超音波音速度計の利用による清酒中の アルコール分およびエキス分の測定

近藤恭一・三島秀夫・竹村成三・佐藤和夫*・吉沢 淑*
(白鶴酒造<株>,* 国税庁醸造試験所)

昭和 62 年 7 月 21 日受理

Determination of Ethanol and Extract Concentration
in Sake by Ultrasonic Velocity Meter
Measuring and Controlling in Sake Making Process (Part 4)

Kyoichi KONDO, Hideo MISHIMA, Shigezo TAKEMURA,
Kazuo SATO* and Kiyoshi YOSHIZAWA*
(Hakutsuru Sake Brewing Co., Ltd, 4-5-5 Sumiyoshi-minami-cho Higashinada-ku,
Kobe 658, *National Research Institute of Brewing, 2-6-30
Takinogawa Kita-ku, Tokyo 114)

Ultrasonic velocity was measured in various sake which were different in composition of ethanol and extract. Since ultrasonic velocity remarkably changes with the composition of sake and temperature, concentration of ethanol and extract could be estimated from regressive analysis using data of different temperatures or automatic density meter cooperatively. It took only a few seconds to measure ultrasonic velocity and resulted data showed good agreement with those of manually analyzed by hydrometer.

Therefore, it was concluded that this method was feasible for rapid determination of contents of sake, especially on-line measurement.

Key words : 超音波音速度計・自動密度計・清酒分析

緒 言

超音波音響理論は臨床医学, 海洋開発をはじめとして極めて多くの分野における計測技術に応用されている。液体中での音速度については, 1950 年代に能本ら²⁾により詳細な報告がなされているものの, 3 成分系液体あるいは清酒の分析に関連する研究例は少ない。

本報では超音波の音速度が清酒中の成分組成あるいは温度によって変化することに着目し, これをアルコール分, エキス分等の測定に利用すべく検討した結果を報告する。

実 験 方 法

超音波音速度計はパルス反射法によるダイヤ電子応用清酒醪の計測と制御 (第 4 報)

(株) 社製 Ultrasonic gage Model 5228 ならびにシングアラウンド (Sing Around) 法による富士工業 (株) 社製 超音波濃度計 FUD-1 を用いた。第 1 図にシングアラウンド法の測定原理を示した。送信子から発射された超音波パルスは試料→受信子→増幅回路→検波回路を経て再び超音波パルスを発射させるが, シングアラウンド法ではこのループの平均周期と送受信子間の距離から音速度を算出する。パルス反射法では試料中に設けた反射板からの第 1 発射と第 2 反射波の距離を時間モードで検出し, 送受信子と反射板間の距離から音速度を算出する。両器の音速度測定値を比較したところ, 全く同じ値が得られた。

自動密度計には前報³⁾と同様に横河北辰電機 (株) 社製 DM-61 型器を用い, 対照分析法は浮秤法⁴⁾を採用した。

実験結果および考察

1. 音速度と密度からアルコール分、エキス分を求め る方法

水、エタノール、蔗糖でアルコール分、エキス分がそれぞれ0～20%のモデル清酒系列を調製した。液体中での音速度 $V(\text{m/sec})$ と密度 $\rho(\text{g/cm}^3)$ の関係は Laplace の式によって表わせる。すなわち

$$V^2 = E/\rho = 1/\rho\beta \quad (1)$$

ただし、 E は液体の体積弾性率 (dyn/cm^2)、 β はその逆数 (断熱圧縮率) とする。

第2図は上記モデル清酒について 15°C における ρ と E の測定値をプロットしたものである。図から明らかに密度と音速度もしくは体積弾性率によりモデル清酒のアルコール分、 $C_p(\text{v/v}\%)$ とエキス分、 $C_{ex}(\text{w/v}\%)$ を一義的に決定できる。つまり

$$C_p = F(V, \rho) \quad (2)$$

$$C_{ex} = G(V, \rho) \quad (3)$$

RAO⁵⁾ は温度によらない変数として分子音速度、 R を定義している。

$$R/M = \rho^{-1} \cdot V^{1/3} \quad (4)$$

ただし、 M は液体の分子量とする。

また和田⁶⁾は分子圧縮率、 W を次のように導き、これ

第1図 シングラウンド法回路系統

第2図 モデル清酒の組成と体積弾性率、密度の関係

第1表 音速度と密度による演算結果

試料	浮秤法		測定値		演算値	
	C_p (v/v%)	C_{ex} (w/v%)	ρ_{15} (g/cm³)	V_{15} (km/s)	C_p (v/v%)	C_{ex} (w/v%)
1	7.8	18.3	1.0585	1.5860	7.8	18.3
2	10.5	15.6	1.0453	1.5931	10.5	15.7
3	12.0	12.6	1.0300	1.5889	11.9	12.3
4	13.5	10.7	1.0227	1.5924	13.3	10.8
5	15.5	6.5	1.0042	1.5928	16.0	6.8
6	18.2	6.0	0.9999	1.6073	17.4	5.4
7	19.2	5.7	0.9980	1.6087	19.2	5.8
8	21.0	6.1	0.9975	1.6203	21.0	6.0
9	16.4	5.7	1.0006	1.5952	16.9	6.1
10	13.7	4.7	0.9997	1.5733	13.7	4.7

は温度、圧力によらないとしている。

$$W/M = \rho^{-1} \cdot \beta^{-1/7} = \rho^{6/7} \cdot V^{-2/7} \quad (5)$$

そこで液体の組成に個有と考えられる $E/R/M$, W/M を変数とし、清酒および醪汙液の浮秤法で測定した C_p あるいは C_{ex} を従属変数として重回帰分析を行った結果、(2)、(3) 式は次のように表わすことができた。

$$C_p = 237.34 \cdot \rho^{-1} \cdot V^{1/3} + 69.10 \cdot \rho^{6/7} \cdot V^{-2/7} + 30.28 \cdot \rho \cdot V^2 - 397.74 \quad (6)$$

($n=10$, $R=0.9959$)

$$C_{ex} = 19.03 \cdot \rho^{-1} \cdot V^{1/3} + 255.10 \cdot \rho^{6/7} \cdot V^{-2/7} + 17.78 \cdot \rho \cdot V^2 - 284.74 \quad (7)$$

($n=10$, $R=0.9982$)

供試試料の浮秤法による分析値と (6)、(7) 式による演算結果を第1表に示した。これらの結果から (6)、(7) 式は基本的には満足すべき形と考えられたものの、試料 5, 6, 9 で浮秤法による分析値と演算結果の間に若干の差が認められた。その原因を特定することは困難であり、今後より多くの試料について測定を実施して (6)、(7) 式の係数を決定する予定である。

次に (2)、(3) 式にそれぞれ次に示す (8)、(9) 式の形を適用することを検討した。

$$C_p = \sum_{K=0}^k \sum_{L=0}^l A_{KL} \cdot \rho^K \cdot V^L \quad (8)$$

$$C_{ex} = \sum_{M=0}^m \sum_{N=0}^n B_{MN} \cdot \rho^M \cdot V^N \quad (9)$$

第1表の試料および各測定値を用い、基準分散比を指定した段階重回帰分析を行うことにより K , L , M , N および係数 A_{KL} , B_{MN} を決定し、(10)、(11) 式を得た。

$$C_p = 1328.33 - 2385.24 V + 832.75 \rho + 906.19 V^2 - 299.17 \rho^2 - 77.28 \rho V - 87.70 \rho V^2 \quad (10)$$

($n=10$, $R=0.9993$)

$$C_{ex} = 968.44 V + 2741.75 \rho - 507.05 \rho^2 - 929.43 \rho V - 2291.33 \quad (11)$$

($n=10$, $R=0.9998$)

(10) 式による C_p の演算結果と浮秤法による分析値の差は最大で 0.3%, 絶対値の平均は 0.1% と良好な一致性を示した。さらに (11) 式による C_{ex} では、最大で 0.2%, 絶対値の平均は 0.06% と極めて良好な結果が得られた。(6), (7) 式と同様に今後より多くの測定データを解析することにより (10), (11) 式の精度も向上させ得ると考える。

また音速度センサーと密度計センサーを一体化することも原理的に可能である。シングア라운드法によれば十分な測定精度を保ちながら送受信子間の距離を20~30

第3図 エタノール溶液中の音速度

第4図 モデル清酒の組成と温度による音速度の変化

mm 程度に短縮することができ、センサー構造部の材質の改良による熱容量の低下と相まって、より正確な温度、音速度、密度の測定が期待できる。さらに両センサーの相互干渉を避けるために音速度計の高周波増幅器の作用帯域あるいはトリガー電圧の調整等の工夫が必要ではあるが、pH 電極と同様の取扱いでアルコール分、エキス分、日本酒度を数秒で測定することができ、試料量も 10 ml 程度で済む簡便な方法と考える。

2. 音速度の温度変化からアルコール分、エキスを求める方法

第3図は濃度の異なるエタノール水溶液の温度を変えて音速度を測定した結果を示したものである。エタノール水溶液中の高速度は極大値を有し、低温ほど高濃度側にシフトし、また絶対値も大きくなるという現象がみられ GIACOMONI⁷⁾ の報告と一致した。この点は本法における重要な留意点である。すなわち 25°C 以上では音速度が極大値を示すエタノール濃度は 20% 以下であり、測定値は2種類のエタノール濃度に共通であることになり不都合を生じる。従って音速度の測定に当たって 20°C 以下の温度で行う必要があった。

前項と同じモデル清酒系列について温度を 5, 10, 15 °C の3段階に変えて音速度測定を実施し、第4図にその結果を模式的に表わした。曲面 A_{1-4} , B_{1-4} , C_{1-4} はそれぞれ 15, 10, 5°C における測定値を示すものである。図中明らかなように各曲面の相対位置関係は縦軸(音速度)方向に単純に平行移動したものではなく、温度の変化に対する音速度の変化も液体の組成に個有であることが認められた。そこで前項第1表の清酒および清酒醪液について、それぞれ 10.0~15.0°C の間隔を 1.0°C 間隔にて音速度を測定し第2表に示した。試料毎に温度に対する音速度の変化が異なることが明らかになり、異なる温度における音速度とその変動値からアルコール分、エキスを算出することが可能と考えられた。つまり

$$C_p = f(\Delta V, V) \quad (12)$$

第2表 音速度、温度の測定と演算結果

試料	浮秤法		音速度 (km/s), 10~15°C						演算値	
	C_p (v/v%)	C_{ex} (w/v%)	V_{10}	V_{11}	V_{12}	V_{13}	V_{14}	V_{15}	C_p (v/v%)	C_{ex} (w/v%)
1	7.8	18.3	1.5776	1.5795	1.5812	1.5827	1.5843	1.5860	7.8	18.3
2	10.5	15.6	1.5870	1.5884	1.5895	1.5903	1.5912	1.5931	10.6	15.7
3	12.0	12.6	1.5835	1.5847	1.5857	1.5870	1.5880	1.5889	12.1	12.4
4	13.5	10.7	1.5880	1.5890	1.5899	1.5908	1.5917	1.5924	13.3	10.7
5	15.5	6.5	1.5899	1.5904	1.5912	1.5917	1.5923	1.5928	15.5	6.3
6	18.2	6.0	1.6069	1.6070	1.6072	1.6073	1.6073	1.6073	18.2	6.2
7	19.2	5.7	1.6091	1.6089	1.6088	1.6087	1.6087	1.6087	19.2	5.8
8	21.0	6.1	1.6224	1.6221	1.6217	1.6212	1.6207	1.6203	21.0	5.8
9	16.4	5.7	1.5931	1.5936	1.5941	1.5946	1.5948	1.5952	16.5	6.0
10	13.7	4.7	1.5683	1.5693	1.5704	1.5714	1.5723	1.5733	13.7	4.6

$$C_{ex}=g(\Delta V, V) \quad (13)$$

ΔV に 10°C, 15°C における音速度の差を用い, V に 15°C の音速度を用いて再び段階的重回帰分析法により採用する変数とその係数を検討した結果, 次のような簡潔な式が得られた。

$$C_p=73.62-21.24 V^2-0.59 V^2 \cdot \Delta V \quad (14)$$

$$(n=10, R=0.9996)$$

$$C_{ex}=7.50 \Delta V+134.00 V^2-1.93 V^2 \cdot \Delta V-341.67 \quad (15)$$

$$(n=10, R=0.9964)$$

特にアルコール分についての (14) 式の演算結果は浮秤法と良好な一致性を示し, 最大誤差で 0.28%, 誤差の平均は 0.1% 以下であった。

次に第 2 表の各温度における音速度測定値を全て変数として取り入れると (16), (17) 式が得られ, 演算結果は第 2 表右欄に示したように浮秤法の分析値と良く一致した。

$$C_p=122.75+1494.08 V_{10}-470.59 V_{11}+328.79 V_{12}+311.48 V_{13}+127.79 V_{14}-1856.26 V_{15} \quad (16)$$

$$(n=10, R=0.9998)$$

$$C_{ex}=-620.82-3058.70 V_{10}+4992.88 V_{11}-5466.08 V_{12}+368.53 V_{13}-1376.21 V_{14}+4929.58 V_{15} \quad (17)$$

$$(n=10, R=0.9990)$$

音速度測定値のみからアルコール分, エキスを算出する上記 2 通りの方法において最も問題となるのは温度測定の正確な実行である。特に (16), (17) 式のように

多点測定を行う場合には, 温度を正確にサンプリングする必要がある, この点が解決できれば微小温度範囲で温度に対応する音速度を測定し, 適当な統計処理を実施することによって, 極めて簡便かつ正確にアルコール分, エキスの計測が実現できる。

要 約

超音波音速度計を用い, 清酒あるいは醸造液中での音速度を測定し, 試料成分組成との関係を検討した。

1. 音速度は試料中のアルコール分, エキス分によって大きく異なった。
 2. 音速度と密度の測定値あるいは 2 点以上の異なる温度における音速度から試料中のアルコール分, エキスを算出することができた。
 3. 演算結果は浮秤法による分析値と良く一致した。
- 本稿の一部は昭和 61 年度日本醸造工学会シンポジウム (醸造への新技術の導入) にて発表した。

文 献

- 1) 丹羽 登：超音波計測, 昭晃堂 (1986)
- 2) 能本乙彦：小林理学研究所報告, 6, 261 (1956)
- 3) 近藤恭一, 元吉 徹, 三島秀夫, 竹村成三, 佐藤和夫, 吉沢 淑：醸協, 81, (11) 810 (1986)
- 4) 国税庁所定分析法注解：日本醸造協会編 (1974)
- 5) M. RAMA RAO : *Indian J. Phys.*, 109 (1940)
- 6) Y. WADA : *J. Phys. Soc. Japan.*, 4, 280 (1949)
- 7) A. GIACOMINI : *J. Acoustical Soc. Am.*, 19, 701 (1947)