

19. アルコールの蒸留

【目的】 物質により沸点がことなること、またそれを利用して分離が可能であることを学ぶ。

【解説】

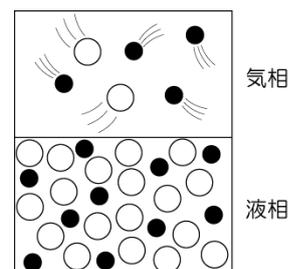
1. 蒸留

混合物を加熱して、その中の揮発性成分を蒸発させ、それを冷却して液体として取り出す操作を蒸留という。一般に分子量の大きい物質ほど沸点が高い。ただし、水など分子間に水素結合を形成するものは分子が軽い割には沸点が高くなる。常圧下においてエチルアルコール(以下アルコールと記す)と水の沸点は、それぞれ 78.3℃と 100℃である。アルコール水溶液を蒸留すると、まず沸点の低いアルコールが留出してくる。しかし、それはアルコール 100%というわけではなく、水が混ざっている。このアルコール分の高い留出液だけを使って蒸留を繰り返すと、アルコール濃度を高めることができる。¹⁾

お酒やワインなどは、果汁などに含まれる糖分が酵母によって発酵し、アルコールと二酸化炭素に分解されることを利用している。アルコール濃度がある値を超えると、酵母が生育する環境ではなくなるため、発酵が止まる。つまり、発酵酒のアルコール濃度はある一定の値を越えることはできない。長期の保存や運搬効率の必要性から、蒸留してアルコール分の高い酒を作ることが古来より行われてきた。これを蒸留酒といい、ブランデー、ウイスキー、焼酎などがこれにあたる。

2. 気液平衡

ある温度において、体積一定の容器(真空)の中に特定の物質の液体を入れた場合、その一部が蒸発して気体となる。しばらくすると、気相と液相との間の平衡(気液平衡)に達する。このときの気体の圧力を、その物質のその温度における蒸気圧という。蒸気圧が大気圧と一致する温度が、その物質の沸点である。



今、混じり合う成分 1 (○) と 2 (●) があり、成分 2 の方がより沸点が低いとする。密封容器中にこの 2 成分の液体を入れ、気液平衡にしたとすると、蒸気圧の全圧 P は成分 1 と 2 の分圧の合計で表わされる。そして、気相中の成分 2 の割合は、液相中の割合よりも大きくなる。これは、成分 2 の方が成分 1 に比べて蒸発しやすいからである。液相中の成分 2 の割合が大きいほど、その混合溶液の沸点は低くなる。また、気液平衡に達した蒸気を取り出して凝縮させると、成分 2 の濃度が前より高い液体が得られる。これが、蒸留によって特定の成分が濃縮できる原理である。

3. アルコール濃度

アルコールの水溶液濃度を表わすのに種々の方式がある。

- (1) 質量%濃度：液体の全質量中で、アルコールの質量が占める割合。これは薬品の水溶液の濃度を示すときに通常使われている(温度が変わっても質量%の値は変わらない)。
- (2) 体積%濃度：混合液体をつくるときに、その全体積中でアルコールの体積が占める割合。液体は温度上昇とともに熱膨張するが、水とアルコールとでは膨張の程度が厳密には異なるため、体積%濃度を使うときはどの温度における値か、ということにも気をつける必要がある。
- (3) アルコール度数：酒税法で定めているアルコール濃度の単位で、15℃におけるエタノールの体積%濃度のこと。²⁾ アルコール濃度が低いときは、アルコール度に 0.8 を掛けたものが質量%濃度にほぼ対応する。

4. 引火

有機溶媒の近くで火を使うと蒸気に火がついて、燃え広がってしまうことがある。これを引火という。アルコールなど有機溶媒は一般に蒸発しやすく、またその蒸気は非常に燃えやすいので、取扱いには注意が必要である。可燃性気体を含む空気に点火したとき、燃焼が続くような気体の濃度の範囲を燃焼範囲という。エチルアルコールの燃焼範囲は3.3～19.0体積%である。つまり、空気中でのアルコール蒸気の体積%濃度が3.3%よりも高くないと燃焼しない。これは発熱あるいは連鎖反応の発生が不十分のため、燃焼が継続できないからである。可燃性液体の液面上の蒸気濃度が燃焼範囲に達しうる温度を引火点という（表1）。溶媒の種類により引火点異なるが、引火点が高い物質ほど危険性が高いといえる。³⁾ エタノールの引火点は15℃である。つまり、室温が15℃以上では、エタノールに火を近づけると、燃焼し続けることを意味する。

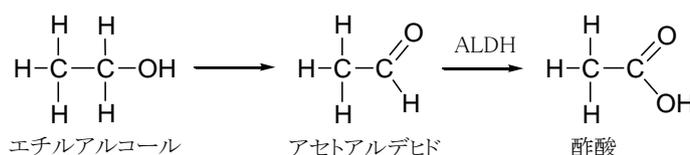
表1. 有機溶媒の引火点

溶媒	引火点 (°C)
エーテル	-45
n-ヘキサン	-26
エタノール	15
灯油	40～60

5. アルコールパッチテスト

アルコールをしみこませたガーゼを上腕の内側にシールではりつけ、アルコールに触れた皮膚が一定時間内でどの程度赤くなるかを調べる試験である。体内においてアセトアルデヒドをよく分解する体質の人は皮膚がほとんど赤くならないが、アセトアルデヒドを分解しにくい体質の人は赤くなる（表2）。

エチルアルコールは体内で酸化されてアセトアルデヒドになる。これがたまってくると赤面を生じたり、悪酔いの原因となる。アセトアルデヒドはさらに酸化



されて酢酸となる。その反応を担っているのがアセトアルデヒド脱水素酵素 (ALDH) である。アルコールの代謝にかかわるALDHには2種類(1と2)の型があり、ALDH1はアセトアルデヒドの分解能力が低い、ALDH2は分解能力が高い。このALDH2の活性度は人によって違うが、それは遺伝によって決まってくる。

表2. アルコールパッチテストでわかる体質の違い

パッチテストの結果	赤型 (全く飲めないタイプ)	赤型 (本当は飲めないタイプ)	白型 (飲めるタイプ)
	7分後にパッチをはがした段階で、既に皮膚が赤い	7分後にパッチをはがした時に皮膚は赤くないが、10分後には赤い	7分後にパッチをはがした時に皮膚は赤くないが、10分後には赤い
ALDH2の遺伝子	活性な遺伝子をどちらの親からも引き継いでいない	活性な遺伝子を片方の親だけから引き継いでいる	活性な遺伝子を両親から引き継いでいる
アルデヒドの分解能力	アルデヒドの分解能力が非常に弱い	アルデヒドの分解能力がやや弱い	アルデヒドの分解能力が高い
酒を飲んだ場合の赤面や悪酔い	わずかな飲酒量でも、赤面や悪酔いが生じる	飲酒量が多くなると、赤面や悪酔いが生じる	飲酒しても、赤面や悪酔いが生じにくい
日本人の比率	約1割	約3～4割	5～6割
飲酒に対する注意	無理に飲むと、急性アルコール中毒に陥る危険性がある	深酒を続けるとアルコール依存症になる	

- 1) 蒸留を繰り返すと、沸点が最低温度(78.2℃)に達し、アルコール濃度を96wt%まで高めることができる。
- 2) 日本では医薬品を除き、アルコール分1%以上の飲料は酒税法上で酒類とされている。
- 3) 消防法では引火点を21℃, 70℃, 200℃の区切りで分けて、第一石油類, 第二石油類, 第三石油類, 第四石油類などに分類し、貯蔵や取扱いについて規制している。

[実験]

1. 赤ワイン(あるいは焼酎)の蒸留

①100 ml ビーカーに赤ワイン (あるいは焼酎) を 50 ml 測りとり, それを 100 ml 丸底フラスコに入れ, 沸騰石を 2 個入れる. この丸底フラスコをマントルヒーターの中に入れ, 冷却管セット (枝付き連結管, リービッヒ冷却器, アダプターが組み合わさったもの) と接続する. アダプターから出てくる液を受け取るために, 小型ビーカーをふせてその上に 20 ml サンプル管をセットする. また, リービッヒ冷却器に水を流す. ⁴⁾ 電力調節器の目盛りをマントルヒーター180 W のときは S と A の中間の位置 (100 W のときは A) に合わせて加熱を開始する. ⁵⁾

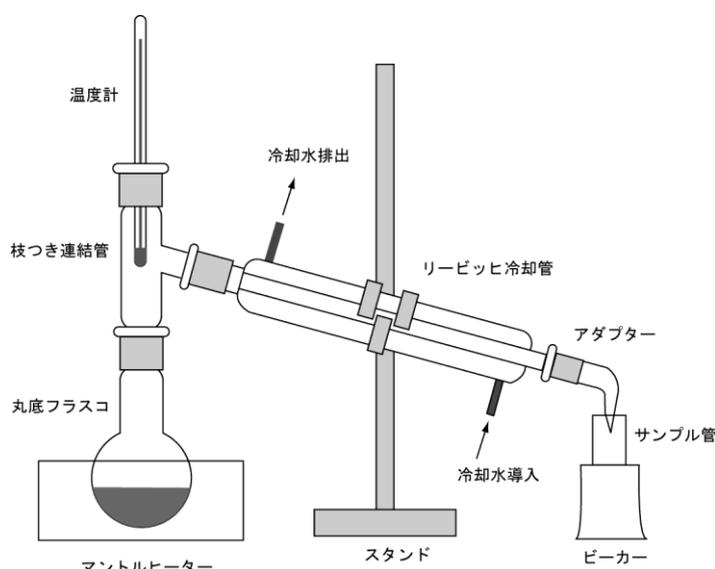
②沸騰が開始して蒸気の温度が 40°C を超えたら (通電開始から約 20 分後), 蒸気の温度を 1 分おきに読み記録する. また, アダプターから出てきた留出液を約 3 ml ずつサンプルビンにとり, 別々の乾いた試験管に順に入れて保存する (合計 6 分画程度). ⁶⁾ また, 各分画の取り始めと終わりの時間の区切りも記録する. 蒸気温度の記録開始から 30 分が経過したら, 区切りのよいところで蒸留を停止する.

2. 留出液の密度測定

電子天秤に乗せたサンプルビンにホールピペット (6 ページ参照) を使って, 留出液を 1 ml ずつ入れ, 質量をはかる. これで各留出液の密度 (g cm^{-3}) が求まる. 表 3 をもとに, エタノールの濃度 (質量%) を求める.

3. 燃焼試験

蒸留に使ったワイン (あるいは焼酎) と, 留出液をそれぞれるつぽに少量とり, 火を近づけて燃えるか調べる. ⁷⁾



4. アルコールのパッチテスト

パッチシールのガーゼ部分に消毒用アルコール (濃度約 80 vol %) を 2~3 滴たらし, それを上腕の内側にはりつける. 7 分間たったらシールをはがす. ⁸⁾ この時点でパッチをはった部分の皮膚の色が赤くなっていたらテストは終了. もし, 変化がない場合はさらに 10 分経過後に赤くなっているか調べる.

[課題]

1. 温度計の測定位置を, 管の枝分かれのところに合わせているのはどういう理由か.
2. 水とエタノールは沸点が 22° も違うのに, 1 回蒸留しても完全には分離できない. それはなぜか.
3. ワインや焼酎はアルコールが含まれているのに, 火を近づけてもなぜ燃えないのか.

4) 水は下から入れて上から出すこと.

5) 180 W のとき, S と A の中間は 13.4~19.3 (平均 14.3 W). 100 W のとき, A は 13.0~22.4 (平均 15.6 W). 電力調節器のダイヤルは少し回転させただけで電力が急激に上がるので, 注意深く合わせること. 蒸気温度が 40°C 以上に達してから, 5~6 分で留出液 1 本が採取できるはずである. もし留出のペースが極端に遅いときには, 電力調節器のダイヤルを少しだけ上げて様子を見る.

表3. エタノール水溶液の濃度（質量%）と密度 ρ (g/cm³) の関係 (25℃)

質量%	ρ								
0	0.997	20	0.966	40	0.932	60	0.887	80	0.839
2	0.993	22	0.964	42	0.927	62	0.882	82	0.834
4	0.990	24	0.961	44	0.923	64	0.878	84	0.829
6	0.987	26	0.957	46	0.919	66	0.873	86	0.824
8	0.984	28	0.954	48	0.914	68	0.868	88	0.819
10	0.980	30	0.951	50	0.910	70	0.863	90	0.814
12	0.978	32	0.947	52	0.905	72	0.859	92	0.808
14	0.975	34	0.943	54	0.901	74	0.854	94	0.803
16	0.972	36	0.940	56	0.896	76	0.849	96	0.797
18	0.969	38	0.936	58	0.892	78	0.844	98	0.791
								100	0.785

データ記入シート： 蒸気の温度 (℃)

時間 ⁹⁾	温度	時間	温度	時間	温度	時間	温度	時間	温度
0分		11		22		33		44	
1		12		23		34		45	
2		13		24		35		46	
3		14		25		36		47	
4		15		26		37		48	
5		16		27		38		49	
6		17		28		39		50	
7		18		29		40		51	
8		19		30		41		52	
9		20		31		42		53	
10		21		32		43		54	

*蒸気の温度が 40℃以上になったら、1分おきに温度計の目盛りを読む。
 留出液の各分画の取り始めと終わりの時間の区切りも記入しておくこと。

アルコールパッチテストの結果

	パッチを7分間はった後	さらに10分経過後	タイプ
パッチをはった部分の皮膚の変化	赤い	—	赤型（全く飲めない）
	変化なし	赤い	赤型（本当は飲めない）
		変化なし	白型（飲める）

- 6) 冷却器を連続して使用する場合、内側が水で濡れているため、留出開始の10滴程度は捨ててからサンプルビンでの採取を始める。
- 7) アルコールは青白い炎をあげて燃えるが、これは部屋を暗くしないとわかりにくい。
- 8) もし非常にかゆくなった場合はすぐシールをはがし、腕を水で洗うこと。
- 9) 蒸気の温度が 40℃を超えたときを時間 0分とする。