日本酒度計と振動式密度計による日本酒度の測定について

若林三郎・小山淳・相澤常滋

(札幌国税局課税第二部鑑定官室)

平成 17 年 6 月 17 日受理

Differences in Nihonshudo determination between Nihonshudokei, a kind of hydrometer, and an oscillation-type density meter.

Saburou WAKABAYASHI, Atsusi OYAMA, Jouji AIZAWA

(Sapporo Regional Taxation Bureau 10 odo-ri nisi chuouku Sapporo 060-0042, Japan)

Determining the Nihonshudo by Nihonshudokei has held a theoretical problem because we have used some high surface tension liquids such as aqueous solution of salt, purified water, and dilute ethanol aqueous solution to ensure traceability even though the sake does not such a high surface tension. Another method such as an oscillation-type density meter, which has recently come to be used in some sake breweries, is capable of determining the Nihonshudo without being influenced by surface tension. We estimate the diversity of the results between those using Nihonshudokei and those using an oscillation-type density meter. We assumed that the result of the Nihonshudokei is 1.0~1.6 smaller than that of the oscillation-type density meter. Our experiment confirms this.

In using an oscillation-type density meter, we must recognize the differences between the two methods and need some corrections if one wants to secure Nihonshudo's continuity.

Key words : 日本酒度・不確かさ・振動式密度計

結 言

日本酒度は、醸造におけるもろみの管理指標として用いられると同時に、消費者が清酒を購入する時の選択基準としても使われる重要な尺度である。日本酒度は密度浮ひょうである日本酒度計で測定されるが、その校正には通常、食塩水、純水及び低濃度エタノール水溶液などの表面張力の高い液体が使用されている。しかし、被測定液体である清酒はその成分組成から、5 (g/100 ml) 前後の糖質を含む 15% (容量百分率の場合) は%のみ表示する。) 前後のエタノール水溶液と考えることができるので、その表面張力は校正液よりも相当低いものと推定される。したがって、日本酒度計の校正方法は表面張力の影響を考えた場合、理論的に問題があると思われる。

最近、振動式密度計が多くの清酒製造業者に導入されるようになり、エタノール濃度の測定だけでなく日本酒度の測定においても用いられるようになった。振動式密度計による測定では表面張力の影響を受けないため日本酒度計による測定値との間に齟齬をきたす可能性があり、この点について検討したので報告する。

実験方法及び実験結果

1. 測定におけるトレーサビリティの確保

独立行政法人製品評価技術基盤機構が国家標準までのトレーサビリティを確保した密度標準液の供給を行う能力があると認定した者から入手した密度標準液 (以下 JCSS 認定の密度標準液とする。) を用い、振動

式密度計を校正する。この振動式密度計をワーキングスタンダードとして、純水及び低濃度エタノール水溶液を用い日本酒度計を校正する。

(1) 振動式密度計の校正

京都電子工業(株)製振動式密度計 DA-310 を JCSS 認定の密度標準液で校正した。校正結果は Table 1 のとおり。4 回の測定でいずれの計測値も密度標準液の表示値より 0.00002 g/cm^3 高くなるので振動式密度計による測定では、実際の測定値からこの偏りを補正して測定値とする。

(2) 日本酒度計の校正

これまでの日本酒度計の校正に用いられてきたように純水及び低濃度エタノール水溶液を用い振動式密度計で校正する。使用したエタノール水溶液の濃度は 3.8%，日本酒度では 9.0 である。校正結果は Table 2 のとおり。

日本酒度計による測定結果については 2 つの校正点から各測定点における器差を直線で近似して求め補正した。

2. 日本酒度の測定と測定結果

清酒 56 点の日本酒度を日本酒度計及び振動式密度計で測定し、測定値ごとに日本酒度計の測定値から振動式密度計の測定値を減じた値を求めた。それらの平均値及び標準偏差は Table 3 のとおり。

Table 3 日本酒度測定値の平均値

	日本酒度計	振動式密度計	差
平均値	3.8	5.4	-1.6
標準偏差	2.4	2.2	0.37

考 察

1. 理論的に推定される日本酒度計法と振動式密度計法による日本酒度の差異

(1) 市販清酒の表面張力の推定

シヨ糖水溶液の表面張力は 20 % (wt/wt) までは純水の表面張力とほぼ等しい¹⁾ から糖類とエタノールの相互作用を無視すれば市販清酒の表面張力はそのエタノール濃度を有するエタノール水溶液の値にほぼ等しいと推定される。そこで、市販清酒の表面張力を 15 % エタノール水溶液の表面張力である 44 mN/m とする²⁾。

(2) 純水を校正液とした場合の日本酒度計法と振動式密度計法による日本酒度の差異

表面張力の差が密度におよぼす影響を算出するために浮ひょうを液体に浮かべた時の力の釣り合いの方程式³⁾ (1) を変形した近似式 (2) を使用する。

Table 1 振動式密度計の校正結果

測定回数	実測値 (g/cm^3)	密度標準液	
		密度 (g/cm^3)	拡張不確かさ (g/cm^3)
1 回目	0.98019	0.98017	± 0.00005
2 回目	0.98019		
1 回目	0.97027	0.97025	± 0.00005
2 回目	0.97027		

密度標準液の校正証明書番号は S043251 及び S043252 である。

Table 2 日本酒度計の校正結果

	日本酒度計	振動式密度計	器差
純水	1.0	1.3	-0.3
3.8%エタノール	8.3	9.0	-0.7

$$Mg + \pi DT \cos \theta = V dg + v \rho g \quad (1)$$

$$\Delta d \cong - \frac{\pi D d}{Mg} \Delta T \quad (2)$$

M は浮ひょうの重量（実験に使用した日本酒度計は 25.22 g であった。）、g は重力定数、 π は円周率、D は浮ひょう頸部の直径（実験に使用した日本酒度計は 3.0 mm であった。）、T は表面張力、 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ゼロ度と仮定した、V は浮ひょう液中体積、d は浮ひょうが浮いている液体の密度（15°C の純水の密度 0.9991 g/cm³）、v は浮ひょうの空気中体積、 ρ は空気密度、 Δd は表面張力の変化に対するみかけの密度変化、 ΔT は表面張力の変化量である。

純水を校正液として使用する場合、純水の表面張力は 73 mN/m、一方、被測定液体の清酒の表面張力は 44 mN/m と仮定したので校正用液体と被測定液体との表面張力の差は $\Delta T = 29$ mN/m になりこれを (2) 式に代入すると $\Delta d = -3.14 \times 0.30 \text{ cm} \times 0.9991 \text{ g/cm}^3 \times 29 \text{ mN/m} / (980 \text{ cm/s}^2 \times 25.22 \text{ g}) \cong -0.00110 \text{ g/cm}^3$ になる。これを日本酒度に換算するため、日本酒度ゼロからプラス 10 の間の日本酒度 1 当たりの平均比重変化量 0.0069⁴⁾（有効数字が 2 桁であるから密度と比重を区別しない。）で割ると -1.6 になり、実際に日本酒度を測定する清酒より校正用液体の表面張力が高いため測定値が 1.6 低い方向に偏ることが予想され、表面張力の影響を受けない振動式密度計の測定値より 1.6 低い値を示すと推定される。

なお、食塩水の場合も検討すべきであるが、校正に使用する濃度の食塩水は、その表面張力¹⁾が純水のそれとあまり変わらないので省略した。

(3) 希薄エタノール水溶液を校正液とした場合の日本

酒度計法と振動式密度計法による日本酒度の差異

校正に使用する 3.8% のエタノール水溶液（+9.0、密度は 0.9936 g/cm³）の表面張力 62 mN/m を²⁾ (2) 式に代入して $\Delta d = -3.14 \times 0.30 \text{ cm} \times 0.9936 \text{ g/cm}^3 \times (62 - 44) \text{ mN/m} / (980 \text{ cm/s}^2 \times 25.22 \text{ g}) \cong -0.000681 \text{ g/cm}^3$ 、これを前述したように日本酒度に換算すると -1.0 になり、表面張力の影響を受けない振動式密度計の測定値より 1.0 低い値を示すと推定される。

上記の 2 つの計算から、マイナス側から +1 の近傍

を校正しようとして純水など表面張力が 73 mN/m 程度の校正用液体を用いると振動式密度計との相違が大きく、理論的に 1.6 くらい日本酒度計法が低い値を示し、プラス側を校正しようとして 3.8% エタノール水溶液のような希薄エタノール水溶液を用いると、それが有する表面張力によるが、理論的に 1.0 くらい日本酒度計法が低い値を示すことが推定される。

2. 実測値による日本酒度計法と振動式密度計法による差異

Table 3 から 2 つの測定方法の間に明らかに相違があるようであるが、この差を測定における不確かさ⁵⁾を考慮して検証する。2 つの測定方法の拡張不確かさを以下の方法で大まかに見積もる。

(1) 日本酒度計の測定値が有する合成標準不確かさ
イ 参照標準としての密度標準液の持つ標準不確かさ

密度標準液の拡張不確かさは $k = 2$ として算出しているため標準不確かさは $0.00005 \text{ g/cm}^3 / 2 = 0.000025 \text{ g/cm}^3$ となる。日本酒度に換算して $0.000025 / 0.00069 \cong 0.04$ である。

ロ 清酒の品温の読み取りに対する標準不確かさ

日本酒度測定時に使用する温度計の最小目盛りが 0.5°C であり温度の読み取りにかかる標準不確かさを矩形分布と推定して、 $0.5 / 2 / \sqrt{3} \cong 0.14^\circ\text{C}$ とする。この品温測定に対する不確かさに対応した清酒の日本酒度変化を不確かさに見積もる。15°C 付近では日本酒度 -10 ~ +10 の間は 1°C の温度変化に対し日本酒度は 0.6 変化するので⁶⁾、清酒の品温の読み取りに関する標準不確かさは日本酒度で $0.14 \times 0.6 \cong 0.08$ とする。

ハ 日本酒度測定時における清酒の表面張力の劣化に対する標準不確かさ

日本酒度の測定では試料をオーバーフローして測定したわけではないが、2 ~ 3 分以内で測定すること、及び清酒の表面張力が急速な劣化を心配するほど高いことを考慮し測定中の表面張力の劣化は考慮しない。

ニ 日本酒度計の読み取り時の標準不確かさ

日本酒度計の最小目盛りが 1 であるから矩形分布を推定して $1 / 2 / \sqrt{3} \cong 0.29$ とする。

ホ 繰り返し測定における標準不確かさ

同じサンプルを 10 回測定した時の標準偏差は 0.09 であった。このため繰り返し測定における標準不確かさを 0.09 とする。

ヘ 日本酒度計の頸部直径に由来する標準不確かさ

今回の測定は一つの日本酒度計を使用したので不確かさを考慮しない。

ト 空気密度による標準不確かさ

測定中、空気中に存在する日本酒度計の体積には空気による浮力が生ずるが、その浮力に起因する測定値の不確かさは、大きく見積もったとしても 0.00001 g/cm^3 すなわち、日本酒度で 0.002 であり無視した。

チ 拡張不確かさの算出

以上の要因から合成標準不確かさを算出する。

$$\sqrt{(0.04^2 + 0.08^2 + 0.29^2 + 0.09^2)} = \sqrt{0.1002} \approx 0.32$$

$k=2$ とすると日本酒度の測定に係る拡張不確かさは $0.32 \times 2 = 0.64$ と推定される。

(2) 振動式密度計の測定値が持つ不確かさ

密度標準液の供給先の示唆から 0.00007 g/cm^3 と見積もる。日本酒度では $0.00007/0.00069 \approx 0.10$ である。各々の測定方法における拡張不確かさは、日本酒度計法では 0.64、振動式密度計法では 0.10 と推定された。2 つの測定方法の拡張不確かさを合成すると $\sqrt{(0.64^2 + 0.10^2)} \approx 0.65$ であり、両者の測定値の差の平均値の絶対値 1.6 を大きく下回っていることから、2 つの測定方法による測定値は明らかに差異があると結論できる。

3. 理論値と実測値の関係

理論的に日本酒度計法と振動式密度計法による日本酒度測定値の間には、校正液としてマイナス側からプラス 1 付近に純水などを用いた時は 1.6、プラス側の校正液として 3.8% エタノール水溶液を用いた時は 1.0 日本酒度計が低い値を示すことを証明した。一方、56 点の実測からは平均で 1.6、日本酒度計の方が低い値を示している。実測値に不確かさを考慮すれば、理

論値と実測値はほぼ一致していると結論できる。

要 約

我々は、日本酒度計による日本酒度の測定では、これまで伝統的に行ってきた食塩水、純水及び低濃度エタノール水溶液による校正方法に問題があり、理論的に、振動式密度計による場合と比較して測定値が 1.0~1.6 程度小さくなることを明らかにした。また、56 点の市販清酒の日本酒度の測定結果もこの結論を支持している。

したがって、日本酒度計法から振動式密度計法へ日本酒度の測定方法を変更する場合は、過去の日本酒度との整合性を保とうとするならば、日本酒度計の校正に使用してきた校正液の確認を行い、それが食塩水、純水及び希薄エタノール水溶液などの高表面張力液体である場合、振動式密度計の測定値を補正する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 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
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構発行文書「技術的要求事項適用指針(密度)」
- 3) 計量管理技術双書(8)改訂密度および濃度 計量管理協会編 箕輪善蔵
- 4) 第三回改正国税庁所定分析法注解第 A-6 表日本酒度比重換算表
- 5) 独立行政法人製品評価技術基盤機構発行文書「測定の不確かさに関する入門ガイド」
- 6) 第三回改正国税庁所定分析法注解第 1 表日本酒度温度補正表