

「SDK法※」を用いたみりんの測定手順

※正式名称「水蒸気蒸留装置と重量法を組み合わせた振動式密度計によるアルコール分の測定」

1. 要旨

みりん中のアルコール含量を蒸留・算出する方法として、蒸留装置として水蒸気蒸留装置を、濃度計算方法として重量法（密度と重量より算出）を使用し、アルコール濃度を算出する。

重量法では、試料量と留液量の関係を任意に設定できる特長があり、留液量を適切な倍率にすることで、十分な回収率を得ることができる。

※ オートサンプラを使用しない場合、留液量を試料量の1.4倍程度（最低1.2倍）・42mL程度とする。

※ オートサンプラを使用する場合、試料及び留液の移動時の洗いこみ水量は 6. 測定方法（注）のとおりとし、留液量を試料量+洗液量の1.7倍程度（最低1.5倍）・洗液合併後の留液量として85mL程度とすること。

※ オートサンプラを使用する場合、みりん専用メソッドを使用する事。（測定方法 注5 参照）

2. 適用範囲

みりに適用する。（ただし、固形分を含むものを除く。）

ただし、オートサンプラを使用する場合は、エキス含量が59度未満のみりに適用する。

本法は、15℃下v o 1%値を表示する。

検体におりなど固形物があるときは所定のろ紙・ろ布を用いてろ別する。

3. 原理

水蒸気蒸留装置と重量法を組み合わせ、振動式密度計によるアルコール分を測定する。

※ 重量法とは、振動式密度計と電子天秤を用いて、蒸留前後の体積を品温の調節操作を行わずに測定し、アルコール分を分析する方法である。

従来のアルコール分析では蒸留前後の体積と品温の調節が必須であり、これら煩雑な操作が分析の効率化を妨げている。

通常実施する温度調整をしながらのメスフラスコでの容量調整の代わりに、電子天秤での重量測定と密度計での密度測定により容量測定をおこなう。

従来法（試料：100mL，留液：100mL）の場合には、得られた留液のアルコール濃度が、試料のアルコール濃度となるが、重量法（試料： V_1 mL，留液： V_2 mL）では、得られた留液のアルコール濃度Aに所定の比率（ V_2/V_1 ）を乗じたものが、試料のアルコール濃度 $X = A \cdot V_2/V_1$ になる。

採取した試料の重量を m_1 [g]，留液の重量を m_2 [g] とすると，蒸留前試料 15℃の密度が ρ_1 [g/cm³] である場合、蒸留前試料 15℃の体積 V_1 [cm³] は，

$$V_1 = m_1 / \rho_1 \quad \dots (A)$$

であり，蒸留後検体 15℃の密度が ρ_2 [g/cm³]、蒸留後検体 15℃のアルコール濃度が A [v o l %] である場合、蒸留後の検体に含まれるアルコール分の 15℃における体積 V_A [cm³] は，

$$V_A = (A / 100) \cdot (m_2 / \rho_2) \quad \dots (B)$$

であるから，(B) を (A) で除して百分率にすると X [v o l %] が求まる。すなわち

$$X = (V_A / V_1) \cdot 100 = A \cdot m_2 \cdot \rho_1 / (m_1 \cdot \rho_2)$$

である。

4. 試薬

① 純水

蒸留水 または 国税庁所定分析法に定める純水

② エタノール標準液 (15 v o l %)

独立行政法人製品評価技術基盤機構が認定した事業者が供給する密度標準溶液

③ 洗浄液

中性洗剤を水で100倍程度に薄めたもの または 同等品

5. 器具・装置

① 電子天秤

0.001 g の分解能および0.01 g の測定精度で表示可能な電子天秤

電子天秤の国家標準までのトレーサビリティは，原則として独立行政法人製品評価技術基盤機構が認定した事業者が供給する分銅で校正することにより確保する。

② 振動式密度計

精度0.0001 g/cm³以内の振動式密度計

振動式密度計は使用の都度，水による校正を行う。

振動式密度計の国家標準までのトレーサビリティは，原則として独立行政法人製品評価技術基盤機構が認定した事業者が供給する密度標準溶液で校正することにより確保する。

③ 水蒸気蒸留装置

従来法 (水蒸気蒸留法) にて，メイクアップ試料 (10%・20%アルコール標準液) を10回測定した場合，回収率の平均値が99.5%以上 (小数点第2位を四捨五入した値) である水蒸気蒸留装置

水蒸気蒸留装置は，一体化したもので，200V・10A (2000W) 程度の

発熱量を持つ蒸気発生装置を備えた、2分間で35～50mLの留液が得られる装置

オートサンプラを使用しない場合、冷却水の温度が25℃以上になる際は、循環恒温槽を設置すること。

オートサンプラを使用する場合、冷却水の温度が15℃以上になる際は、循環恒温槽を設置すること。

④ 試料採取容器

100mL栓付メスシリンダ、100mL栓付三角フラスコ または 同等品
振とう可能なもの

⑤ 留液採取容器

100mL栓付メスシリンダ、100mL栓付三角フラスコ または 同等品
振とう可能なもの

⑥ ろ紙・ろ布

JIS P 3801 [ろ紙 (化学分析用)] に規定される2種に相当するもの
藪田産業株式会社製 ろ布 または 同等品

6. 測定方法

(1) 装置の確認

① 電子天秤

電子天秤の取扱説明書に従い、ゼロ点調整を実施する。

② 振動式密度計

振動式密度計の取扱説明書に従い、校正を実施する。

(2) 測定

① 振動式密度計で試料15℃における密度を測定して、これを ρ_1 [g/cm³, 15℃] とする。

② 振動式密度計に洗浄液、純水を流し、測定セルを洗浄する。

③ 常温 (10～30℃) の試料を試料採取容器から水蒸気蒸留装置の蒸留管に、適当量 (30mL程度) 移動する。この時、移動した試料重量を電子天秤にて正確にはかり取り、これを m_1 とする。

④ 試料を水蒸気蒸留器で蒸留して、受器で試料量の1.4倍・42mL程度 (最低1.2倍。留液比率が1.2倍に達していない場合には、蒸留時間を長くして、再度分析を実施する。この時、留液比率が1.2倍以上になるように調整すること。) の留液を受ける。この時、留液重量を電子天秤にて正確にはかり取り、これを m_2 とする。

※ オートサンプラを使用する場合、試料量+洗液量の1.7倍程度 (最低1.5倍) ・洗液合併後の留液量として85mL程度の留液を受ける。

※ オートサンプラを使用する場合、みりん専用メソッドを使用する事。（測定方法 注5 参照）

- ⑤ 留液のメスアップと温度調節は行わず、均一に攪拌した後、振動式密度計で留液の15℃における密度を測定して、これを ρ_2 [g/cm³, 15℃] とする。また、国税庁所定分析法付表第2表(国際アルコール表)により留液の密度をアルコール度数に変換してこれをA [vol%] とする。（振動式密度計には、濃度換算機能が付属されているため、そちらを使用する。）
- ⑥ 原理の式に従い、試料のアルコール度数X [vol%] を算出する。
- ⑦ 高粘性試料を測定する場合は、留液中の飛沫同伴の有無を確認する。留液が濁っているなど、飛沫同伴が疑われる場合は、再度分析を実施する。

(注)

- 1 重量測定に使用した容器から蒸留管へと試料全量を移し替える場合や、試料重量測定後の蒸留管のへりなどに試料が付着している場合など、分析値の精確さを確保するため、10～20mL の範囲の状況に応じた適切な量の蒸留水で容器等を洗い、洗液を蒸留管に合併し、蒸留する。
- 2 洗液を用いた場合の留液量は、オートサンプラを使用しない場合、試料量+洗液量の1.4倍程度（最低1.2倍）とし、オートサンプラを使用する場合、試料量+洗液量の1.7倍程度（最低1.5倍）とする。
- 3 留液容器から重量測定容器へ留液全量を移し替える場合や、留液受器のへりなどに留液が付着している場合など、分析値の精確さを確保するため、10～20mL の範囲の状況に応じた適切な量の蒸留水で容器を洗い、洗液を留液受器へ合併し、留液重量を測定する。
- 4 試料移動時の洗浄、留液移動時の洗浄には、必ず蒸留水もしくは国税庁所定分析法に定める純水を使用すること。洗浄液中のミネラル分が密度測定に影響を与え、アルコール測定誤差の原因となります。
- 5 オートサンプラを使用する場合、みりん専用メソッドを使用する事。清酒専用パラメータとみりん専用パラメータは次の通り。

表 1: 清酒専用パラメータ(日本酒 蒸留あり)

項目名		項目名	
蒸留時間[s]	170	DIST-700蒸留時間[mm:ss]	02:40
もろみモード	オフ	脱泡時間[s]	0
密度計サンプリング時間[s]	18	蒸留器留液移動時間[s]	65
ノズル洗浄時間[s]	20	蒸留器配管洗浄時間[s]	15
蒸留器サンプリング時間[s]	35	蒸留器洗浄バブリング時間[s]	30
蒸留器配管洗浄時間[s]	15	密度計留液サンプリング時間[s]	40
密度リンス時間[s]	5	蒸留器残渣排液時間[s]	45
密度計水洗い時間[s]	30	蒸留器洗浄時間[s]	20
		蒸留器残渣排液時間[s]	35
		密度計排液前洗浄時間[s]	0

表 2: みりん専用パラメータ(みりん 蒸留あり)

項目名		項目名	
蒸留時間[s]	170	DIST-700蒸留時間[mm:ss]	02:40
もろみモード	オン	脱泡時間[s]	0
密度計サンプリング時間[s]	28	蒸留器留液移動時間[s]	65
ノズル洗浄時間[s]	25	蒸留器配管洗浄時間[s]	15
蒸留器サンプリング時間[s]	70	蒸留器洗浄バブリング時間[s]	30
蒸留器配管洗浄時間[s]	15	密度計留液サンプリング時間[s]	40
密度リンス時間[s]	5	蒸留器残渣排液時間[s]	45
密度計水洗い時間[s]	30	蒸留器洗浄時間[s]	20
		蒸留器残渣排液時間[s]	35
		密度計排液前洗浄時間[s]	20