

総合論文

水-エタノール混合溶媒中の水素結合性に及ぼす溶存成分の役割

北條 正司¹, 能 勢 晶²

アルコール飲料中における水-エタノールの水素結合の特性は十分には解明されていない。本研究中では、水及びエタノールのOHの¹H核磁気共鳴及びラマン分光データに基づき、水素結合構造性に及ぼす要因を研究した。酸類(H⁺及び解離していないHA)だけではなく、塩基類(OH⁻及び弱酸からの共役塩基A⁻)が水とエタノール間のプロトン交換を促進するとともに、水-エタノール混合媒体の水素結合構造性を強めていることが明らかになった。酒類(ウイスキー、日本酒、焼酎)中においても、溶存する化学成分によって、水素結合性が強められていることが実証された。酒類又はアルコール飲料中において、元々含まれていたか、又は後に獲得された成分である水素結合供与体及び受容体が水とエタノール分子間のプロトン交換速度を促進すると示唆された。

1 はじめに

水-エタノール溶液の研究は、溶液化学の分野で最も盛んに研究されている主題のひとつであり、特に水-エタノール溶液中の水素結合による溶液構造や分子会合について注目が集まっている。Franksら¹⁾はアルコール-水混合溶液の構造性について総説した。Cocciaら²⁾は、エタノール-水混合溶液の¹H核磁気共鳴(NMR)シグナルをエタノール含量の全組成範囲にわたって解析した。Nishiら^{3,4)}は、エタノール-水混合物の分子会合を質量スペクトル法によって研究した。

一方、醸造の分野でも、水-エタノールの水素結合性の研究は盛んになされてきた。ウイスキーやブランデーのような蒸留酒について、木製樽中の熟成による官能的アルコール刺激の低減は、水-エタノール間の水素結合性の変化によると見なされてきた⁵⁾。

酒類などのアルコール飲料の中には、水とエタノールのほかに、様々の化学成分、例えば、酸、塩、アミノ酸、糖及びフェノール類などが含まれている。著者らは、アルコール飲料中の水-エタノール間の水素結合性が、それらの溶存成分によってどのような影響を受けるかについて検討した。まず、酸及びフェノール成分が水-エタノール溶液の水素結合構造性を強めることができることを見だし、その結果をもとに酒類、ウイスキー、日本酒、焼酎及びカクテル等における水-エタノールの水素結合構造性について検証を加えた。ここでは、水素結合構造性とは、水やエタノール分子の分子間(水-水、エタノール-エタノール、水-エタノール)に作用する水素結合による溶液構造(水

素結合ネットワーク構造)を指すことにする。

2 水-エタノール溶液中の水素結合に及ぼす溶質の影響

純水中の水素結合性の程度は¹H NMRの化学シフトに基づき検討されている^{6,7)}。また、水の温度と水素結合性の状態との間の関係も報告されている^{8,9)}。液体状態の水は、固体状態の水、すなわち氷の構造をいくらか保持しており、温度変化により水素結合性が変化することが分かっている。Hindmanは⁶⁾、液体の水が、水素結合した氷状のものとモノマーの水の平衡から成ると仮定した。Nemethyら⁸⁾は、統計熱力学の理論に基づき、クラスター構造を持つ水と単独の水分子による水のモデルを提案した。¹H NMR^{10,11)}と¹⁷O NMR¹²⁾に基づき、水の水素結合構造に及ぼす塩や酸の効果が検討された。

近年、Priceら¹³⁾は、一つの水酸基を有するアルコール-水混合物の会合挙動を報告した。誘電緩和を解析して、Satoら¹⁴⁾はエタノール-水系のダイナミクスを考察した。Dixitら¹⁵⁾は、アルコール分率の高いアルコール-水混合物の分子レベルの構造を報告した。Murty¹⁶⁾は水-アルコール類の混合物中におけるクラスレート構造を報告した。Filetiら¹⁷⁾は、メタノール、エタノール及び水の1:1会合体に関する各異性体の水素結合エネルギーを計算した。液体の水中で、水素結合は極めて短時間(10⁻¹² s)のうちに消長を繰り返すとされている¹⁸⁾⁻²⁰⁾。D'Angeloらは²¹⁾、水酸基を一つ持つアルコール類と水の会合状態を赤外分光法及び圧縮率測定により研究した。

水温の1℃の低下に伴い、純水のOHプロトンの化学シフトは、0.01 ppm程度低磁場側に移動することが知られている⁶⁾。低磁場側へのシフトは、水の水素結合性の強

¹ 高知大学理学部応用理学科: 780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1² 酔鯨酒造株式会社: 781-0270 高知県高知市長浜 566

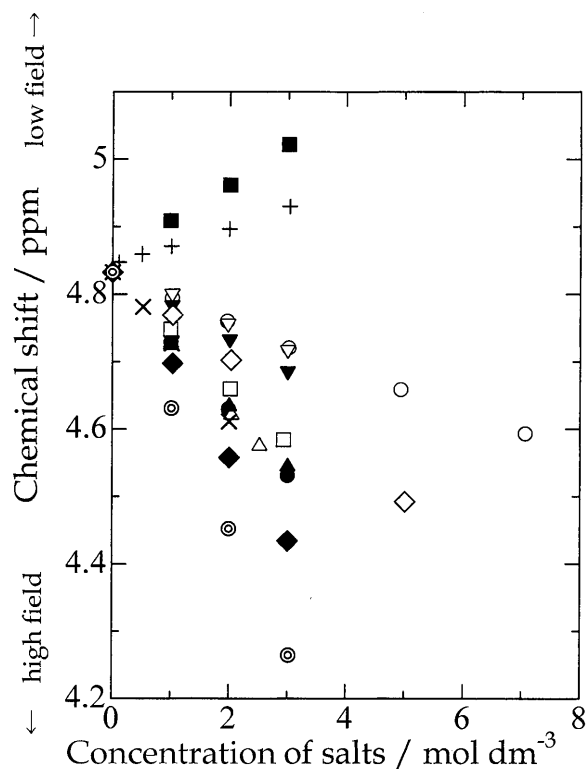


Fig. 1 OH-proton chemical shifts in 20% (v/v) EtOH-H₂O mixtures containing various salts

(○) LiCl; (●) NaCl; (△) KCl; (▲) RbCl; (□) CsCl; (■) MgCl₂; (▽) CaCl₂; (▼) NH₄Cl; (◇) LiBr; (◆) NaBr; (×) LiI; (⊙) NaI; (+) KF

まりに対応し、また、逆も言える。Wen ら²²⁾は水の OH プロトンの化学シフトを、アルコール類のメチル基のピークを基準として決定し、溶質分子の極性基と非極性基の影響を評価した。水-エタノール溶液中では、¹H NMR 化学シフト値は、3つのタイプの水素結合相互作用、すなわち、水-エタノール、水-水、エタノール-エタノール間の相互作用の平均的特性又は状態を示すことになる。Nishi ら³⁾は、気相中の二量体について、エタノール-エタノール分子間の水素結合エネルギーは水-水分子間及び水-エタノール分子間のそれらと同程度であることを示した。¹H NMR 化学シフト変化を観測することは、溶液全体の水-エタノール水素結合性に及ぼす溶質の平均的效果を研究するのに有用であるはずである。低磁場方向への化学シフトは水素結合による会合が進むことに基づいているかもしれないが、分子レベルでの微細構造についての情報を提供するものではない。著者らは、最初に、水-エタノール混合溶液中の OH 基の ¹H NMR 化学シフト変化を測定することにより、水-エタノール間の水素結合相互作用に及ぼす溶存成分の効果を研究した²³⁾。

Egashira ら²⁴⁾は、エタノール-水の 2 成分系において、エタノールの会合体の存在を示し、分子レベルでの理想的

な混合に達していないと考察した。25℃において、水-エタノール混合物中の 20% (v/v) エタノール含量はエタノールモル分率 0.069 に相当し、そこでは、水構造が最も強まっているのかもしれない。

Fig. 1 は、様々な金属ハロゲン化物を含む 20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液の OH プロトンの化学シフトを示している。20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中においては、水とエタノールの ¹H NMR の OH ピークは 1 本しか観察されない。2つの OH ピークが分離していないためか、又は EtOH の OH シグナルがブロード過ぎるために観測できないのかのどちらかであるが、著者らは後者を支持する。というのは、エタノール含量が 40% (v/v) 以上になると、エタノール OH のピークが明確に観測されるようになるのであるが、25% (v/v) においてもエタノール OH の極めてブロードなシグナルが見られるからである。

20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液においては、MgCl₂ 及び KF を除くほとんどすべての塩は、高磁場側への化学シフトを引き起こすが、これは、水-エタノール水素結合構造性が弱まったことに対応する。ある一つの塩から生じる各イオンの寄与は Hindman の方法¹⁰⁾を使って求めた。アンモニウムイオン (NH₄⁺) に基づく化学シフトの値を 0 であると仮定する。こう仮定すると、1.0 mol dm⁻³ NH₄Cl によって引き起こされた化学シフト値 -0.048 ppm (塩を含まない溶液の OH シグナルと比較して) から、1.0 mol dm⁻³ Cl⁻ イオンに対する化学シフト値は、 $\Delta\delta(\text{NH}_4^+) = 0$ であるので $\Delta\delta(\text{Cl}^-) = -0.048$ と割り当てられる。水-エタノールの水素結合構造性を強める効果は、結晶イオン半径が小さいイオン、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Na⁺ などについて観測された。金属イオンばかりではなく陰イオンについて、化学シフト値と結晶イオン半径（この場合は、イオン電荷で割った値、 r/z ）の間に直線性が観測された。小さい結晶半径を持つイオンは低磁場側への化学シフトを引き起こした²³⁾。Frank らのモデル²⁵⁾で示されるように、水溶液中のイオンの水和力は、結晶イオン半径が小さくなるほど増大する。最近、ラマン分光法に基づき、アルコール溶液中における構造破壊型の陰イオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻) の水素結合構造性への効果が報告された²⁶⁾。20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中の水素結合構造性に対する塩又はイオンの効果は、純水に対するもの¹⁰⁾¹¹⁾²⁷⁾²⁸⁾と同じ傾向であった。それゆえ、20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中の水素結合構造性は、純水に対する塩効果と同様の効果を受けることになるであろうと考えられた。

20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中の OH プロトンに対するカルボン酸やその他の酸類の効果も検討された (Fig. 2)。すべての酸類はその濃度に比例して低磁場側へのシフトを引き起こした。一つの酸による化学シフトの値は二つの因子、すなわち、非解離の酸分子及び解離により生じたプロ

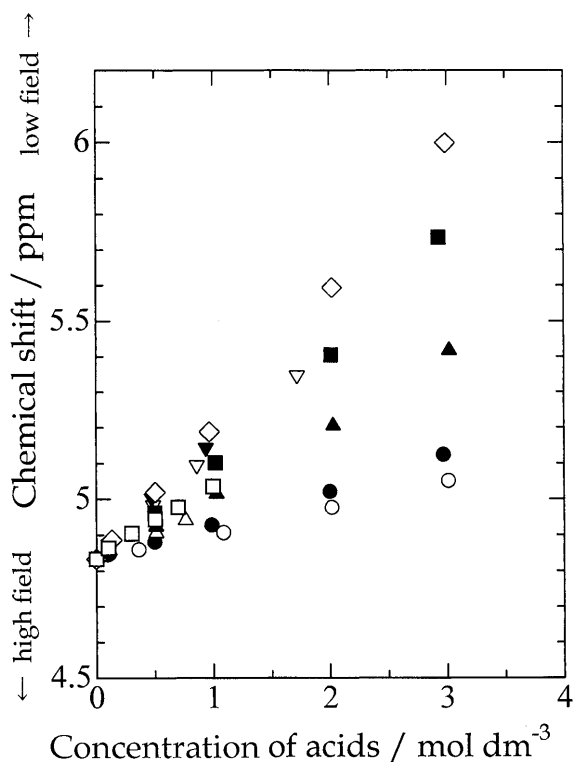


Fig. 2 OH-proton chemical shifts in 20% (v/v) EtOH-H₂O mixtures containing various acids

(○) acetic acid ; (●) lactic acid ; (△) succinic acid ; (▲) malic acid ; (□) tartaric acid ; (■) citric acid ; (▽) phosphoric acid ; (▼) trifluoroacetic acid ; (◇) methanesulfonic acid

トン(H⁺)に分割できる。1.0 mol dm⁻³のプロトン(H⁺)による化学シフト値の変化量は0.424 ppm [$\Delta\delta(\text{H}^+) = 0.424$]である。20% (v/v) EtOH-H₂O溶液中で1.0 mol dm⁻³の弱酸の解離によって生じるプロトン濃度は、純水中の酸の解離定数を借用して計算した。一つの弱酸について、化学シフト値の全値に対するプロトンの寄与は、その酸の酸性度に直接依存する。1.0 mol dm⁻³の酢酸やコハク酸、 α -ヒドロキシ酸類について、化学シフト値の全値に対するプロトンの寄与の比率はせいぜい3~7%であると計算された。

水-エタノール溶液の水素結合構造的に及ぼす酸の効果については、酸分子についている官能基や極性など、幾つかの要因が考えられる。ともあれ、酸ばかりではなく、酸から生じる共役塩基陰イオンの効果は酸のpK_a値に関連していることが実証された (Fig. 3)。酸はプロトンを提供することにより、逆に、共役塩基はプロトンを受容することにより水-エタノール水素結合構造を強めるのであると考えられた。

先に述べたように、20% (v/v) EtOH-H₂O溶液中で、水素結合構造的に及ぼす塩の効果は、イオンの結晶イオン半径と電荷に依存する。このような中性塩の場合には、陽

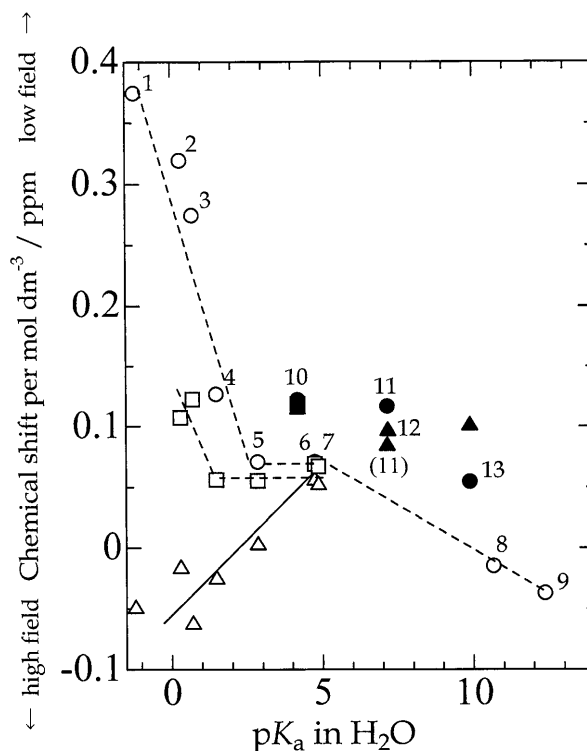


Fig. 3 OH-proton chemical shifts in 20% (v/v) EtOH-H₂O mixtures containing acids and conjugate-base anions as the function of pK_a in H₂O

(○) acids ; (□) evaluated values for undissociated acids ; (△) conjugate-base anions ; solid symbols show acids having a benzene ring : (1) methanesulfonic acid ; (2) trifluoroacetic acid ; (3) trichloroacetic acid ; (4) dichloroacetic acid ; (5) chloroacetic acid ; (6) acetic acid ; (7) propionic acid ; (8) 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol ; (9) 2,2,2-trifluoroethanol ; (10) benzoic acid ; (11) *p*-nitrophenol ; (12) *o*-nitrophenol ; (13) phenol

イオン、陰イオンは共にプロトン移動を伴わない。しかし、弱酸(HA)又は弱酸から生じた塩(NaA)の効果について言えば、酸分子や共役塩基に伴う水素結合相互作用やプロトン移動が重要な役割を演じているように思われる。

フェノールやピロガロールは、わずかにOHプロトンの低磁場シフトを引き起こすだけであったが、ガーリック酸やクロロゲン酸、エピガロカテキンガレートなどのベンゼンカルボン酸やポリフェノール類は、著しい低磁場シフトを引き起こした。例えば、1.0 mol dm⁻³のガーリック酸については $\Delta\delta = 0.363$ である。多数のガーリック酸とグルコースのエステルであるタンニン酸(分子量1701.23)は、極端に大きな値($\Delta\delta = \text{約} 2.0$)を与えた。

60% (v/v) EtOH-H₂O溶液中で、水とエタノール間のOHプロトン交換に及ぼす溶質の効果が、その広範な濃度領域に渡って検討された (Fig. 4)。25℃においてエタノール含量60% (v/v)はエタノールのモル分率0.31に相当する。エタノールOHシグナルは、水のそれ($\delta = 4.73$

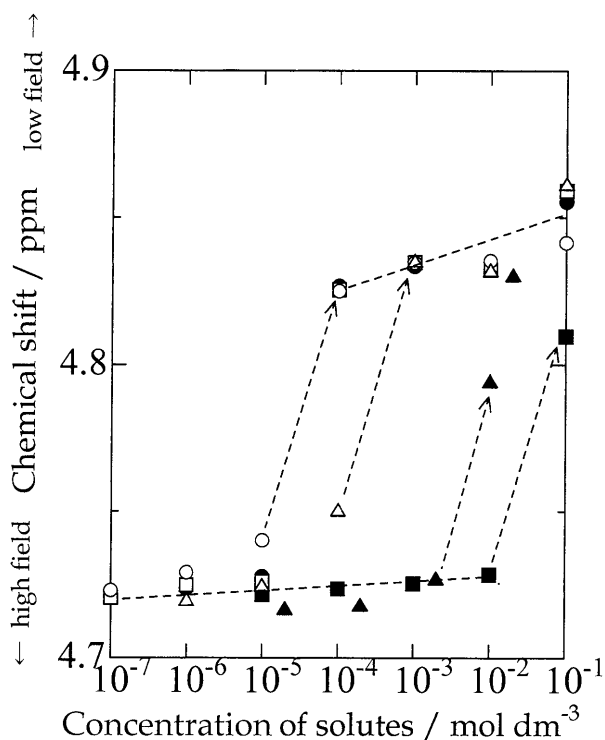


Fig. 4 OH-proton chemical shifts in 60% (v/v) EtOH-H₂O mixtures containing acids or bases

(○) acetic acid ; (●) benzoic acid ; (□) gallic acid ; (■) pyrogallol ; (△) NaOH ; (▲) pH 6.86 buffer solution

ppm) よりも、ずっと低磁場 ($\delta = 5.38$ ppm) に位置する²⁹⁾。酢酸、安息香酸及びガーリック酸は、互いに似た効果を与えた。酢酸濃度が 1×10^{-5} mol dm⁻³ かそれよりも低いときには、水及びエタノールの OH シグナルは分離している。酢酸濃度が 1×10^{-4} mol dm⁻³ では、水とエタノール間のプロトン交換は著しく高められ、水及びエタノールのシグナルは一体化して一つのピークに変わった (Fig. 5, 未発表データ)。同時に、化学シフト値は 4.74 ppm 付近から急激に増大し 4.84 ppm 付近の値となった。一体化したピークは、酸濃度の更なる増加に伴い、より低磁場側に移動し、同時に、ピークの半値幅は減少した。

強塩基の水酸化ナトリウムは、酸の効果と同様の効果を与えた。水とエタノールのシグナルは、水酸化ナトリウム 1×10^{-3} mol dm⁻³ の時点で一体化した。H⁺ 及び OH⁻ はどちらも水とエタノール間のプロトン交換を促進することが報告されている³⁰⁾。しかし、60% (v/v) EtOH-H₂O 溶液に中性緩衝溶液 (pH = 6.86, 0.025 mol dm⁻³ KH₂PO₄ 及び Na₂HPO₄) を添加すると、リン酸 (イオン) 濃度 1.0×10^{-3} mol dm⁻³ において、水とエタノール OH シグナルが一体化することを記述しておく価値があると思われる。溶質 (Na⁺, K⁺, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻) の濃度増加に伴い、OH プロトンの低磁場側への移行及び水とエタノール

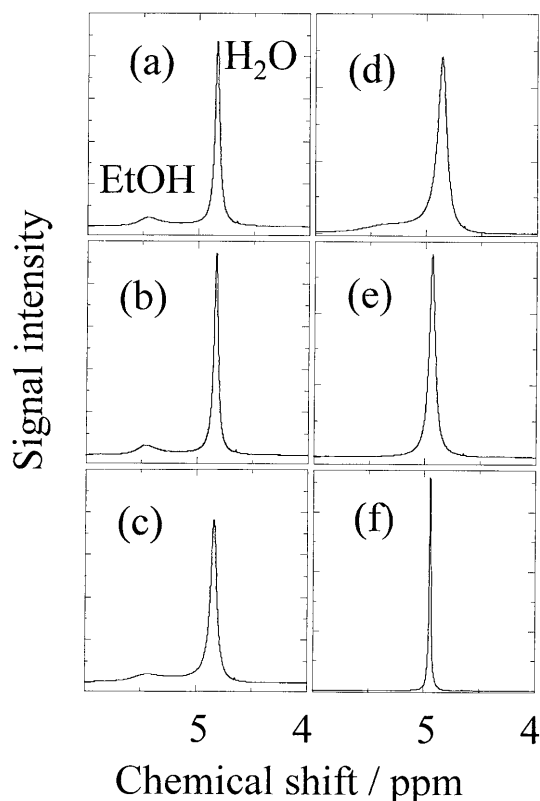


Fig. 5 Changes of OH-proton signals of EtOH and H₂O in 60% (v/v) EtOH-H₂O mixtures with the addition of acetic acid

(a) 0 ; (b) 1×10^{-7} ; (c) 1×10^{-6} ; (d) 1×10^{-5} ; (e) 1×10^{-4} ; (f) 1×10^{-3} mol dm⁻³ acetic acid

シグナルの一体化が初めて観測されたのであるが、この変化は、H⁺やOH⁻の効果を被っていないものであることを強調しておきたい。

酸類やフェノール成分が水-エタノール溶液の水素結合構造性を強め、また、水とエタノール間のプロトン交換を促進することが実証された。酸やフェノール類による強力な水素結合供与性や、逆に、弱酸から生じる共役塩基 (A⁻) の水素結合受容性によってアルコール分子が水のネットワークにうまく取り込まれ、水分子と緊密に会合するモデルが提案された。Fig. 6 は、酸類ばかりではなく共役塩基類によって引き起こされる水とエタノール分子間の強い相互作用を図示したものである。ガーリック酸のフェノール部位は、ガーリック酸と溶媒分子が親和するのに都合がよいように思える²⁹⁾。

3 熟成ウイスキー中の水素結合の強さ

著者らは、オーク材製樽ではあるが、異なる種類の樽中で熟成した多数のモルトウイスキー中の化学成分を分析した³¹⁾。モルトウイスキーの試料は、ニッカウキスキー(株)から提供を受けた (仙台工場で蒸留、熟成)。これらの試料は、次の5種類の樽中0~23年間にわたり熟成されたも

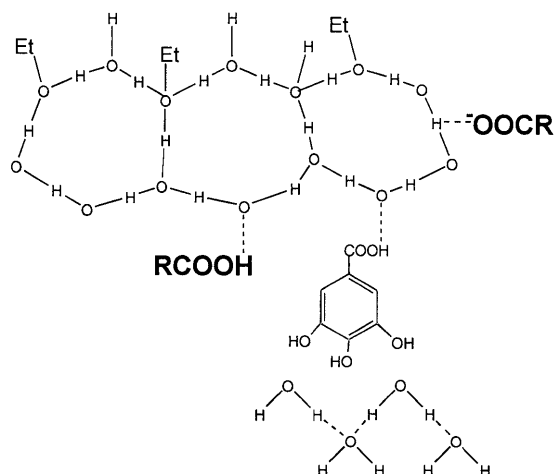


Fig. 6 Model for the intimate association among water and ethanol molecules with the assistance of stronger hydrogen-bonding donors (acids) or acceptors (conjugate-base anions)

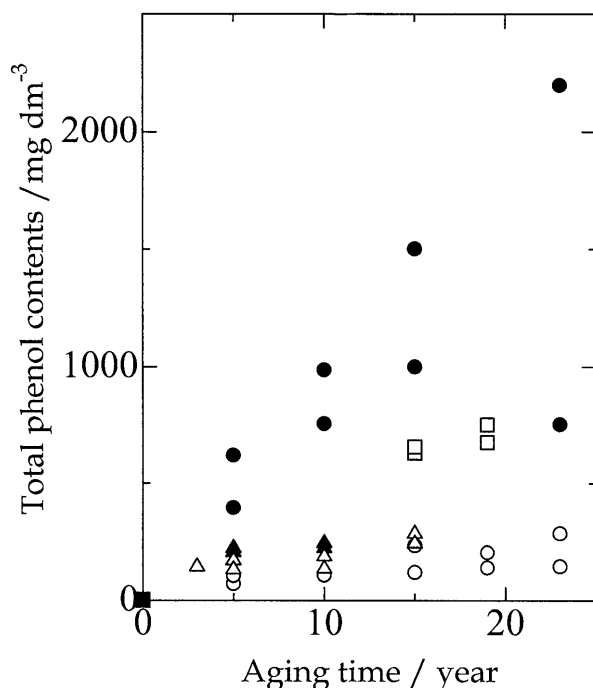


Fig. 7 The change in total phenol contents of whiskies matured in casks of different kinds with aging time (○) used ; (△) re-charred ; (□) new ; (●) sherry ; (▲) re-made ; (■) unaged

のである。すなわち、新樽 (new, 1 回目の使用), 古樽 (used, 使い古し), 活性樽 (re-charred, 古樽の内面を焼き直した樽), リメード樽 (re-made, 古樽の一部を新しいものに取り変えて組み直した樽), シェリー樽 (sherry, 白ワインの一種であるシェリー酒の貯蔵に使用した樽) である。

Fig. 7 は熟成ウイスキー中の全フェノール含量と熟成時

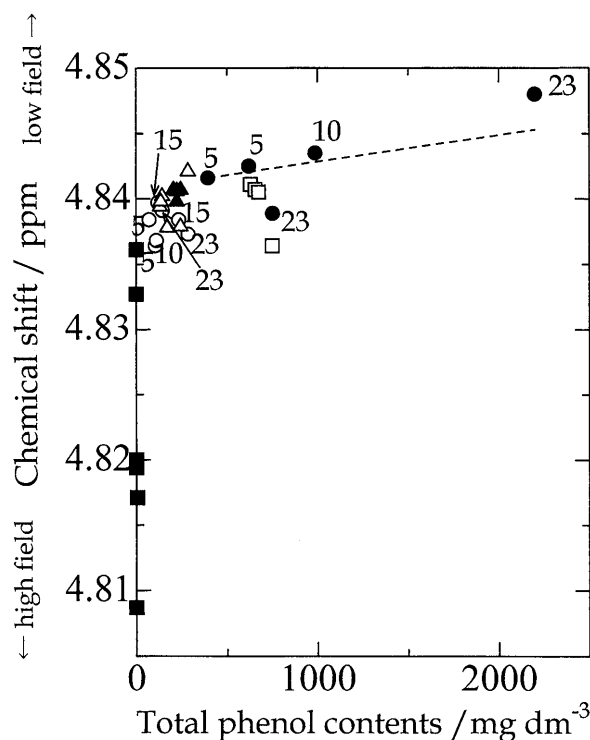


Fig. 8 OH-proton chemical shifts of whiskies matured in casks of different kinds as a function of their concentration of total phenols

(○) used ; (△) re-charred ; (□) new ; (●) sherry ; (▲) re-made ; (■) unaged. The dotted line shows the effects of gallic acid, see the text.

間の関係を示している。シェリー樽で熟成したウイスキー中の全フェノール量は熟成時間とともに増加したが、その含有量は、他種類の樽中のものより大幅に高い値であった。新樽中で 15~19 年熟成したウイスキーは、高い全フェノール量を示した。活性化樽やリメード樽中では、全フェノール量は熟成時間とともに増加しているようであったが、古樽中では低い濃度のままであった。このように、貯蔵樽からの抽出効果は樽の種類に大きく依存していた。全フェノール量から判断すると、樽からの抽出効果は、古樽<活性樽<リメード樽<新樽<シェリー樽の順に大きくなる。このように著者らは、熟成時間が同じでも、樽の種類によってウイスキー中の全フェノール量が異なることを証明した。ここで、熟成ウイスキー中の全フェノール量と酸度 (水酸化ナトリウム標準溶液による滴定量を酢酸に換算) の間に良い相関性があったことを記しておく。

ウイスキー試料中の OH プロトン NMR 化学シフト値が全フェノール量に対して示されている (Fig. 8)。熟成前のモルトウイスキー {エタノール含量, 64.5~65.5% (v/v)} の化学シフト値は 4.81~4.835 ppm 付近にある。それらとアルコール含量がほぼ等しい 66% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中の水のプロトン化学シフト値はかなり高磁場側 ($\delta = 4.71$ ppm) であり、逆に、エタノールの OH シグナル

は低磁場側 ($\delta = 5.36$ ppm) で観測された。熟成前のウイスキー中の酸度は $30 \sim 90$ mg/L であり、全フェノール量は無視できるほど少量 ($0 \sim 5$ mg/L) であった。しかしながら、熟成前の試料中に含まれる少量の酸は、水とエタノールのシグナルを一つのピークに一体化させるには十分であった。酸度 60 mg/L は酢酸濃度 1.0×10^{-3} mol dm $^{-3}$ に相当する。前述したが、 60% (v/v) EtOH-H $_2$ O 溶液中では、 1.0×10^{-4} mol dm $^{-3}$ 程の低濃度の酢酸が共存することにより、水とエタノールの OH シグナル 2 本が 1 本に一体化するのである。したがって、熟成前のウイスキーに存在する少量の有機酸によって、水とエタノール間のプロトン交換が促進されるばかりではなく、わずかではあるが溶液全体の水素結合構造性が既に強められているのである。

幾つかの熟成モルトウイスキー中の全フェノール量は $200 \sim 300$ mg/L であり、NMR 化学シフト値は $4.835 \sim 4.84$ ppm に上昇していた。ウイスキー中の全フェノール量の増加（同時に、酸度の増加）とともに化学シフト値は $4.84 \sim 4.85$ ppm に増加した。シェリー樽、新樽又はリメード樽中ではフェノール（及び酸）化合物が多量に獲得されており、これらの化合物はウイスキー中の水素結合構造を発達させているものと思われる。一方、古樽のように抽出効果の低い樽中で熟成されたウイスキーは少量のフェノール（及び酸）化合物しか含まず、エタノール水溶液の水素結合構造性の発達も少ない結果となった。

60% (v/v) EtOH-H $_2$ O 溶液中では、 1.0 mol dm $^{-3}$ ガーリック酸によって引き起こされる化学シフト値の変化はかなり大きく $\Delta\delta = 0.348$ である²³⁾。オーク材から浸出するタンニン酸が酸性溶液中で加水分解すると、ガーリック酸ができる。シェリー樽中で熟成したウイスキーについては、熟成年数とともに全フェノール量が増加し、また、全フェノール濃度に比例して NMR 化学シフト値が増加した。対照的に、古樽中のウイスキーは 23 年たっても、全フェノール濃度はそれほど増加せず、化学シフト値は 4.84 ppm を下回っていた。このように、古樽中で熟成したモルトウイスキーは、15 年や 23 年間の長期間にわたり貯蔵しても、水素結合構造性がそれほど発達しないことが分かった。ウイスキーの長期熟成により、無機成分の K $^{+}$ 濃度が増加することが報告されている³²⁾。著者らも、K $^{+}$ 濃度がウイスキーの熟成年数とともに増加することを確認することができた。

オーク材製樽中でのウイスキーの熟成中に水素結合相互作用の変化が観測されるが、この原因は、樽からの化学成分（主に、酸及びフェノール化合物）の直接的な効果であり、この変化は貯蔵年数だけに依存するのではないと結論できる³¹⁾。溶液全体の水素結合構造性を強固にする成分や好ましい香り成分を獲得するためには、長期間の貯蔵期間

が必要であることは間違いない。しかし、このことは、水とエタノール間の相互作用が時間経過だけによって自然に（物理的に）安定化していくことを意味しているのではないことを強調しておきたい。

4 日本酒中の水-エタノールの水素結合性³³⁾

市販の日本酒中における水-エタノールの水素結合特性を、 ^1H NMR 化学シフト値を基に検討した。日本酒中の水-エタノールの水素結合性は、溶質を含まない EtOH-H $_2$ O 混合物中のそれよりも強まっていることが分かった。一般的に、日本酒のアルコール度は $12 \sim 18\%$ (v/v) の範囲内にある。 15% 及び 20% (v/v) EtOH-H $_2$ O 混合物の OH 化学シフト値はそれぞれ、 4.812 及び 4.824 ppm であったが、日本酒の値は $4.84 \sim 4.85$ ppm まで上昇していた。試料とした日本酒の酸度の範囲があまり広くない ($1.1 \sim 1.7$) ので、化学シフト値と酸度（日本酒についての酸度 1 は酢酸 0.01 mol dm $^{-3}$ に相当）の間には、明確な相関関係は見られなかった。しかし、化学シフト値とアミノ酸度との間には相関性があり、結局、酸度とアミノ酸の合計値との間には相関性があった。日本酒試料中のアミノ酸度は 0.6 から 1.9 の範囲に広がっていた (Table 1 参照)。Table 1 中では、合成酒を artificial、普通酒を regular、本醸造酒を good と表記し、吟醸酒、純米酒などは大括りで excellent としている。なお、各種のアミノ酸は、有機酸と同等以上に水-エタノール水素結合構造性を強める効果があることを確認した。

次に、日本酒試料の化学シフト値と全フェノール量の間にも弱い相関関係が見られた。一部前述したように、オーク樽に由来するフェノールやアルデヒド成分（ガーリック酸、バニリン酸、シリング酸、バニリン、シリングアルデヒド等）によって、熟成ウイスキーの水-エタノール水素結合性は、強められている³¹⁾。ウイスキーとは異なり、日本酒はオーク樽中の長期熟成を経ている訳ではないが、フェノール成分が溶液全体の水素結合構造性を強めるのに効果を発揮していることが見いだされた。グルコースやマルトース等の糖類は、 20% (v/v) EtOH-H $_2$ O 中の水素結合構造性を明確に強めることはない³¹⁾。日本酒において、OH 化学シフト値とグルコース濃度や全糖量の間には相関関係はなかった。グルコースは日本酒中の主成分の一つであり、その甘味により有機酸やポリフェノール類などの酸味や渋味を緩和している。

日本酒は、酸成分として主に酢酸、乳酸、コハク酸、リンゴ酸及びクエン酸を含んでいる³⁴⁾。これらの酸は低磁場シフト $\Delta\delta$ (1.0 mol dm $^{-3}$ 当り) $= 0.071 \sim 0.263$ を引き起こすことが見いだされている²³⁾。日本酒試料の化学シフト値と pH 間には相関性は見いだせなかった。グリシンをはじめとする各種のアミノ酸類は、有機酸と同等かそれ以上

Table 1 The contents of main components and pH values of Japanese sakes of different types

Types of Japanese sakes	Content					Concentration of ions/ppm										pH
	Total acid ^{a)}	Total amino acid ^{b)}	Total phenol ^{c)} /ppm	Glucose, % (w/v)	Total sugar, % (w/v)	Ethanol, % (v/v)	Na ⁺	K ⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻		
Artificial	1.25	0.70	10.8	1.3	5.6	13.4	158	14.1	0.04	0.02	14.5	2.4	144	27.1	4.02	
Artificial	1.10	0.60	29.5	2.2	5.2	12.6	115	11.9	0.1	0.03	23.7	2.8	102	12.9	4.07	
Artificial	1.10	0.60	31.4	2.3	5.2	13.2	162	9.9	0.1	0.03	15.3	4.8	65.5	26.9	4.33	
Artificial	1.45	0.70	39.3	1.4	5.6	13.2	166	25.2	0.1	0.04	16.7	5.8	140	68.9	3.84	
Artificial	1.35	0.70	46.6	1.2	4.9	12.3	171	24.6	0.1	0.04	15.0	5.4	153	52.1	3.85	
Regular	1.30	1.15	204	1.9	3.5	15.7	9.9	15.1	0.8	0.03	12.6	4.5	23.1	137	4.13	
Regular	0.90	1.05	170	1.6	3.3	15.0	10.4	41.0	1.2	0.06	19.0	8.6	33.6	116	4.49	
Regular	1.15	0.80	175	1.4	3.6	15.2	12.8	20.7	1.2	0.03	16.6	2.4	32.9	96.2	4.12	
Regular	1.25	1.00	174	1.8	3.6	15.3	11.6	19.6	1.2	0.03	16.5	2.4	34.2	148	4.2	
Regular	1.20	1.20	185	2.7	4.3	15.1	25.6	55.0	1.2	0.05	19.1	6.0	61.2	188	4.37	
Regular	1.20	1.25	155	2.6	3.8	14.8	22.6	42.6	1.2	0.04	26.2	7.4	34.2	180	4.32	
Good	1.15	0.95	201	0.8	2.9	15.6	14.1	38.5	1.1	0.03	18.0	3.4	42.4	133	4.31	
Good	1.10	1.20	201	1.3	3.2	15.6	5.7	64.4	0.8	0.03	7.7	3.0	44.1	159	4.49	
Excellent	1.40	0.95	216	0.9	3.2	15.7	13.2	41.5	1.6	0.03	19.2	0.6	61.3	174	4.14	
Excellent	1.30	1.05	221	2.3	4.4	18.1	12.4	57.2	2.1	0.03	16.6	3.0	57.7	196	4.42	
Excellent	1.20	1.50	154	1.9	2.9	15.6	21.3	64.5	1.5	0.09	13.7	5.6	72.9	237	4.38	
Excellent	1.25	1.90	252	2.2	3.5	15.3	27.3	110	1.6	0.12	19.2	8.4	72.8	300	4.58	
Excellent	1.70	1.70	288	1.2	3.3	15.8	12.7	55.5	1.8	0.04	39.5	6.0	54.5	258	4.37	
Excellent	1.45	1.20	224	2.3	4.3	17.6	6.4	80.0	1.4	0.04	8.0	0.6	48.2	184	4.37	
Excellent	1.60	1.05	222	0.9	3.4	17.8	12.1	53.6	1.2	0.03	17.2	0.6	46.3	163	4.13	
Excellent	1.55	1.00	215	2.6	4.1	17.8	13.9	47.7	2.0	0.05	18.2	2.6	55.3	199	4.24	
Excellent	1.40	1.10	243	2.7	4.1	17.0	12.3	55.3	2.1	0.03	16.7	3.0	53.8	205	4.41	
Excellent	1.45	1.30	253	2.6	3.6	17.0	10.2	56.6	2.3	0.03	13.2	0.8	40.9	205	4.32	
Excellent	1.45	1.35	259	2.3	2.9	16.7	18.8	39.1	2.5	0.04	15.9	3.8	48.4	216	4.32	
Excellent	1.55	1.30	251	2.7	4.1	16.9	18.4	32.3	2.2	0.03	17.7	1.1	47.3	239	4.35	
Excellent	1.25	0.85	181	1.5	3.9	17.4	11.2	42.4	1.9	0.04	13.9	1.4	40.9	149	4.27	
Excellent	1.55	1.15	236	1.6	3.6	16.8	19.1	43.3	1.8	0.04	17.7	1.4	69.5	190	4.28	
Excellent	1.40	1.10	221	1.3	3.9	16.9	14.5	61.4	2.2	0.03	15.5	2.4	59.3	180	4.36	

a) The acidity of unity corresponds to 0.01 mol dm⁻³ acetic acid. b) The amino acidity of unity corresponds to 0.01 mol dm⁻³ glycine. c) The quantity of total-phenols was evaluated as the amount of tannic acid.

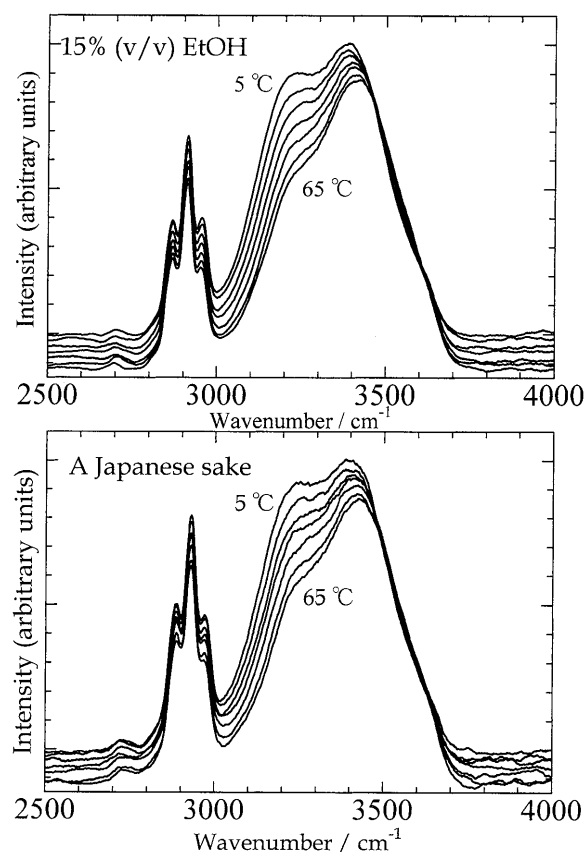


Fig. 9 Raman spectra of a 15% (v/v) EtOH-H₂O mixture (A) and a Japanese sake (B)

The spectra were recorded at 5, 15, 25, 35, 45, 55, and 65°C (in this order from the upper side).

の低磁場シフトを引き起こした。シフト値の程度はアミノ酸類についた置換基の種類に依存した³³⁾。

ところで、ラマン分光法は純水又は水溶液の水素結合構造性を研究するのに効果的な手法である。純水の振動スペクトルは複雑であり、バンドの帰属には、諸説がある³⁵⁾。しかしながら、H₂Oのラマンスペクトルには、少なくとも2つの明確なOH伸縮振動バンドが観測される。Murphyら³⁶⁾は、酸素原子の回りが4配位した水と3配位した水の混合物としてスペクトルを説明した。Schererら³⁷⁾は (i) 対称的で強い水素結合錯体及び (ii) 一方は強く、他方は弱い非対称な水素結合錯体の2種類の水を提案した。ともあれ、OH基は2種類に分類され、それは、水素結合したもの(3200 cm⁻¹付近に観測される)と水素結合していないか又は弱く水素結合したもの(3400 cm⁻¹に観測される)である。Schererら³⁷⁾は、-10°Cから90°Cの温度変化による水のスペクトル変化を報告している。

日本酒試料の水素結合性に及ぼす温度効果を検討するために、異なる温度(5, 15, 25, 35, 45, 55及び65°C)で、ラマンOH伸縮スペクトルを測定した。15% (v/v) EtOH-H₂O混合物及び日本酒のラマンスペクトルをFig. 9に示

す。スペクトルを見ると、いずれにおいても水素結合性の弱いOHバンド(3400 cm⁻¹付近)の強度に対する水素結合性の強いOHバンド(3200 cm⁻¹付近)は温度の低下と共に増加していることが分かる。比較的低温で、例えば、5°Cでは、2つのピークが両方とも明瞭に観測できる。5°Cでの、これら2つのピークの強度比を、水-エタノール水素結合強度の指標とした。20% (v/v) EtOH-H₂O混合物については、水素結合性の弱いバンド強度(I[3400 cm⁻¹])に対する強いバンド強度(I[3200 cm⁻¹])の比は0.898となった。この強度比はエタノール含量が12.0~18.0% (v/v)の間では、エタノール含量に依存しない。ところで、著者らは、濃厚塩を含むD₂Oのラマンスペクトルを報告している³⁸⁾³⁹⁾ことを申し添えておく。由井らは、「電子増強ラマン散乱(EERS)法」を微視的水和環境計測へ応用するための基礎検討として、希薄なKCl水溶液及びエタノール水溶液の示差EERSスペクトルを報告している⁴⁰⁾。

日本酒試料中に含まれる種々の化学成分とラマン強度比間の相関を検討してみた。酸度及びアミノ酸度の合計とラマン強度比の間に良い相関性があった。また、全フェノール量とラマン強度比の間にも、相関性があった。

ラマン強度比及び¹H NMR化学シフト値を比較しながら検討すると、日本酒の種類ごとに、次のような傾向が見いだされた。合成酒及び普通酒は、水素結合構造性の発達が十分ではないが、他種類のいくつかの日本酒は、十分量の酸、アミノ酸及びポリフェノールにより、水素結合性が高度に発達していた³³⁾。合成酒は、本来の意味合いでは、醸造モロミを含まない。普通酒においては、米と米麹からの醸造モロミは、新たに添加されるエタノールと水によって希釈される。これらとは対照的に、多くの純米酒、吟醸酒及び純米吟醸酒は、水-エタノールの水素結合構造性が高度に発達していた。エタノール含量は異なっているが、よく熟成されたウイスキー同様に、いくつかの日本酒試料中の水-エタノール水素結合構造性は、高度に発達していることが明らかになった。

5 焼酎中の水とエタノールの相互作用²⁹⁾

焼酎中に含まれる酸、エステル、(エタノール以外の)アルコール類及び無機イオンなどの化学成分量は、ホワイトラムやウオッカと同様である。ここでは、水-エタノール混合物と焼酎中の水素結合構造性の相異に焦点を当てる。

熟成過程を経た焼酎を一部に含むが、市販の焼酎試料のOH化学シフト値をその酸度(焼酎についての酸度1は酢酸0.001 mol dm⁻³に相当)に対して示したのがFig. 10である。この図から、焼酎試料は、大まかに、二つに分類できた。化学シフト値が4.82 ppm付近に留まるものと4.85 ppm付近に位置するものの二つである。乙類で熟成して

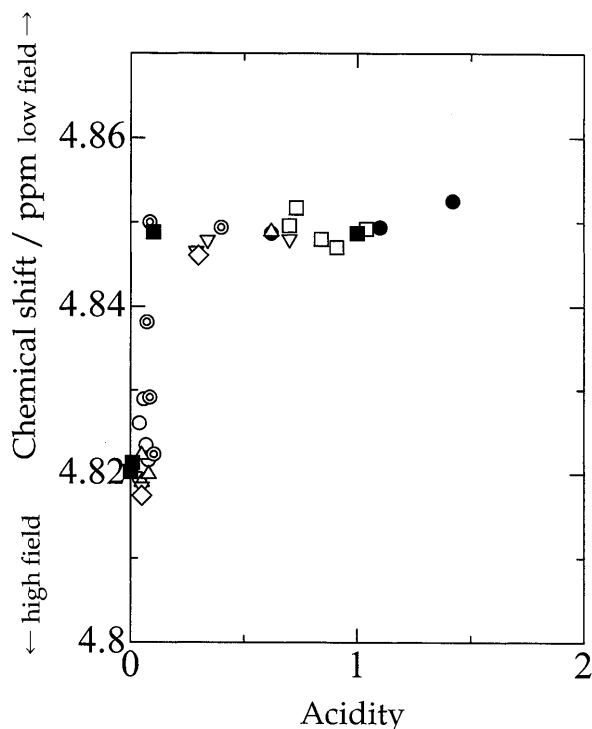


Fig. 10 OH-proton chemical shifts of *shochu* as a function of the acidity (in units of $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ acetic acid)

The types of *shochu* are (○) "barley," (●) "barley" (aged), (△) "rice," (□) "sweet potato," (▽) "others," (◇) "awamori," (◆) "awamori" (aged), and (◎) type *Kou*. The values for acetic acid solutions of 25% (v/v) EtOH-H₂O were also shown (■).

いない試料群について述べると、麦焼酎の化学シフト値はすべて 4.82 ppm 付近にとどまった。一方、イモ焼酎のそれは、すべて低磁場側の 4.85 ppm に位置した。原料が米やその他の焼酎及び泡盛だけでなく、甲類に分類されている焼酎も 4.82 及び 4.85 ppm の二手に分割された。熟成した焼酎試料はすべて 4.85 ppm に位置した。本研究に供された焼酎試料中のエタノール含量は 24.6~25.4% (v/v) の範囲内にあった。焼酎試料の化学シフト値はすべて、25% (v/v) エタノール溶液中の酢酸の値 (Fig. 10 中, ■ で表示) とよく調和している。20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液は、溶質を何も含まない場合及び $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸を含む場合のいずれも、水のプロトン NMR 化学シフト値は 4.82 付近であった。 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸を添加すると、化学シフト値は急に 4.85 付近に変化した。

前述したように溶質を何も含まない 60% (v/v) EtOH-H₂O 混合物においては、水の OH ピーク及びエタノール OH ピークは両方とも明確に出現する。 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸を添加しても、2 本のピークは別々に観測できる。しかし、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸の共存により、水とエタノール間のプロトン交換が促進され、2 本のピークが融合

して 1 本のピークになることが確認されている (Fig. 5 参照)²³⁾。水素結合の寿命は極めて短い (ピコ秒程度) のであるが、水とエタノールの別々のシグナルが一体化することは、プロトン交換が速くなったことを示している。酢酸濃度を更に上げると、更なる低磁場シフトが観測された。Luz ら³⁰⁾ は、¹H NMR を使って水-エタノールの交換反応速度を調べ、交換速度は、共存する酸 (又は塩基) 濃度に比例することを示した。

様々なアルコール含量の EtOH-H₂O {5.0, 15, 20, 25, 40 及び 60% (v/v)} 溶液中で、OH プロトン化学シフト値に及ぼす低濃度の酢酸の効果が調べられた。 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸は 5.0% を除くこれらすべての水-エタノール混合溶液中で、急激な低磁場シフトを引き起こした²⁹⁾。Fig. 10 に示した 25% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中の $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 酢酸による低磁場側へのシフトは水とエタノール間のプロトン交換の促進に基づくものであると結論できる。

大河内ら⁴¹⁾⁴²⁾ は、エタノール水溶液の ¹⁷O NMR シグナルの線幅は pH に依存すると報告し、¹⁷O NMR シグナルの線幅と pH 間の関係から、蒸留酒中のプロトン交換速度の変化を調べた。しかしながら、H⁺や OH⁻による効果をもたらない中性緩衝溶液の添加によっても水とエタノール間のプロトン交換が促進されることが明らかにされている²³⁾。

焼酎中の化学成分量は、日本酒に比べるとずっと少ない。焼酎中の全酸量は、日本酒中のそれに比べて、1/10 又はそれ以下であり、全フェノール量はほとんど 1/100 以下である。更に、焼酎中のアミノ酸量は無視できるほど小さい。焼酎中の水素結合性は、日本酒ほどには強められていないことが、ラマン分光法からも示された²⁹⁾。

エステルや高級アルコールが及ぼす効果は、90% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中で検討された。90% (v/v) EtOH-H₂O 溶液中では、水及びエタノールの OH プロトンのシグナルは別々に出現する。酢酸イソamil 及びカブロン酸エチルは、それらの濃度の増加と共に、水及びエタノール OH プロトンのシグナルをわずかに、高磁場側にシフトさせた。プロパノール及びイソamil アルコールは、検討した濃度範囲では、二つのシグナルの化学シフト値に全く影響を与えなかった。このように、エステル類と高級アルコール類は水及びエタノールの水素結合性の発達を促進しないことが分かった²⁹⁾。

上記のように焼酎中の水素結合構造は化学成分によって、わずかに影響を受けてはいるものの、その程度は、熟成したウイスキーや醸造酒である日本酒よりもずっと小さいことが明らかになった。焼酎によっては、少量の酸によって水素結合性が強められているものもあり、この場合、水とエタノール分子間のプロトン交換が促進されていた。

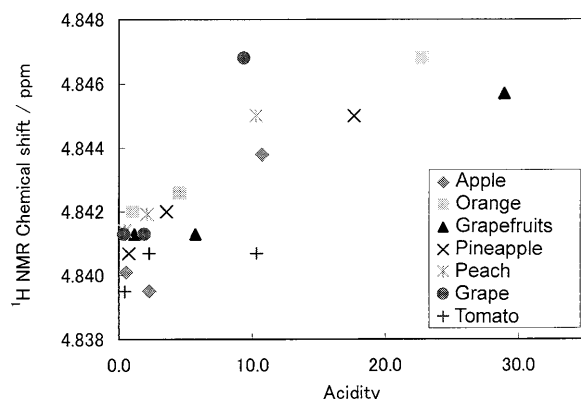


Fig. 11 Changes of the chemical shifts with acidities of fruit juices in 20% (v/v) EtOH-H₂O solution

しかし、他方、OH プロトン化学シフト値だけではなくラマンピーク比が、単なる 25% (v/v) EtOH-H₂O 混合液と大差がなく、したがって、水素結合構造性の発達が期待できないような焼酎もあった。

6 フルーツカクテル類の水素結合構造性

含有する有機酸等の化学成分が少ない焼酎は、混成酒やカクテルの素材として用いられることが多い。これは、ウォッカやジン、ホワイトラムなどと同様に焼酎中の水-エタノール純度が高いからである。市販のフルーツカクテル類について、OH プロトン化学シフト値が測定された²⁹⁾。基本的には、フルーツカクテルは、様々の果汁と（純度の高い）醸造アルコールを混合して製造する。¹H NMR 化学シフト値から判断すると、同じエタノール含量の水-エタノール混合物に比べるとフルーツカクテル中の水素結合構造性は、強まっていた。レモンやウメのような果物果汁中の酸やポリフェノール物質の添加によって、純度の高い醸造アルコール水溶液の水素結合構造性は、即座に発達する。言い換えると、果汁中の酸やポリフェノール成分によって、水-エタノール混合物の水素結合構造性は、酒類中の水素結合構造性と同程度にまで高まるのである。

市販のカン入り果汁飲料を 0.8、4.0 及び 20% 含むように調製した 20% (v/v) EtOH-H₂O 溶液の酸度と ¹H NMR 化学シフト値の関係を Fig. 11（未発表データ）に示している。例えば、パインアップルジュースの場合、ジュース混合割合の増加に伴う酸度（酸度 1 は酢酸 0.001 mol dm⁻³ に相当）の増加と共に、化学シフト値は、4.840 付近から 4.845 ppm 付近に増加している。オレンジジュースの場合には、酸度の増加がパインアップルジュースよりも大きく、化学シフト値はより大きな値を示した。果汁飲料試料中の酸度とポリフェノール量の間には、良い相関性が見られた。このように、酸やポリフェノールを豊富に含む果物果汁を水-エタノール混合物に添加すると、溶液全体とし

て水-エタノール水素結合性が強まることが示唆された。

クエン酸などの有機酸添加により、エタノール水溶液の「アルコール刺激」が軽減されることは、官能検査結果を統計的に処理することによって実証された⁴³⁾。

7 結 論

水-エタノール混合物にプロトン供与体又は受容体が添加されることにより、水-エタノール水素結合構造性は強まるが、それと同時に、水とエタノール分子間のプロトン交換が促進されることが明らかにされた。酒類又はアルコール飲料中でも、溶存する有機酸及びポリフェノール類により、単なる水-エタノール混合物よりも、溶液全体の水素結合構造性が強まり、結局、水とエタノール分子間のプロトン交換が活発になり、水の OH プロトンとエタノールの OH プロトンの区別がつかなくなると考えられた。

アルコール飲料の熟成現象の主要な部分を占めるアルコール刺激の低減は、水とエタノール間の促進されたプロトン交換に基づく提案できる。促進されたプロトン交換を実現するには、効果的な溶質を添加すること、又は、時間を費やしながらか溶質を獲得する必要がある。

本研究中の実験の一部は、高知大学大学院理学研究科学生の上原健太君によって行われた。本稿は総説論文 A. Nose and M. Hojo: *J. Biosci. Bioeng.*, **102**, 269 (2006) を大幅に改編し、総論文としたものである。

文 献

- 1) Franks, D. J. G. Ives: *Q. Rev. Chem. Soc.*, **20**, 1 (1966).
- 2) A. Coccia, P. L. Indovina, F. Podo, V. Viti: *Chem. Phys.*, **7**, 30 (1975).
- 3) N. Nishi, K. Koga, C. Ohshima, K. Yamamoto, U. Nagashima, K. Nagami: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5246 (1988).
- 4) N. Nishi: *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters*, **15**, 239 (1990).
- 5) K. Nishimura, R. Matsuyama: "Maturation and Maturation Chemistry", In "The Science and Technology of Whiskies", Edited by J. R. Piggott, R. Sharp, R. E. B. Duncan, p. 244-253 (1989), (Longman Scientific & Technical).
- 6) J. C. Hindman: *J. Chem. Phys.*, **44**, 4582 (1966).
- 7) N. Muller: *J. Chem. Phys.*, **43**, 2555 (1965).
- 8) G. Nemethy, H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, **36**, 3382 (1962).
- 9) L. Hall: *Phys. Rev.*, **73**, 775 (1948).
- 10) J. C. Hindman: *J. Chem. Phys.*, **36**, 1000 (1962).
- 11) J. N. Shoolery, B. J. Alder: *J. Chem. Phys.*, **23**, 805 (1955).
- 12) Z. Luz, G. Yagil: *J. Phys. Chem.*, **70**, 554 (1966).
- 13) W. S. Price, H. Ide, Y. Arata: *J. Phys. Chem. A*, **107**, 4784 (2003).
- 14) T. Sato, R. Buchner: *J. Phys. Chem. A*, **108**, 5007 (2004).
- 15) S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, A. K. Soper: *Nature*, **416**, 829 (2002).
- 16) S. S. N. Murthy: *J. Phys. Chem. A*, **103**, 7927 (1999).

- 17) E. E. Fileti, P. Chaudhuri, S. Canuto : *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 494 (2004).
- 18) J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie : *J. Chem. Phys.*, **16**, 1 (1948).
- 19) H. Tanaka, I. Ohmine : *J. Chem. Phys.*, **87**, 6128 (1987).
- 20) K. Mizoguchi, Y. Hori, Y. Tominaga : *J. Chem. Phys.*, **97**, 1961 (1992).
- 21) M. D'Angelo, G. Onori, A. Santucci : *J. Chem. Phys.*, **100**, 3107 (1994).
- 22) W.-Y. Wen, H. G. Hertz : *J. Solution Chem.*, **1**, 17 (1972).
- 23) A. Nose, M. Hojo, T. Ueda : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 798 (2004).
- 24) K. Egashira, N. Nishi : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4054 (1998).
- 25) H. S. Frank, W.-Y. Wen : *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
- 26) F. Hidaka, Y. Yoshimura, H. Kanno : *J. Solution Chem.*, **32**, 239 (2003).
- 27) M. S. Bergqvist, E. Forslind : *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2069 (1962).
- 28) H. G. Hertz, W. Spalthoff : *Z. Elektrochem.*, **63**, 1096 (1959).
- 29) A. Nose, T. Hamasaki, M. Hojo, R. Kato, K. Uehara, T. Ueda : *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 7074 (2005).
- 30) Z. Luz, D. Gill, S. Meiboom : *J. Chem. Phys.*, **30**, 1540 (1959).
- 31) A. Nose, M. Hojo, M. Suzuki, T. Ueda : *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5359 (2004).
- 32) R. L. Schoeneman, R. H. Dyer : *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **56**, 1 (1973).
- 33) A. Nose, M. Myojin, M. Hojo, T. Ueda, T. Okuda : *J. Biosci. Bioeng.*, **99**, 493 (2005).
- 34) K. Kodama, K. Yoshizawa : "Alcoholic Beverages", Edited by A. H. Rose, p. 458-466 (1977), (Academic Press).
- 35) D. E. Irish, M. H. Brooker : "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", Vol. 2., Edited by R. J. H. Clark, R. E. Hester, p. 236-311 (1976), (Heyden & Son).
- 36) W. F. Murphy, H. J. Bernstein : *J. Phys. Chem.*, **76**, 1147 (1972).
- 37) J. R. Scherer, M. K. Go, S. Kint : *J. Phys. Chem.*, **78**, 1304 (1974).
- 38) H. Nagayama, M. Hojo, T. Ueda, Y. Nishimori, M. Okamura, C. Daike : *Anal. Sci.*, **17**, 1413 (2001).
- 39) M. Hojo, T. Ueda, S. Inoue, Y. Kawahara : *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1735.
- 40) 由井宏治, 澤田嗣郎 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 427 (2005).
- 41) 大河内正一, 石原義正, 稲葉 慎, 上平 恒 : 日本農芸化学会誌, **68**, 1215 (1994).
- 42) 大河内正一, 石原義正, 稲葉 慎, 上平 恒 : 日本農芸化学会誌, **69**, 679 (1995).
- 43) 北條正司 : 平成 16 年度キリンビール醸造研究所—高知大学共同研究報告書 (2005 年 4 月 23 日).

Role of Solutes in the Hydrogen Bonding of Water-Ethanol Mixtures

Masashi HOJO¹ and Akira NOSE²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, 2-5-1, Akebono-cho, Kochi-shi, Kochi 780-8520

² Suigei Brewing Co., Ltd., 566, Nagahama, Kochi-shi, Kochi 781-0270

(Received 11 March 2007, Accepted 30 December 2007)

The properties of the hydrogen bonding of water-ethanol in alcoholic beverages have not been sufficiently clarified. We investigated possible factors that could affect the hydrogen-bonding structure of water-ethanol on the basis of proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) chemical shifts of the OH of water-ethanol and Raman OH stretching spectra. Not only acids (H⁺ and HA : un-dissociated acids) but also bases (OH⁻ and A⁻ : conjugate-base anions from the weak acids) caused a development in the hydrogen-bonding structure of water-ethanol media. We also demonstrated that the hydrogen bonding was strengthened by chemical components in alcoholic beverages (whiskey, Japanese sake, and *shochu*). This suggested that hydrogen-bonding donors as well as acceptors in alcohol beverages, which exist as initial components or are gained later on, should cause a promoted proton-exchange between water and ethanol molecules.

Keywords : chemical shift ; ¹H NMR ; hydrogen bonding structure ; Raman spectrum ; maturation phenomena ; alcoholic beverage.