

清酒業界における密度の測定について

(浮ひょうと振動式密度計との測定値の比較)

【要約】

酒精度浮ひょうと振動式密度計を用いて同一試料のアルコール濃度測定を行い、測定値の差を比較・検討した。両測定値の差の平均値や分布から推測すると、両測定方法の結果は完全に一致しており国家標準までのトレーサビリティは完璧に確保されていると考えられる。用いた試料は、清酒以外に果実酒及びしょうちゅうであるが、これらの酒類では蒸留により得られる留液は、密度測定においては純粋なアルコール水溶液と同じ挙動を取るものと考えられる

一方、日本酒度については、2つの測定方法による測定値は理論的に一致しないと考えられる。日本酒度計の校正には、伝統的に校正用液体として食塩水、純水及び低濃度アルコール水溶液が使用され、代表的な被測定液体である市販清酒と比べその表面張力が著しく高く、日本酒度計による測定値は、器差を介し校正液と被測定液の表面張力の差に大きく影響され振動式密度計と比較すると理論的に1.0~1.6低い値を示すことが予測された。すなわち、日本酒度計法での測定値は、甘い方向に偏っていると推測され、実験結果もこれを支持していた。

なお、両測定法の測定値を比較する際には、それぞれの測定における拡張不確かさを算出し、それを考慮して結論を導いた。

【緒言】

近年の分析技術の発展により、比較的安価に振動式密度計を入手できるようになり、清酒業界への導入が進んでおりアルコール濃度や日本酒度の測定に用いられている。振動式密度計は浮ひょうと比較すると、測定の不確かさが小さい、表面張力の影響を受けない及び測定に要する試料が少量である等の利点を持っている。しかし、現在は普及が始まった直後であることから、測定値について浮ひょうとの偏りを指摘する意見もある。2つの測定方法は、国家標準までのトレーサビリティが確保されており矛盾が生じる余地はないと思えるが、アルコール濃度測定に関しては測定液が純粋なアルコール水溶液とは言えず、また、日本酒度についても校正時に校正用液体の表面張力を無視しているなど検討すべき点があるのでこれらを踏まえ測定値間の差異を検討することとした。

【アルコール濃度測定】

1 浮ひょうによる測定

(1) 原理

浮ひょうが、液体を満したシリンダーの中で静止し浮かんでいる状態であると仮定する。この時、 M は浮ひょうの重量、 g は重力定数、 π は円周率、 D は浮ひょう頸部の直径、 T は液体の表面張力、 θ は浮ひょう頸部と表面張力により頸部に濡れあがった液体が成す接触角で、(通常、ゼロ度と仮定することができるので $\cos \theta = 1$ と考えて良い。) V は液中の浮ひょう体積、 d は浮ひょうが浮いている液体の密度、 v は空気中の浮ひょう体積、 ρ_a は空気密度である、とすれば(1)式が成り立つ。

$$Mg + \pi DT \cos \theta = Vdg + v\rho_a g \quad (1)$$

(1)式の右辺は、浮ひょうが空気及び被測定液体から受ける上向きの力、すなわち浮力であり、左辺は浮ひょうが受けている重力及び表面張力による下向きの力である。浮ひょうは、 V と v の境界線に d が表示されるように作成されている。酒精度浮ひょうの場合は、 d のかわりに対応するアルコール濃度が、また、日本酒度計の場合は、日本酒度が表示されている。

(2) アルコール水溶液の表面張力

表面張力は、アルコール水溶液の場合、温度にも影響を受けるが濃度に強く依存し、15におけるアルコール水溶液の表面張力は図-1のとおりである。ゼロ付近は70 mN/mを超えているが、濃度の上昇に伴い急激に減少し15%付近では45 mN/m程度に低下している。

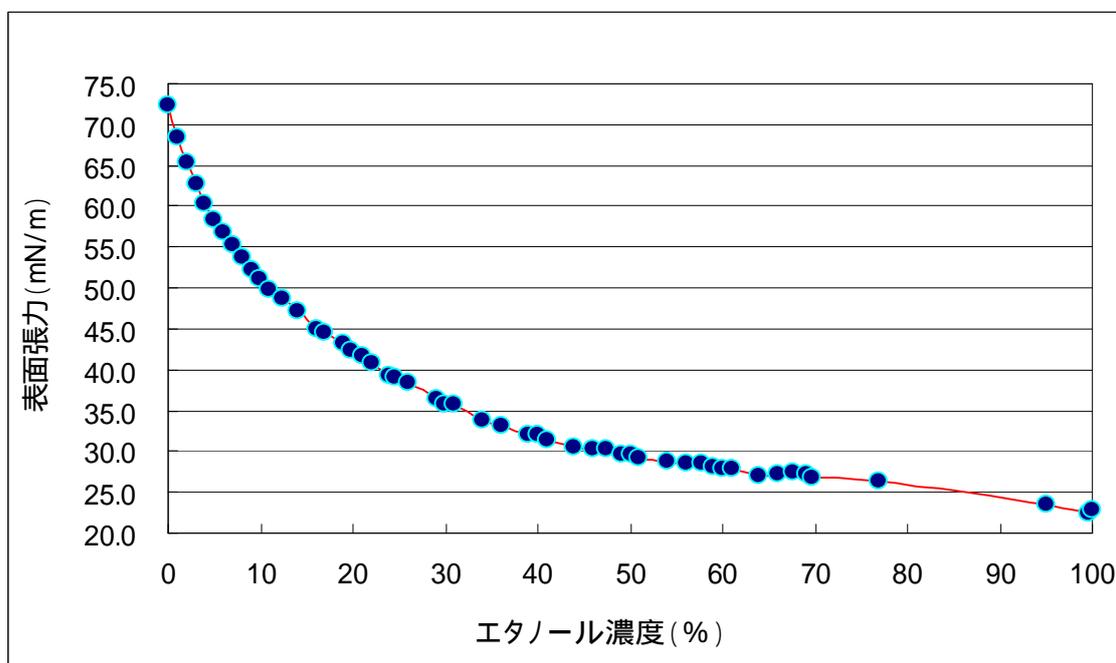


図-1 アルコール度数と表面張力

(3) 密度からアルコール濃度への換算

酒精度浮ひょうが、実際に測定しているのは密度であるが、その密度に対応したアルコール濃度が浮ひょうに表示されているのでアルコール濃度を読み取ることができる。密度から対応するアルコール濃度に換算するためには換算表が用いられるが、日本においては、少なくとも3種類の密度 - アルコール濃度換算表が存在する。国税庁が公開しているゲイ

ールサックの表、独立行政法人産業技術総合研究所（以後、産総研と略す。）が公開しているゲイルサックの表及び国際アルコール表である。筆者は、最初に日本に導入されたのは国税庁のゲイルサックの表であり、産総研のゲイルサックの表は、この表を常用していた産総研の研究者が、ゲイルサック以後のこの分野の発展を取り入れ改良を重ねてこられた、その結果ではないかと推測している。国際アルコール表は、世界中のアルコールに関連する研究者によって作成されたものでいわば世界標準と言えるものである。国税庁もゲイルサックの表から国際アルコール表に移行する予定があるように聞いている。その時は、産総研も国際アルコール表に移行するはずである。

国内では、産総研が浮ひょう校正事業を主管してきたので現存する日本の浮ひょうは、産総研の表を下に密度からアルコール濃度に変換された値を表示する。国税庁のゲイルサックの表は酒類のエキス分をアルコール濃度とその比重から算出する時のみ使用される。

2つのゲイルサック及び国際アルコール表は、細部で若干異なっており、特に20%付近での偏りが顕著である。しかし、産総研の表と国際アルコール表との違いは小さいので、将来、国際アルコール表へ移行しても混乱は起こらないと思われる。参考までに3つの表の偏差が大きい17～22%付近を表-1に示す。

表-1 国税庁版及び産総研版ゲイルサックと国際アルコール表

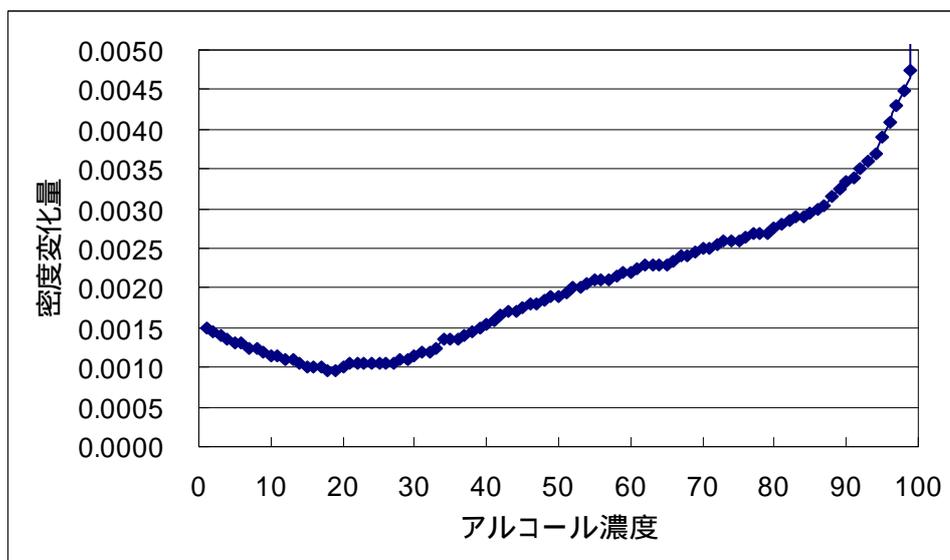
密度	国税庁版 ゲイルサック	産総研版 ゲイルサック	国際 アルコール表
0.97832	17.00	16.90	16.86
0.97732	18.00	17.90	17.85
0.97642	19.00	18.80	18.74
0.97542	20.00	19.73	19.74
0.97442	21.00	20.70	20.74
0.97332	22.00	21.80	21.84

(4) 密度変化に対するアルコール濃度変化

密度変化に対するアルコール濃度変化は一定ではなく図-2のように変化している。図-2から、20%付近がアルコール濃度当たりの密度変化量が最小になっていることがわかる。この事実は、20%付近で使用される浮ひょうの頸部が、他の範囲のものよりも細いことでも理解できる。液面を上下する頸部の体積が直接密度変化に関与しているため、アルコール濃度当たりの密度変化量が小さい区分では、読み取り精度を上げるため目盛り幅を大きく取れば必然的に頸部の直径を細くせざるを得ないのである。したがって、20%付近の濃度が最も測定が難しく、先に示した3種類の密度-アルコール濃度換算表もこの付近で乖離幅が大きくなっているのである。いかにゲイルサック氏が実験技術に秀でていてもこの範囲では、誤差が大きくなってしまったのである。国際アルコール表と国税庁のゲイルサックの表は、150年を越えるアルコール濃度測定精度のあゆみを示しているとも言

える。

清酒は 15～20 %の範囲の測定を行う機会が多く、酒類の中で最も難しいアルコール濃度測定を強いられているのである。



図－2 アルコール濃度と密度変化量

2 振動式密度計の原理

密度、振動周期を T 、 A 及び B を定数とすれば(2)式が成り立つので 2 種類の密度既知の物質、例えば水及び空気の T を測定することにより A 及び B を決定し、他の物質の密度を測定することができる。

$$= A \times T^2 + B \quad (2)$$

3 実測による浮ひょう法と振動式密度計法の比較

(1) 分析に供した試料

試料の総点数は 115 点で内訳は、清酒 63 点、果実酒 33 点及びしょうちゅう乙類 19 点である。

(2) 実験方法及びトレーサビリティの確保

国税庁所定分析法に則り浮ひょう法によりアルコール濃度を測定した。その後、その試料の密度を振動式密度計で測定し産総研のゲイルサックの表を用いてアルコール濃度に変換した。

当該振動式密度計は、JCSS 認定の密度標準液で校正した²⁾。また、酒精度浮ひょうは、独立行政法人酒類総合研究所で JCSS 校正されたものを使用した。

4 不確かさの見積もり

(1) 浮ひょう法

国税庁所定分析法による浮ひょう法でのアルコール濃度測定の不確かさ³⁾は概ね表－2 のとおりであると推測できる。したがって、浮ひょう法によるアルコール濃度測定に関しては、測定値 $\pm 0.4\%$ の範囲に真の値が存在すると考えるべきである。

表 - 2 浮ひょう法によるアルコール濃度測定の不確かさ

不確かさの要因		アルコール度数			
不確かさの要因	不確かさの要因の詳細	10%	15%	20%	25%
試料採取時	試料採取時の液温	0.010	0.017	0.030	0.048
	シリンダー標線の太さ	0.013	0.020	0.027	0.033
蒸留時	シリンダーからフラスコへの試料の移動	0.000	0.000	0.000	0.000
	蒸留中の欠減	-	-	-	-
	留液のフィルアップ時の液温	0.010	0.017	0.030	0.048
浮ひょう関連事項	シリンダー標線の太さ	0.013	0.020	0.027	0.033
	校正時の不確かさ	0.150	0.150	0.150	0.150
	浮ひょうの汚れ	0.077	0.083	0.073	0.066
	浮ひょうの経年変化	-	-	-	-
測定時	校正点以外での測定	-	-	-	-
	測定液体の表面張力	-	-	-	-
	測定時の空気密度の影響	0.002	0.002	0.002	0.002
	浮ひょうの目盛り読取り	0.029	0.029	0.029	0.029
	測定液温の15 から乖離(最大0.2)	0.040	0.040	0.040	0.040
	浮ひょうに付着している直前の試料の影響	0.007	0.007	0.007	0.007
繰り返しの標準不確かさ		0.060	0.060	0.060	0.060
合成標準不確かさ		0.187	0.192	0.193	0.199
拡張不確かさ		0.37	0.38	0.39	0.40

(2) 振動式密度計法

京都電子工業株式会社のホームページで公開されている密度計測における拡張不確かさはプロモベンゼンの場合 $2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ である。この数値を利用し、アルコール濃度測定の場合、1%当たりの密度変化量を $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ とすればアルコール濃度測定における拡張不確かさは0.029%である。これに蒸留液を得るまでの不確かさを加えるとアルコール濃度15%では表-2から $(0.017^2 \times 2 + 0.020^2 \times 2 + 0.0145^2) \times 2 = 0.08\%$ の拡張不確かさになる。したがって、振動式密度計法によるアルコール濃度測定は、15%付近では測定値 $\pm 0.08\%$ の範囲に真の値が存在すると考えるべきである。

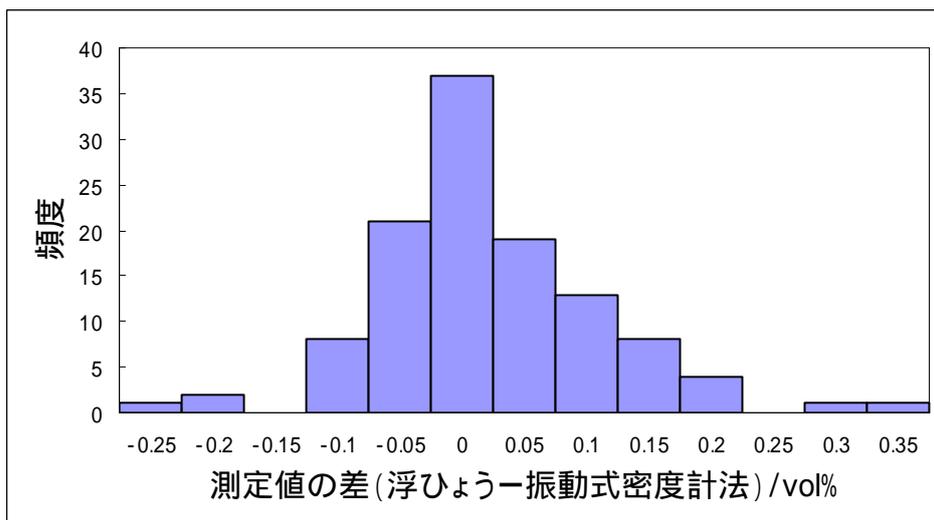
5 実験結果と考察

2つの測定方法の差の平均値及び差の分布は表3及び図3のとおり。差の平均値が0.01%であり、差の分布も多少ゆがんではいるが正規分布曲線に近い形状となっている。

表-3 両測定値の差(浮ひょうの測定値から振動式密度計の測定値を差し引く。)

平均値	- 0.01%
最大乖離値	0.35
標準偏差	0.09
試料数	115点

また、浮ひょう法の測定の不確かさは0.3~0.4%、振動式密度計では0.08%であるため、不確かさを考慮しなくとも、両測定方法の結果は完全に一致しており国家標準までのトレーサビリティは完璧に確保されていると考えられる。



図－3 浮ひょう法と振動式密度計法の差

【日本酒度測定】

1 校正液体と被測定液体の表面張力の差の影響の検討

(1) 校正用液体及び市販清酒の表面張力の推定

食塩水は純水より若干表面張力が高い⁴⁾が、様々な濃度で校正に使われているので 20 の純水の表面張力である 73 mN/m と仮定する。プラス側の校正液は、3.8 %のアルコール水溶液 (+9.0) とし、表面張力 61.8 mN/m とする。

シヨ糖水溶液の表面張力は 20 %までは純水の表面張力とほぼ等しい⁴⁾から、清酒の表面張力はエキス分に影響されずそのアルコール濃度のみで決定され则认为される。したがって、市販清酒の表面張力を 15 %アルコール水溶液の表面張力である 44 mN/m とする。

(2) 表面張力の差による密度への影響

空気から受ける浮力を無視して前述の浮ひょうの釣り合いの(1)式を変形して(3)式とし、これに校正液体と被測定液体との表面張力の差を代入して密度の変化 d を算出する。

$$\Delta d \cong -\frac{\pi D d}{Mg} \Delta T \quad (3)$$

d は表面張力の変化に対するみかけの密度変化、 π は円周率、 D は浮ひょう頸部の直径 (3.0 mm とする)、 d は浮ひょうが浮いている液体の密度 (1.00 とする)、 M は浮ひょうの重量 (25.22 g とする)、 g は重力定数、 T は校正用液体と市販清酒の表面張力の差である。

イ 食塩水及び純水を校正液として使用する場合

食塩水及び純水の表面張力は 73 mN/m としたので校正用液体と被測定液体との表面張力の差は 73-44 = 29 mN/m である。 $T=29$ mN/m を(3)式に代入すると $d = -3.14 \times 1 \times 0.3 \times (73-44)/980/25.22 = -0.00111$ g/cm³ これを日本酒度に換算すると -1.6 になる。符

号がマイナスであるから、見かけの密度が大きくなり日本酒度計は本来表示すべき値より浮き上がり、すなわち、プラス側では値が小さくなりマイナス側では値が大きくなることが予想される。

□ 3.8%のアルコール水溶液(+9.0)を校正液として使用する場合

表面張力 61.8 mN/m を(3)式に代入して $d = -0.000678 \text{ g/cm}^3$ これを日本酒度に換算すると-1.0になる。

(3) 検討結果

(2)のイ及びロから、校正液体の表面張力が市販清酒のそれと大きく乖離するマイナス側から+1の近傍までは、日本酒度計の値は、振動式密度計との相違が大きく、理論的には1.6程度、日本酒度計法が「甘い」方向に偏り、日本酒度が+9付近では1.0程度、「甘い」方向に偏っていると推定される。

2 実測による浮ひょう法と振動式密度計法の比較

57点の清酒を用い、日本酒度計による計測は国税庁所定分析法に則って行い、振動式密度計による計測は、密度を測定し(密度 比重であるから)(4)の換算式によりて日本酒度に換算した。

$$\text{日本酒度} = 1443 / \text{密度} - 1443 \quad (4)$$

なお、日本酒度計は、伝統に従い、食塩水、純水及び希薄アルコール水溶液を校正液として校正した。これらの密度(日本酒度)は、JCSSの密度標準液で校正された振動式密度計を用い測定し、トレーサビリティを確保した。

3 不確かさの見積もり

(1) 浮ひょう法

国税庁所定分析法による浮ひょう法での日本酒度測定の不確かさは概ね表-4のとおりであると推測できる。したがって、浮ひょう法による日本酒度測定に関しては、測定値 ± 0.9 の範囲に真の値が存在すると考えるべきである。

表-4 浮ひょう法による日本酒度測定の不確かさ

不確かさの要因	不確かさ
日本酒度計の校正時の不確かさ	0.32
清酒の品温の読み取りに対する不確かさ	0.08
計測時の清酒の表面張力劣化による不確かさ	-
読み取り時の不確かさ	0.29
繰り返し測定における不確かさ	0.09
日本酒度計の頸部直径に由来する不確かさ	-
空気密度による不確かさ	0.002
合成標準不確かさ	0.45
拡張不確かさ	0.90

(2) 振動式密度計法

アルコール濃度測定と同様に、プロモベンゼンの $2.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$ を利用すれば、日本酒度測定の場合は、日本酒度1.0当たりの密度変化量を $0.00069 \text{ cm}^3/\text{g}$ とし日本酒度計測

における拡張不確かさは 0.04 となる。したがって、振動式密度計法による日本酒度測定に関しては、測定値 ± 0.04 の範囲に真の値が存在すると考えるべきである。

4 両測定方法の差の検討

表-5 に示したように、日本酒度計と振動式密度計で測定した日本酒度の差の平均値が 1.5 であるから、日本酒度計及び振動式密度計の拡張不確かさの和より大きく、両測定方法による測定値の間に差異が存在することは明白である。

また、校正液体と清酒の表面張力の差異から予測した乖離幅 1.0~1.6 と実測値は、測定の不確かさを考慮すれば一致していると考えられる。

表 5 日本酒度測定値の平均値とその差

	日本酒度計	振動式密度計	差
平均値	3.5	5.1	-1.5

【終わりに】

国税庁所定分析法に準拠したアルコール濃度測定を行えば、浮ひょう法も振動式密度計も同一の結果を得ることができる。

しかし、日本酒度に関しては、従来の校正方法に問題があり、浮ひょうより振動式密度計の方がより真実の値に近く、理論的には振動式密度計が 1.0~1.6 高い値を示すことが予測された。また、比較試験結果もこれを支持している。したがって、振動式密度計の導入によりこれまでの分析値との間に齟齬が生ずる可能性があるが、真の値に近く、不確かさが小さいことを考えれば、振動式密度計の値を採用すべきであろう。

【引用文献】

- 1) 藤井賢一,醸協, **97**, 2, 114-123(2002)
- 2) 若林三郎,醸協, **100**, 12, 873-876(2005)
- 3) 若林三郎,醸協, **102**,2,155-159(2007)
- 4) 化学工学便覧 5 版 1・11 表面張力 図 1・32 水溶液の表面張力, 丸善(1988)