shoko Mori¹, and Kenji Sugase¹

¹*Bioorganic Research Institute, Suntory Foundation for Life Sciences, Osaka, Japan.*

²*Suntory Global Innovation Center Ltd., Osaka, Japan.*

Usually, a small amount of deuterium oxide was added to the aqueous samples for the lock system of nuclear magnetic resonance (NMR). When searching physicochemical property and minor constituents of liquors containing high concentration alcohol such as whisky using NMR method, it was very difficult to obtain high resolution spectra of constituents, because the lock signal was broadened by chemical exchange between the ethanol hydroxyl group and water. This difficulty could be avoided by use of deuterated methanol instead of deuterium oxide for the lock substance, because the deuterated methyl group was not influenced by exchanging between hydroxyl proton and water in the solution. This method enable us to investigate physicochemical property and minor constituents of liquors using the stable high-resolution NMR spectra.

【緒言】核磁気共鳴法 (NMR) を用いてウィスキーなど高濃度アルコールを含有する酒の微量成分検索および物性研究をおこなう場合、NMR装置の要請で重水素核を含む物質を添加し、その重水素信号の共鳴周波数をリファレンスとして磁場の均一性を高めて保持する必要がある。一般に水溶液サンプルにおいては10%程度の重水を加えることにより、この目的を達する。しかし、ウィスキーなど高濃度アルコールを含有する酒の場合、同様に10%程度の重水を加えるとエタノール、重水、軽水間での化学交換が起こり、そのために交換系の核磁気共鳴の特性により重水素信号がブロード化してしまい、磁場の変動に対する応答が極めて悪くなった。結果として、測定された核磁気共鳴スペクトルの分解能は悪くなり、スペクトル線の微細構造等を観測することができなかった。この課題はNMRロック用物質として重水の代りに重メタノールを用い、重メタノールの重水素化メチル基の信号をリファレンスとして用いることによって回避することができた。すなわち、重メタノールの重水素化メチル基は試料系中のいかなる官能基とも交換しないため極めてシャープな信号を維持することができ、これをリファレンスとすることによって高い分解能の核磁気共鳴スペクトルが得られるようになった。

【実験】通常、水溶液サンプルは5ないし10%の重水 (化学式: D₂O) を添加してロック

高濃度アルコール酒, 化学交換, ロックシグナル

○いわした たかし, なかむら のりこ, もり しょうこ, すがせ けんじ

信号を得る。少量の化学物質を水に溶かしてサンプルとする場合、溶質に水分子と交換可能な官能基があったとしても圧倒的な量の水分子が存在するためにその平衡は一方に完全に偏った状態になる。そのため、重水素ピークの線幅は充分狭い状態を保つことができる。それに対して系内に大量のエタノールが存在するとFigure 1. (A)のようにプロトンを含む分子種と重水素を含む分子種が混在することになる。すなわち、重水10%を含む場合、H₂OとEtODの2種類の重水素が存在していてその間に交換が存在する系となる。エタノールを含む水溶液サンプルに5ないし10%の重メタノール（化学式：CD₃OD）を添加し重水素化されたメチル基の信号を用いてロックを掛けた場合、Figure 2. (B)のように3種類の重水素が存在することになる。このうち、エタノールおよびメタノールの水酸基と水の間では化学交換が存在するが、重メタノールの重水素化メチル基は化学交換する分子種が存在しない。さらに重水素化メチル基の化学シフトは水酸基や水よりかなり高磁場側に存在し、ピーク強度も強いので容易にこのピークにロックを掛けて信号をモニターすることができる。

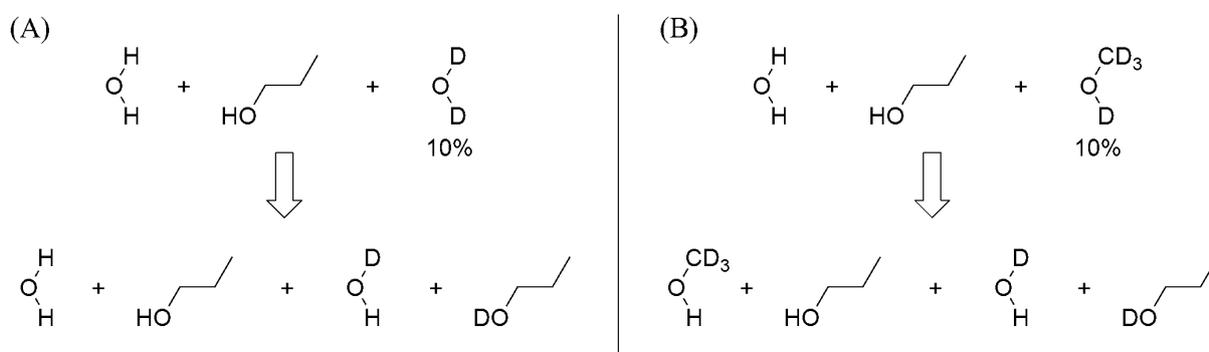


Figure 1. (A)Addition of Deuterium Oxide, (B)Addition of Deuterated Methanol

例としてFigure 2. にフルフラールの60%エタノールを含む水溶液サンプルに10%の重水を加えて測定した場合と9%重メタノールを加えて測定した場合を比較して示す。重水添加の場合、それほど分解能が上がっていないのに対して重メタノールではスピン-スピン結合による微細構造が見えるまで分解能が上がっている。

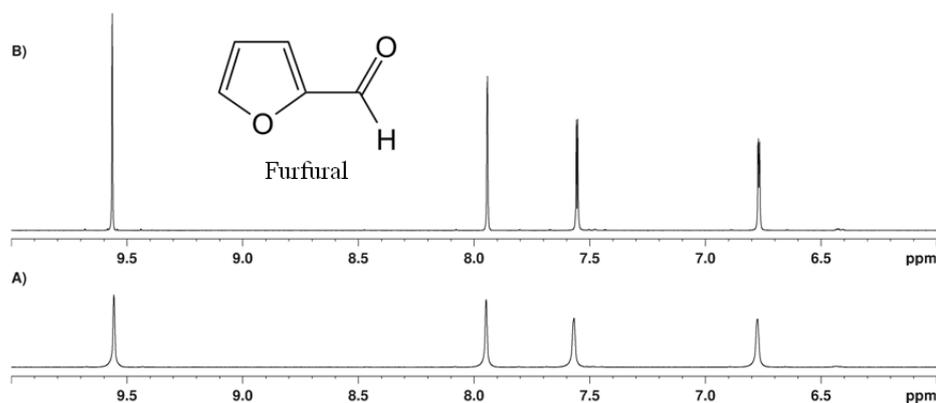


Figure 2. ¹H-NMR (750MHz) Spectra of Furfural in 60% Ethanol Solution, (A)+10% D₂O, (B)+9% CD₃OD

ン結合による微細構造が見えるまで分解能が上がっている。

【結論】明らかに重メタノールの重メチル基にロックを掛けた場合の方が高い分解能のスペクトルが得られ、さらに詳細なNMR実験を行う場合に良好なスペクトルを提供するものと考えられる。