

導電率に基づく非電解質による酒類及び 清酒もろみ中のエタノール濃度測定*

高橋 昭^{②**}, 辻 嶽^{***}, 田中 昇
丹野 弘紀, 鹿島 篤子, 三上 尚子^{**}

(1987年4月10日受理)

試料に一定の割合で塩を加えた場合の導電率の増加によって非電解質を測定する方法に基づく試作計器を用いて、酒中のエタノール濃度を測定した。試料と同種類の酒を用いて校正する方法は、蒸留酒では好結果が得られたが、エキス分の多い試料ではその変化の影響を大きく受ける。そこで、比重も同時に測定し、国税庁のエキス分算出式を利用して K 値と名付けた係数を導入して補正計算を行う方法を考案し、清酒などに適用したところ、エキス分を大幅に変化させた試料に対しても正確に測定できた。更に清酒発酵過程のもろみ液に適用したが、発酵の進行に伴ってエタノール濃度、エキス分共に大きく変化するにもかかわらず、終始同一の K 値を用いて良好な結果が得られた。

1 緒 言

前報^①において、試料に一定の割合で塩を添加した場合の導電率の増加が、試料中の非電解質濃度によって異なること、又この性質を利用した非電解質濃度計を試作し、数種類の非電解質水溶液について測定を行った結果を報告した。ところで非電解質のなかで、酒類のエタノール濃度測定は、最も広く行われているものの一つであり、又税金の関係から高い測定精度が要求されている。

現在、酒類中エタノール濃度の測定法として国税庁が指定している方法は、(1) 蒸留を行い、その留液につき浮きばかりを用いて測定した比重から求める方法(以下、所定分析法と記す)、(2) アルコール濃度が2度以下の場合は、同じく留液につき酸化法{二クロム酸カリウムを用いてエタノールを酢酸に酸化、硫酸鉄(II)アンモニウムによる逆滴定}による方法、の2種類である^②。そして発酵過程の測定ももっぱら(1)の方法が準用されているが、工程管理には蒸留を必要とせず、簡単かつ迅速

に測定できる方法が望まれている。工程管理を目指した測定方法として、GC^③、IR^④、固定化酵素膜や微生物膜を用いたセンサーによる方法^{⑤~⑩}、などが報告されている。しかしこれらは、使用する測定機器の経済性と測定精度の双方を十分に満足させるものとは言い難い。

著者らは前報に報告した試作計器(以下測定器と略記)を用いて種々の酒について測定を行ったところ、蒸留酒について良好な精度が得られた。更に、エキス分が多い清酒、及び発酵過程におけるもろみについても、比重を同時に測定し、補正計算を行うことにより良好な測定結果が得られたので報告する。

2 装置及び試薬

2.1 装置、器具

濃度測定は、電気化学計器製の ALC-10型測定器を用いた。試料の温度を一定に保つための恒温槽は、トマス科学器械製の TRL-N11L型を使用した。

塩の水溶液の一定量を添加するためのピペットとして 4780型ノック式ピペットを、12.5 ml コンピチップと組み合わせて用いた。比重測定は、浮きばかりのほか日本酒度計を使用した。

2.2 試 薬

エタノール、塩化カリウムは JIS 試薬特級を、グルコースは関東化学製を用いた。

* 導電率法による水溶液中の非電解質濃度測定法の研究(第2報)。前報は、高橋 昭、田中 昇、丹野 弘紀、鹿島 篤子、三上尚子: 分析化学, 36, 473 (1987)

** 電気化学計器株式会社: 180 東京都武藏市吉祥寺北町 4-13-14

*** 小西酒造株式会社: 664 兵庫県伊丹市中央 3-5-8

3 測 定

測定器の機能、操作については前報¹⁾に記した。校正及び測定は、前報同様恒温で行った。

酒類は、エタノールと水だけの単純な混合物ではなく、グルコースで代表される糖類を主とし、少量のアミノ酸、有機酸などの不揮発性成分、いわゆる“エキス分”を含んでいる。

この測定器は、塩の解離が非電解質の共存によって抑制される現象を利用したものであるから、当然、エキス分によっても影響を受ける。そこで、エキス分の変化が無視できる場合とできない場合について測定、検討を行った。

3・1 エキス分の変化がほとんどない場合

測定する酒と同種類の酒と、これにエタノールを添加した試料との二つを用いて測定器の2点校正を行い、測定する。

3・1・1 ウィスキー 市販のウィスキー（エタノール濃度39.0%）と、これにエタノールを加えて42.1%とした試料とで校正し、同様にエタノールを加えて濃度を変化させたウイスキーを測定した結果を、Table 1(A)に示した。

3・1・2 焼ちゅう 市販の焼ちゅう（エタノール濃度35.0%）と、これにエタノールを加えて38.3%とした試料で校正し、3・1・1と同様に調製した試料を測定した結果をTable 1(B)に示した。

3・1・3 清酒 市販の清酒（アルコール濃度15.5%）と、これにエタノールを加えて20.5%とした試料で校正し、3・1・1と同様に調製した試料を測定した結果をTable 1(C)に示した。これらはいずれも良い精度を示している。なおウィスキーの場合は試料25 mlに対して20 g/l 塩化カリウムを10 ml 添加したが、ウィスキーはエタノール濃度が高く、前報の結果により校正曲線の傾斜が小さい範囲に入るので、希釈効果を併せて狙ったものである。

3・2 エキス分の変化が無視できない場合

次に、エキス分の変化によってどの程度の誤差が生じるかを、清酒の場合について調べた。清酒のエキス分は、特級酒、一級酒、二級酒によって含有量の範囲が若干異なるが、例えば特級酒については5.4~6.8%と記されている²⁾。そこでエタノールとグルコースとを用いて清酒の等価試料を調製し、誤差を調べた。グルコース5.4%を含み、エタノール濃度13.0%と18.0%の溶

Table 1 Determination of ethanol in alcoholic drinks

Sample	Ethanol concentration of sample solution, v/v%	Results of measurement, v/v%
(A) Whiskey	39.0	39.0
	40.8	40.8
	42.1	42.0
(B) Shochu	35.0	35.0
	36.3	36.2
	37.0	36.9
	38.3	38.2
(C) Sake	15.5	15.5
	17.5	17.6
	19.5	19.4
	20.5	20.3

Measurement conditions

Temperature : 15.0±0.1 °C

Ethanol concentration of solution for calibration	Added salt solution	Sample : salt
---	---------------------	---------------

(A) 39.0% (whiskey) and 42.1% (ethanol added whiskey)	20 g/l KCl	25 ml : 10 ml
(B) 35.0% (shochu), 38.3% (ethanol added shochu)	100 g/l KCl	30 ml : 2 ml
(C) 15.5% (sake), 20.3% (ethanol added sake)	100 g/l KCl	30 ml : 2 ml

Table 2 Effect of glucose†

Glucose concentration (g/100 ml)	Ethanol concentration of sample solution, v/v%	Results of measurement, v/v%
5.4	13.0	13.0
	15.0	15.1
	17.0	17.0
	18.0	18.0
6.8	13.0	13.9
	18.0	18.7

† Glucose was added as a representative of nonvolatile components of alcoholic drinks. Measurement conditions—Solutions used for calibration : 13.0 and 18.0% ethanol solutions containing 5.4% glucose, respectively; Added salt solution : 100 g/l KCl; Sample : Salt=30 ml : 1 ml; Temperature : 15.0±0.1 °C

液で測定器を校正後、グルコースを同濃度含む試料と6.8%含む試料を測定した結果をTable 2に示した。これによるとグルコース濃度が同一の場合の精度は良いが、1.4%増加するとエタノールが校正点濃度に等しい試料でも大きな誤差が生じる。これはエキス分が異なる試料ごとに校正が必要であることを意味し、実用性に乏

しい。著者らは検討の結果この問題点の解決法を見いだしたので、次に報告する。

4 エキス分の影響の解決方法

4.1 方法の説明

これは、式(1)を用いてエキス分による影響を補正することが、基本的な考え方である。

$$C = C' - KE \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 C : 試料のエタノール濃度、 C' : 測定器の表示値、 E : エキス分 ($\text{g}/100\text{ cm}^3$, 15°C)、 K : エキス分の影響係数。

又、 E と比重 ($15/15^\circ\text{C}$, 以下、略記)との間には、式(2)の関係があることが経験的に知られている²⁾。

$$E = (S - A) \times 260 + 0.21 \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここに、 S : 酒の比重、 A : 酒のエタノール濃度に等しい濃度のエタノール水溶液の比重。

そこで、代表的な酒を標準試料として選び、そのエタノール濃度 C と比重 S を測定し、これらの値と、 C に相当するエタノール水溶液の比重 A を用いて、式(1), (2)から K を求める。以後ここで得られた K を利用して、上式から未知試料のエタノール濃度を算出する(以下、 K 値法と記す)。

ところで式(2)には、未知である試料のエタノール濃度に対応する比重 A が含まれているので、上の二つの式だけでは C を求めることができない。そこで適当なエタノール濃度 C_0 を基準に選び、次の式(3)をたてた。

$$A = d_e + \Delta d_e (C - C_0) \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここに、 C_0 : 基準に選んだエタノール濃度、 d_e : エタノール濃度 C_0 の水溶液の比重、 Δd_e : エタノール濃度 C_0 付近の、濃度増加 1% 当たりの比重増加量。

式(1), (2)及び(3)を C について解き、

$$C = C' - K (260B + 0.21) / (1 - 260\Delta d_e K) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 $B = S - d_e - \Delta d_e (C' - C_0)$ が得られる。

K 値法による測定手法をまとめると、次のようになる。

I. 校正: エタノール水溶液を用いて、測定器の 2 点校正を行う。

II. K 値の決定: 既述。

III. エタノール濃度測定: (i) 試料について、 C' 及び比重 S を求める。(ii) C , S 及び K を式(4)に代入して C を算出する。

以上の手法に基づき種々の測定を行った。なお測定に当たって C_0 として 15.0% を選び、これに伴い、 $d_e =$

0.9812, $\Delta d_e = -0.00098$ を用いた。

4.2 調製試料の測定

エタノール濃度 15.0% 及び 16.0%, グルコース(エキス分の代表として使用)濃度 0~24% の試料の測定を行った結果を測定条件と共に Table 3 に示した。まずエタノール 15.0%, 17.0% の水溶液で校正後、No. 5 の試料を測定したところ、測定器の表示値(C')は 31.2 %, 比重(S)は 1.073 であった。これらの値から、 $K = 0.624_5$ が得られた。次に各調製試料についての C' , S と上記 K 値を式(4)に代入して C を求めた。グルコースが大幅に変化しても精度が良いことが示されている。グルコース 24.0% の試料から求めた K 値を利用してもかかわらず、グルコース 0% の試料に対しても正しい測定結果を与えるのは興味深い。なお No. 2 及び No. 3 から求めた K 値を用いると、例えば、No. 5 はそれぞれ 15.3₅, 15.6₆% となり、 K 値決定試料よりもグルコース濃度が大なる試料に対する誤差が増加した。これはグルコース濃度が低い試料での K 値決定は、 S と A , C' と C の差が小さな値となり、 K 値の精度が低下するためと思われる。従って、式(2)が成り立つ範囲内で、できるだけグルコース濃度が高い試料を用いて K 値を求めるほうがよいと考える。

Table 3 Results obtained by correction

No.	Glucose conc. (g/100 ml)	Ethanol conc. v/v%	Indication of analyzer, v/v%	Specific gravity	Results obtained by correction
1	0	16.0	16.0	0.979	16.0 ₅
2	6	"	20.2	1.004	16.1 ₈
3	12	"	24.1	1.028	16.1 ₈
4	18	"	27.7	1.052	15.9 ₂
5	24	"	31.2	1.073	16.0 ₀
6	0	15.0	15.0	0.980	15.0 ₆
7	6	"	19.3	1.006	15.1 ₂
8	18	"	27.0	1.054	15.0 ₄
9	24	"	30.4	1.076	14.9 ₀

Measurement conditions—Solutions used for calibration: 15.0% and 17.0% ethanol solutions; Added salt solution: 150 g/l KCl; Sample: salt=30 ml : 2 ml; Temperature: $15.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; K value used in calculation: $K = 0.624_5$ (obtained by measurement of sample No. 5)

4.3 清酒の測定

校正は 10.0%, 15.0% で行い、他の測定条件は 4.2 に同じである。

エタノール 15.7% の市販清酒の測定器表示値は 20.4 %, 比重は 1.0021 であった。これらの値から $K =$

0.807_5 が得られた。次にこの清酒にエタノール、グルコースを加えた試料について測定器表示値と比重を求め、上記の K 値を用いて式(4) によって C を算出したが、エキス分が 2.0% 変化しても 0.1% 以内の誤差で理論値と一致し、精度が損なわれなかった。

次に市販の清酒への適用結果であるが、超特選酒 5 銘柄、特級酒 8 銘柄、一級酒 6 銘柄、二級酒 5 銘柄の合計 24 試料について、 K 値は $0.901_1 \sim 0.939_1$ の間に分布したが、その平均値 $K = 0.925_9$ を用いて式(4) によって C を求めた場合の誤差（エタノール濃度の絶対値）は、 0.0% が 19 試料、 $\pm 0.1\%$ が 5 試料であり、銘柄、級が異なっても同じ K 値で良好な結果が得られた。

4・4 もろみの測定

清酒製造の発酵工程におけるエタノール濃度は重要な管理項目の一つであり、簡単な操作でかつ迅速正確に測定できる方法が望まれている。次に酒造会社における発酵の初期から終期までのもろみの沪液 158 試料についての測定結果を記す。測定条件は 4・3 と同じである。

まず全試料について測定器の表示値と比重を求め、それぞれの試料についての K 値を求めた。 K 値の最小値は 0.752₅、最大値 0.941₆、平均値は 0.841₄ であった。そしてすべての試料に対して上記平均値を用いて式(4)による補正計算を行った。その得られた値と所定分析法による測定値とを比較し、誤差の分布を Table 4 に示した。

5 考 察

清酒の発酵工程管理におけるエタノール濃度測定の誤差は $\pm 0.3\%$ (濃度絶対値で) 以内が望まれている。発酵の進行に伴ってエタノールの増加と共に糖分が減少し、その変化は大幅であるにもかかわらず、 K 値法によれば精度が著しく向上し、158 試料中 134 試料がこの誤

差範囲内に入った。 K 値が上記のように広い範囲に分布している試料に対して、その平均値を用いて計算を行ったにもかかわらずこのような結果が得られたのは興味深い。

なお Table 4 は、エタノール濃度が高い場合に負誤差の発現率が高いことを示している。エタノール濃度 (C) と K 値の回帰一次式と相関係数 (r) を求めたところ、

$$K = 0.894_8 - 0.0033C \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

であった。相関は良くないが、計算に用いた $K=0.841$ に対応する C を式(5) から求めると $C=16.2$ が得られる。従って、校正点の範囲より高濃度の試料によって求めた K 値に相当する。

前報¹⁾に記したように、エタノールの検量線は下に凸の曲線であるが、本測定ではこれを1本の直線で近似し、かつ傾斜の急な低濃度側の2点で校正を行い、高濃度側試料で求めた K で計算されたことになる。この状況での誤差を検討したところ、高濃度試料に対しては負誤差が、低濃度試料に対しては正誤差が生じることが分かった。

誤差の原因は、塩添加量のばらつきなどほかにも考えられるが、例えば 13.0% と 18.0% などもう少し高濃度側で校正を行うか、又は測定器に曲線の検量線を記憶させる機能を持たせることにより、精度を向上させることができると考えている。

又、塩添加量のばらつきの率を小さくするために、ウイスキーの場合に良好な結果が得られた方法、比較的低濃度の液を大量に加えることも試みたが、誤差はかえって増加した。これは、エキス分が少ないウイスキーとは異なり、もろみ中に多量に含まれる弱電解質成分が、希釈率が大きくなつたために解離状態が変化し、試料の導

Table 4 Error distribution ($n=100$) versus ethanol concentration

Ethanol concentration (v/v%) and number of samples (<i>n</i>)		Error distribution (<i>n</i> =100)			Mean value of <i>K</i>
Concentration	<i>n</i>	Range of error			
		-0.5~-0.4%	-0.3~+0.3%	+0.4~+0.7%	
≤14.9	55	4	82	14	0.8505
15.0~19.9	89	6	89	5	0.8438
≥20.0	14	29	71	0	0.8015
Total	158	7	85	8	0.8414

Measurement conditions—Solutions used for calibration: 10.0% and 15.0% ethanol solutions; Added salt solution: 150 g/l KCl; Sample: salt = 30 ml : 2 ml; Temperature: 15.0 ± 0.1 °C; K value used in calculation: 0.8414 (mean value of K obtained for all samples).

電率が正しく消去されなくなるためと思われる。

なお K 値はグルコース, 市販清酒, もろみとで少しづつ異なるが, これはエキス分の構成成分が異なるためであろう。

ところで K 値法は校正をエタノール-水の 2 成分系で行うので, 塩の添加条件をあらかじめ定め, かつ測定器に複数の検量線を記憶させておくことにより, 測定の都度の校正操作が省略可能となる。そして発酵過程, 製品段階などの K 値をあらかじめ把握しておけば, 実試料について毎回 K 値を求める作業からも解放されることになり, 実用性の向上が期待できる。

文 献

- 1) 高橋 昭, 田中 昇, 丹野弘紀, 鹿島篤子, 三上尚子: 分析化学, **36**, 473 (1987).
- 2) 注解編集委員会編: “第3回改正国税庁所定分析法注解”, (1981), (日本醸造協会).
- 3) 中沢英五郎, 草間 透, 近藤恭一, 竹村成三, 佐藤克哉, 吉沢 叔: *J. Brew. Soc. Jpn.*, **78**, 223 (1983).
- 4) 佐藤和夫, 近藤恭一, 太田剛雄, 吉沢 叔, 中村欽一: *J. Brew. Soc. Jpn.*, **80**, 553 (1985).
- 5) 佐藤和夫, 岸鬆太郎, 軽部征夫: 日本農芸化学会昭和 60 年度大会講演要旨集, p. 657 (1985).
- 6) 北川 泰, 軽部征夫, 鈴山 実: 日本農芸化学会昭和 60 年度大会講演要旨集, p. 658 (1985).
- 7) 小林文恵, 伊東 哲, 浅野泰一, 引間基彦, 安田武夫, 軽部征夫, 鈴木周一: 第 43 回分析化学討論会講演要旨集, p. 373 (1982).
- 8) 鈴木周一: “イオン電極と酵素電極”, p. 89 (1981), (講談社).
- 9) 清山哲郎, 塩川二朗, 鈴木周一, 笛木和夫: “化学センサー—その基礎と応用—”, p. 189, 195 (1982), (講談社).
- 10) 鈴木周一: “バイオセンサー”, p. 112, 129 (1984), (講談社).



Determination of ethanol in alcoholic drinks and in fermentation mixture by an automatic nonelectrolyte analyzer. (Determination of non-electrolyte in aqueous solution by measurement of electric conductivity : II.) Akira TAKAHASHI*, Iwao TSUJI**, Noboru TANAKA, Hiroki TANNO, Atsuko KASHIMA and Naoko MIKAMI* (*DKK Corporation,

4-13-14, Kichijoji-Kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180; **Konishi Brewing Co., Ltd., 3-5-8, Chuo, Itami-shi, Hyogo. 664)

As reported in the previous paper, the nonelectrolyte in water can be determined by measuring the increase in electric conductivity of the sample to which a constant of a salt is added. The analyzer based on this principle was applied for determining ethanol in alcoholic drinks. The application to spirituous liquors was successful by calibrating the analyzer using the same kind of liquor. An application to brewage, however, was caused considerable error due to the influence of coexisting nonvolatile components (e.g. glucose). This problem has been solved by the correction using equations (1) and (2).

$$C = C' - KE \quad \dots \quad (1)$$

where C : ethanol concentration (v/v%) of alcoholic drink; C' : indication of the analyzer; E : content (g/100 cm³) of coexisting nonvolatile components; K : influence coefficient.

The relation between E and specific gravity is empirically known as

$$E = (S - A) \times 260 + 0.21 \quad \dots \quad (2)$$

where S : specific gravity(15/15 °C) of alcoholic drink; A : specific gravity(15/15 °C) of ethanol-water mixed solution, whose ethanol concentration is equal to that of alcoholic drink. The procedure of measurement with correction consists of three steps. I. Calibration : the analyzer is calibrated by using two standard ethanol-water solutions. II. Determination of K -value : from a known sample K is calculated from eqs.(1) and (2). III. Determination of ethanol : measuring C' and S , C is obtained from eqs.(1) and (2). Using this correction, the concentration of ethanol (15.0%, 16.0%)-glucose (0~240 g/l) mixed solution (9 samples) was determined. K -value used in the calculation was the one obtained with ethanol 16.0%-glucose 24 g/100 ml solution. The error was ±0.2% or less. The filtrates of brewing process liquid of sake, 158 samples, were also measured. The error was ±0.3% or less for 134 samples. This correcting method is useful for determination of ethanol not only in spirituous liquors, but also in brewage and fermentation process liquids.

(Received April 10, 1987)

Keyword phrases

determination of ethanol in alcoholic drinks; electric conductivity method; automatic analyzer of non-electrolyte in aqueous solution.