

## アルコール分分析の誤差要因について

アルコール分の分析は、酒税の申告において必要であるばかりでなく、消費者への情報提供であるラベルの表示や、製造の工程管理を適正に行う上でも重要な分析項目です。

分析においては、できるだけ精確な、いわゆる「真の値」に近い測定値を求めることが理想ですが、常に「真の値」とぴったり同じ値を得ることは、現実には不可能です。どのような化学分析でも、測定値には「誤差」がつきものだからです。

分析の誤差の要因は、分析の各測定手順の中に潜んでいます。各測定手順に由来する誤差は蓄積していきますので、ひとつひとつは小さくても、全体で見ると大きな誤差が生じる可能性もあります。アルコール分の分析は特に操作のステップが多く、人の手で精密な操作を要求される部分もあり注意が必要です。

アルコール分の分析方法は国税庁所定分析法に記載されています。ここでは、国税庁所定分析法（3-4-A）（蒸留-密度法）の手順に沿って、各操作にどのような誤差要因が潜んでいるかをご説明します（表1）。

※ 誤差要因として考えられるものは非常に多くありますが、比較的起こりやすいと思われるものには★マークを付しました。

表 1 測定手順と誤差要因の一覧

測定手順	誤差要因
1. 検体の調製	【誤差要因 1】 検体の採取体積のブレ (★) 【誤差要因 2】 検体の採取温度
2. 蒸留用フラスコへの移動	【誤差要因 3】 蒸留用フラスコへの移動 【誤差要因 4】 採取容器の洗い入れ
3. 蒸留	【誤差要因 5】 冷却水の流速と温度 【誤差要因 6】 採取容器の留出部へのセット 【誤差要因 7】 検体成分の留液への混入 (★) 【誤差要因 8】 配管のリーク 【誤差要因 9】 熱源の火力
4. 留液の回収	【誤差要因 10】 留液の回収率
5. 留液のメスアップと 温度調製	【誤差要因 11】 検体の採取容器 【誤差要因 12】 留液の温度調整の際のロス 【誤差要因 13】 メスアップした留液の調整温度
6. メスアップした留液の 密度測定	【誤差要因 14】 酒精度浮ひょうの浮かべ方 (★) 【誤差要因 15】 シリンダーの規格 【誤差要因 16】 酒精度浮ひょうの指示値の読み方 【誤差要因 17】 測定時の液温 (★) 【誤差要因 18】 留液に含まれる油分の影響 【誤差要因 19】 酒精度浮ひょう及び振動式密度計の メンテナンス (★)
7. 分析後	【誤差要因 20】 連続分析の影響

★・・・比較的起こりやすいもの

## 1. 検体の調製

15℃の検体 100～150ml を採取します。

※) ビールの場合、ガス抜き操作が必要です。

※) もろみ様のものは、検体をブレンダーに1分間かけ、あらかじめ水 150ml を入れた 200ml 容メスシリンダーにこれを加えて約 180ml とし、内容をよくふりまぜた後、更にこれを加えて 200ml とします。

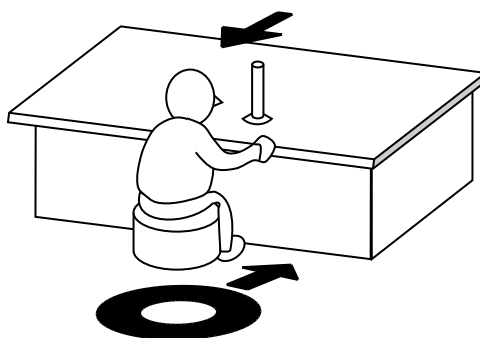
※) 酒母、もろみは試料を乾燥ろ紙でろ過し、ろ液を検体とします。ろ液が得られない場合は試料を水で2倍希釈したものを検体とします。

※) 検体にエキスが含まれないことが判明している場合は、1～5の蒸留操作を省略して差し支えありません。

### 【誤差要因1】 検体の採取体積のブレ (★)

国税庁所定分析法では、メスフラスコ又はメスシリンダーを用いて検体を採取することとされています。いずれの容器であれ、検体の採取にあたっては必ず液面のメニスカスを読み、毎回の分析で極力ブレ無く同じ量を採取するように心がけてください。

試験室が水平でないときなど、採取容器の標線が水平になるように置けない場合は、液面を標線に精確に合わせることができなくなります。アルコール分析においては、「蒸留前（検体採取時）と蒸留後（留液メスアップ時）の体積が等しくなるようにする」ことが重要ですので、試験室が水平でない場合は、蒸留前と蒸留後に標線を合わせる際の操作者の位置と採取容器の向きを、あらかじめ決めておくようにしてください。



標線が水平にならない場合は、操作者の位置と容器の向きを決めておきましょう。

(参考)

一般的に、「ブレ」の大きさはメスフラスコで小さく、メスシリンダーで大きくなります。これは、水面を合わせる標線部分の直径がメスフラスコで小さく、メスシリンダーで大きい

ため、採取体積のブレがメスフラスコで比較的小さくなるのが原因です（通常、メスフラスコでは標線の太さも細いので、採取体積のブレはさらに小さくなります）。

採取体積が同じなら、ブレが少ない方が測定値への影響は小さくなります。

同様の理屈で、「採取体積のブレが同じなら、採取体積が多い方が分析値への影響が少ない」といえます。これは、測定値への影響の度合いが、ブレの大きさと採取体積との比で決まるからです。

すなわち、検体の採取体積は、100ml よりも 150ml とした方が、ブレの測定値への影響は少なくなることになります。

採取体積のブレが同じなら、採取量を多くした方が測定値への影響は小さくなります。

国税庁所定分析法では検体の採取容器や採取量の規定は幅を持たせた表現になっており、採用の判断は分析者に委ねられていますが、分析担当者として、分析の精確さには上に述べたような違いがあることを認識しておいた方が良いでしょう。

### 【誤差要因 2】 検体の採取温度

液体は、温度が高くなると膨張し、低くなると収縮します。すなわち、規定の温度（15℃）よりも低い温度で採取すると検体を採りすぎることになり、高い温度で採取すると検体が少し足りないことになります。これによる測定値への影響は他の要因と比べると小さいものですが、可能な限り規定の温度に調節するようにしてください。また、温度調節が困難な場合は、国税庁所定分析法に従い、検体の採取温度と蒸留後の留液の調整温度を揃えるようにしてください。

## 2. 蒸留用フラスコへの移動

採取した検体を、蒸留用のフラスコに移し入れます。このとき、採取容器は毎回 15ml 程度の水で 2 回洗い、洗液も蒸留用フラスコに入れます。

※) みりんの場合は、採取容器を毎回 40ml 程度の水で 2 回洗い、洗液も蒸留用フラスコに入れます。

### 【誤差要因 3】 蒸留用フラスコへの移動

当然のことではありますが、採取した検体をこぼさずに蒸留用フラスコに入れることが重要です。急いでいると、検体の数滴くらいは蒸留用フラスコの外側に垂れてしまうことがあります。これは規定の量よりも少ない量の検体を採取したと同一ことになり、確実に測定値に影響します。

#### 【誤差要因 4】採取容器の洗い入れ

洗いこみは丁寧にやるようにしてください。特に、洗いは採取容器の内壁に万遍なく行き渡らせ、検体が内壁に残らないようにしてください。

検体が採取容器の内壁に残った場合、検体に含まれるエキス分の一部が採取容器内に残り、蒸留後に回収した留液と混ざって、その密度を重い方向に引っ張ってしまいます。この理屈からすると、洗いで2回、残液を洗い入れた後に、採取容器を一度きれいに洗うことが確実です。実際、エキス分と粘性が高いリキュールなどはそのようにすべきです。

また、洗い水の中にも検体のアルコール分が含まれますので、誤差要因3と同様、こぼさないように蒸留用フラスコに入れることが重要です。

### 3. 蒸留

冷却水を流し、採取容器を留出部にセットします。続いて蒸留用フラスコを熱源にセットし、配管をつないで蒸留を開始します。

#### 【誤差要因 5】冷却水の流速と温度

うっかり冷却水を流し忘れたまま蒸留を始めてしまった、という経験はないでしょうか。冷却水の流し忘れに気づいた場合は、迷わず検体の採取からやり直してください。

冷却水の流速と温度についてもはっきりと定まっているわけではありませんが、流速が極端に遅かったり、冷却水の温度が高かったりすると留出したアルコールが適切に凝縮せず、測定値に影響する可能性があります。

#### 【誤差要因 6】採取容器の留出部へのセット

セットする容器は、必ず1. で検体を採取した容器と同じものでなければなりません。メスフラスコやメスシリンダーには容量を示した標線が印刷されていますが、実際には個々のメスフラスコやメスシリンダーによって若干の個体差があります。購入時には個体差が無くとも、使用しているうちに内壁にキズができる等して、容積が変化することがあります。誤差要因1で述べたように、アルコール分析では、「蒸留前（検体採取時）と蒸留後（留液メスアップ時）の体積が等しくなるようにする」ことが重要ですので、留液を受ける容器は必ず同じ検体を採取したものを使用しましょう。

採取容器は、留液が確実に採取容器内に入るようにセットしてください。また、採取容器は斜めに立てかけて、留液を内壁に伝わせるようにセットした方が良いと

されています。これは、留液が採取容器下部に当たって飛沫が散るようにセットした場合、飛沫が内壁に付き、留液の表面積が増えてアルコール分の揮発が促進されると考えられるからです。

#### 【誤差要因 7】 検体成分の留液への混入 (★)

検体は、蒸留が進むにつれエキス分濃度が高くなり、粘性が高くなっていく傾向があります。検体の元々の粘性が高い場合、蒸留中に泡が立ち上がり、トラップ部分に到達してしまふことがあります。泡が少しでもトラップ部分に付着すると、蒸気の圧力で連結管から冷却管の方へ押し出され、留液と混ざってしまいます。この場合、誤差要因 4 で述べたことと同様の理屈で、留液の密度が重い方向に引っ張られてしまいます。泡が立ち上がってしまうような検体には消泡剤を添加してから蒸留するようにしてください。

また、泡が立ち上がらなくとも、検体に含まれるアルコール以外の揮発性成分が留液に混ざり、測定値に影響を及ぼすことがあります。果実酒などで起こりやすいことですが、検体に酢酸が多く含まれている場合、蒸留によってアルコールとともに酢酸が留出し、留液が重い方向に引っ張られてしまいます。このような場合は、蒸留前に検体にアルカリ（水酸化ナトリウム）を加え、中和するようにしてください。なお、中和に必要なアルカリの量は、検体の酸度から求めることができます。

#### 【誤差要因 8】 配管のリーク

蒸留においては、発生した蒸気は漏れなく留出口で回収されなければなりません。各連結部分に隙間があったり、冷却管にヒビが入っていたりすると、蒸気の漏れや冷却水の混入が起こり、測定値に影響します。

#### 【誤差要因 9】 熱源の火力

熱源の火力が強すぎる場合、冷却管での冷却が追いつかず、蒸気が凝縮しないまま留出口から出て行ってしまふことが考えられます。蒸留時間は、国税庁所定分析法に従い、おおむね 20 分～30 分程度になるよう調節してください。

## 4. 留液の回収

留液を回収して蒸留を終了します。なお、回収率は、検体のアルコール分が 30 度以下の場合は留液を原容量の 70%以上、30 度を超えかつ 50 度以下の場合は 98%以上とします。検体のアルコール分が 50 度を超える場合は蒸留前に希釈して 50 度以下として分析し、測定値に希釈倍率を乗じます。

※) 4 倍希釈したもろみ様のものは、測定値に 4 を乗じます。

※) 2 倍希釈した酒母、もろみは、測定値に 2 を乗じます。

#### 【誤差要因 10】 留液の回収率

所定の回収率に満たない場合は、蒸留用フラスコにまだアルコール分が残留している可能性がありますので、必ず所定の回収率を満たすようにしてください。また、回収率が 100%を超えると分析できなくなりますので注意してください。

### 5. 留液のメスアップと温度調製

留液に水を加えつつ冷却し、15℃にて原容量に復します。

#### 【誤差要因 11】 検体の採取容器（★）

誤差要因 1（検体の採取体積のブレ）と同様の理屈がここでも関係してきます。すなわち、採取容器の取り扱いによる誤差は、「検体の採取」と「蒸留後のメスアップ」の 2 箇所で測定値に影響することになります。

#### 【誤差要因 12】 留液の温度調整の際のロス

留液の温度調整は、なるべく時間をかけずにやる方が良いと考えられます。留液の受器は開放系であることが多く、時間の経過とともにアルコール分が揮散していく恐れがあるからです。

また、留液の温度調整の際に、温度計を何度も出し入れしていると、留液の一部が温度計に付着して持ち出されることになり、誤差の原因と成り得ます。

#### 【誤差要因 13】 メスアップした留液の調整温度

誤差要因 2（検体の採取温度）と同様の理屈で測定値に影響します。

### 6. メスアップした留液の密度測定

浮ひょう法による場合はメスアップした留液をシリンダーに移し、酒精度浮ひょうを浮かべて指示値を読みます。振動式密度計法による場合はメスアップした留液を装置に導入し、15℃での密度の測定値から国税庁所定分析法第 2 表を用いてアルコール分に換算します。

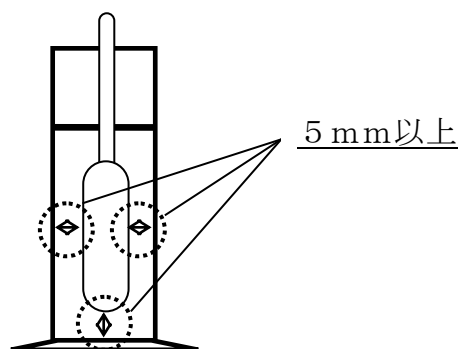
#### 【誤差要因 14】 酒精度浮ひょうの浮かべ方（★）

酒精度浮ひょうは、静かに回転させながら押して沈めてください。回転させない場合は浮ひょうがシリンダーの端に偏り、誤差要因 15（シリンダーの規格）で述べ

る状態を満たさなくなることがあります。また、沈ませずに浮かべると、乾いた頸部が留液を弾き、指示値がズレてしまいます。

#### 【誤差要因 15】 シリンダーの規格

国税庁所定分析法では、浮ひょうを浮かべるシリンダーは、「浮ひょうを浮かべたときに浮ひょうの各部からシリンダーの内壁及び底部までの間が 5 mm 以上あること」とされています。シリンダー内壁までの間隔がこの基準を満たさない場合、シリンダー内壁と浮ひょうの間に生じる摩擦が測定結果に影響する可能性があります。



#### 【誤差要因 16】 酒精度浮ひょうの指示値の読み方

酒精度浮ひょうは上縁規定ですので、頸部において表面張力で液面が盛り上がった部分の指示値を読み取ってください。

#### 【誤差要因 17】 測定時の液温 (★)

浮ひょう法と振動式密度計法の両方に言えることですが、浮ひょうを浮かべたときに液温が 15°C からズレていた場合、測定密度に影響します。一見、誤差要因 2 (検体の採取温度) と誤差要因 13 (メスアップした留液の調整温度) で述べた内容に似ていますが、これらと異なり、密度測定時の温度のズレは測定値に大きく影響しますので注意してください。誤差要因 2 と誤差要因 13 は蒸留前後の検体の体積調整にのみ関係する話であり、膨張と収縮が体積変化に寄与する割合が少ないため、測定値への影響も少ないこととなります。一方、密度測定時の温度のズレは測定密度のズレにつながり、アルコール密度換算表においてアルコール分が密度の変化に鋭敏に反応するため、アルコール分の測定値に大きく影響するのです。

したがって、密度測定時には必ず温度が 15°C となっていることを確認する必要があります。具体的には、校正された温度計または何らかの方法により 15°C を正しく測定できるよう補正した温度計で、浮ひょうを浮かべる前と後に、液温が 15°C となっていることを確認します。特に、誤差要因 15 (シリンダーの規格) で述べたシリンダーの規格に合わない容器で検体を採取した場合、メスアップした留液の移動の際に液温が変化する可能性がありますので注意してください。



なお、15℃での密度測定が困難な場合は、国税庁所定分析法第1表にて温度補正を行ってください。

#### 【誤差要因 18】 留液に含まれる油分の影響

蒸留前の検体に油が多く含まれている場合や、焼酎等で1（検体の調製）～5（留液のメスアップと温度調製）の蒸留操作を省略した場合に起こります。留液に残存した油分は、比重の違いにより留液の液面に集まります。これに浮ひょうを浮かべると、浮ひょうの頸部に油分が付着し、浮ひょうが液面から受ける表面張力が変化します。浮ひょうにおいてこの表面張力の影響は小さいものではなく、測定値に影響します。

なお、振動式密度計では原理的に表面張力の影響は受けにくいと考えられます。

#### 【誤差要因 19】 酒精度浮ひょう及び振動式密度計のメンテナンス（★）

酒精度浮ひょうは使用後、きれいに洗浄し、定期的に校正したものを使用してください。洗浄にあたっては、誤差要因 18（留液に含まれる油分の影響）で述べた油分を除去できるよう洗剤を用いて、丁寧に取り扱ってください。特に、浮ひょうの頸部や胴部を強く擦ると、浮ひょうが受ける浮力が変化し、正しい値を示さなくなります。研磨剤などは絶対に使用しないでください。

振動式密度計は、メンテナンスマニュアルに従って管理し、定期的に密度標準液等で測定値にズレがないかチェックしてください。

## 7. 分析後

#### 【誤差要因 20】 連続分析の影響

連続して分析を行っている場合、前に分析した検体の一部と、次に分析する検体が混ざり合っ、測定値に影響する可能性があります。検体を採取する容器は、きれいに洗浄して乾燥させたものを使用してください。乾燥させることができない場合は、次に分析する検体で共洗いをしてください。

また、密度測定においては、浮ひょう法にて連続分析を行う場合は浮ひょうに付着した前の分析の留液をやわらかい布などで除去してから使用してください。振動式密度計法の場合は、前の分析で導入した試料や留液が配管内に残っている可能性がありますので、メスアップした留液で配管内を十分に置換してから測定してください。

以上、想定される誤差要因について列挙してきました。

これらの誤差要因については、測定値への個々の影響力は一定のものではなく、検体の性状（粘性やアルコール度数）によって変動します。場合によっては、ひとつひとつの影響力は大したものではないかもしれませんが、これらが積み重なることで有意な誤差となることが考えられます。逆に、今現在の測定値が正しく得られていたとしても、測定値をプラスに引っ張る誤差とマイナスに引っ張る誤差が相殺して、たまたま問題の無い結果が得られている可能性もあります。分析担当者の皆様におかれましては、今一度、分析手順等に誤りがないか、ご確認いただければと思います。