

飲料中のエチルアルコールの定量分析法（第2報）

渡辺 惣汰*, 松本 健志*, 八木 潤*, 野口 大*, 松本 啓嗣**

Study of Quantitative Analytical Method for Ethyl-alcohol Content in Beverages (Second Report)

WATANABE Sota*, MATSUMOTO Tsuyoshi*, YAGI Jun*, NOGUCHI Hiroshi* and MATSUMOTO Yoshitsugu**

*Tokyo Customs Laboratory 2-7-11 Aomi, Koto-ku, Tokyo, 135-8615 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

The current ethyl-alcohol quantitative analytical method using gas chromatograph (GC) for customs has some points for which modification is desired. For example, three measurement conversions are required. On the other hand, the method using a mechanical oscillator densitometer and GC which is prescribed by the National Tax Agency (NTA method) requires only one conversion. However, because the target of measurement differs between the two methods, the NTA method is unable to be used directly. In this study, a new analytical method based on the NTA method was proposed and a comparison was made with the current analytical method by measuring simulated samples. First, it was thought that a mechanical oscillator densitometer would be able to measure a low-concentration alcohol solution; however, measurements of distilled simulated samples indicated that the results of the densitometer were lower than those of the current analytical method. In addition, nearly the same results were obtained for the same samples which were measured by the current and new GC analytical methods. However, a minor difference between two methods were observed for measurements of simulated samples without distillation. This foregoing results suggested that the sample preparation process is the only factor which affects the results.

1. 緒 言

関税定率法及び酒税法では、アルコール分及びアルコールを含有する飲料についての定義が異なる。関税定率法において、アルコール分とは、関税率表第22類注2の規定により、温度20°Cにおけるアルコールの容量分とされている。また、同表第22類注3の規定により、アルコール分0.5%を超える飲料に、多くの場合従量税が課され0.5%以下のものに従価税が課されることとなるが、一般的には前述の従量税よりも高額である。一方で、酒税法において、アルコール分とは、同法第3条第1項第1号により、温度15°Cの時において原容量百分中に含有するエチルアルコールの容量と規定されている。また、同法第2条第1項により、アルコール分1度以上の飲料に対し酒税が課される。

税關で一般的に行われているガスクロマトグラフ(以下、GCと略記する。)を用いたアルコール分の定量法(以下、税關法と略記する。)には次のような改良が望まれる点がある。①15°Cにおいて酒精度計を用いて標準エタノール水溶液のアルコール分を測定するが、容量百分率(15°C)、容量百分率(20°C)、重量百分率(20°C)の順に換算する必要がある。また、GCによる定量結果が重量百分率で得られるため、更に容量百分率に換算しなければならない。②平成23年4月の特定計量器検定検査規則の改正により、改正以前の規格の酒精度計を使用する場合は、その測定値を改正後の値に換算する必要が生じる。③酒精度計による測定では15°Cの

検液が100mL程度必要であるが、温度を調節するために時間を要する。④試料を単蒸留するため、時間がかかる上にエタノールの減失の恐れがある。

国税庁においては、酒税法上のアルコール含有飲料を対象とした国税庁所定分析法(以下、国税法と略記する。)¹⁾があり、蒸留-密度(比重)法及びGC分析法等が規定されている。蒸留-密度(比重)法には、一例として振動式密度計法がある。振動式密度計法は、単蒸留後の検液の密度を振動式密度計で求め、国際アルコール表²⁾を用いてアルコール分に換算する手法である。また、GC分析法は、サンプルを直接内標準溶液と混合して測定を行う方法であり、単蒸留が不要である上に、重量百分率への換算をせずに定量することができる手法となっている。しかし、前述のように、関税定率法と酒税法ではアルコール分の規定や基準値が異なる他、国税法で規定されているGC分析法のキャピラリーカラムは、税關分析で一般的に使用されていないものである。従って、国税法を税關で使用するためには一部条件の変更が必要となる。

本研究は、国税法に規定されている振動式密度計法及びGC分析法を基に、税關分析で利用できる新たなアルコール分の定量分析法を確立することを目的とした。最初に、低濃度エタノール水溶液に対して振動式密度計法を用いることが可能であるかの検証を実施した後、市販オレンジジュース2種にエタノールを少量添加して調製した模擬試料に対し、振動式密度計法による測定を行った。また、第1報で、税關分析で広く用いられ、かつアルコール類等高極性化合物の分離に適しているHP-INNOWAXを使用し

* 東京税關業務部 〒135-8615 東京都江東区青海 2-7-11

** 財務省税關中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

た場合でも、国税法の規定に従って GC による分析が可能であることが報告されている³⁾。従って、本研究では、前述の模擬試料に対し、第一報に基づくアルコール分の定量を行うとともに、税関法による定量も実施し、振動式密度計法の値と合わせて結果を比較した。

2. 実験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

市販オレンジジュース（果汁 25 %）
市販果肉入りオレンジジュース（果汁 10 %）

2.1.2 試薬

エタノール（純正化学、純正 1 級）
重水（ISOTEC/SIGMA-ALDRICH）
1-ブタノール（和光純薬、試薬特級）

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 振動式密度計

装置：DMA-4500（ANTONPAAR 社製）
測定温度：15 °C または 20 °C

2.2.2 核磁気共鳴装置（以下、NMR 装置と略記する）

装置：JNM-ECZ400S（日本電子社製）
観測核：¹H
積算回数：8 回
フリップ角度：45 °
繰り返し時間：5 sec

2.2.3 屈折計

装置：RA-520（京都電子工業株式会社製）
測定温度：20 °C

2.2.4 GC

以下、第1報に基づく条件を GC 分析法(a)、税関法の条件を GC 分析法(b)とする。

装置：7890A（Agilent Technologies 社製）
分離カラム：(a) HP-INNOWAX（Agilent Technologies 社製），
30 m × 0.53 mm i.d., 膜厚 3.00 μm
(b) HP-Ultra2（Agilent Technologies 社製），
30 m × 0.25 mm i.d., 膜厚 0.25 μm

検出器：水素炎イオン化型検出器

検出器温度：(a) 250 °C, (b) 310 °C

注入口温度：(a) 250 °C, (b) 300 °C

注入量：0.5 μL

スプリット比：(a) 30:1, (b) 20:1

カラム流量：(a) 1.25 mL/min, (b) 0.65 mL/min

キャリアガス：ヘリウム

カラム温度：(a) 40 °C (4 min) – (15 °C/min) – 210 °C

(b) 80 °C (15 °C/min) – 300 °C

内部標準：1-ブタノール

2.3 実験方法

2.3.1 低濃度エタノール水溶液に対する振動式密度計法の検証

最初に、エタノール約 10 mL を 100 mL メスフラスコに量り採り、蒸留水を加えて定容することで約 10% エタノール水溶液を調製し、その 50 mL を 200 mL メスフラスコに移して蒸留水で定容することで約 2.5% エタノール水溶液とした。この約 2.5% エタノール水溶液を 200, 250 及び 300 mL メスフラスコにそれぞれ 50 mL ずつ移し、蒸留水で定容し、約 0.63, 0.50 及び 0.42% エタノール水溶液とした。これらの水溶液の密度を、振動式密度計を用いて測定し、国際アルコール表²⁾からエタノール濃度に換算した。測定は 15 °C 及び 20 °C で行い、結果を比較した。

2.3.2 試料中のアルコール分、エキス分及び果肉分の確認

2.3.2.1 アルコール分

2 種類の試料を国税法 3-4-1¹⁾に従って単蒸留して得られた留液 480 μL に対し、重水 120 μL を加えた溶液を NMR 装置で測定し、オレンジジュース中のエタノールの定性を行った。また、単蒸留後の検液の 20 °C における密度を振動式密度計により測定し、国際アルコール表²⁾からエタノール濃度に換算した。

2.3.2.2 エキス分

未処理の試料と、2.3.2.1 で得られた単蒸留後の留液の 15 °C における密度を測定し、国税法 3-7¹⁾の規定に従い、エキス分を算出した。

2.3.2.3 果肉分

試料の内、果肉入りオレンジジュースを遠心沈殿管に 10 mL 量り採り、3000 rpm で遠心分離して沈殿の体積を読んだ。そして、屈折計により試料の示度を測定し、固体物量を補正し、試料に含まれる果肉量とした。

2.3.3 振動式密度計法及び GC 分析法の比較

2.3.3.1 模擬試料及び測定検液の調製

(1) 模擬試料の調製

2 種類の試料に対し、100 mLあたり約 0.5 mL 又は約 1 mL のエタノールを添加し、それぞれ以下のように名付けた。

検液 1：100 mL あたり約 0.5 mL のエタノールを添加した果肉入りオレンジジュース

検液 2：100 mL あたり約 1 mL のエタノールを添加した果肉入りオレンジジュース

検液 3：100 mL あたり約 0.5 mL のエタノールを添加した果肉を含まないオレンジジュース

検液 4：100 mL あたり約 1 mL のエタノールを添加した果肉を含まないオレンジジュース

これらの検液は全て 3 つずつ調製し、以後の実験は調製した全ての検液に対し実施した。

(2) 模擬試料の前処理

検液 1-4 を国税法 3-4-1¹⁾に従って単蒸留し、得られた留液をそれぞれ検液 1dst-4dst と名付けた。また、検液 1 及び 2 については、ガーゼでろ過後、ガーゼ上に残った果肉から水分を搾り取ってろ液と混合した検液も用意し、それぞれ検液 1flt 及び 2flt とした。

(3) GC 分析法の内標準溶液の調製

100 mL あたり約 1 g の 1-ブタノールを含有する水溶液を調製し

た。

(4) GC分析法(a)の検量線用検液の調製

200 mL メスフラスコ 7つに対し、それぞれ約 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4 及び 2.8 mL のエタノールを量り採り、蒸留水で定容し、約 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 及び 1.4% エタノール水溶液とした後、振動式密度計で 20 °C の密度を求めて国際アルコール表²⁾からエタノール濃度に換算した。次に、それぞれのエタノール水溶液から 1 mL 採取し、(3)で調製した内標準溶液 9 mL と混合し、検量線用検液とした。

(5) GC分析法(a)の検液の調製

検液 1-4、検液 1flt, 2flt 及び検液 1dst-4dst それぞれ 1 mL と内標準溶液 9 mL を混合した。検液 1, 2 及び検液 1flt, 2flt については、内標準溶液と混合後、0.45 μm のメンブレンフィルターによるろ過を行った。

(6) GC分析法(b)の検量線用検液の調製

500 mL メスフラスコに対し 50 mL のエタノールを量り採り、蒸留水で定容した後、15 °C におけるエタノール濃度を酒精度計で測定した。次に、このエタノール水溶液を 20 mL メスフラスコに 1, 2, 3 及び 4 mL 正確に量り採り、それぞれの重量を測定した後、(3)で調製した内標準溶液 10 mL と混合し、蒸留水で定容した。

(7) GC分析法(b)の検液の調製

検液 1dst-4dst をそれぞれ 10 mL 正確に量り採り、その重量を記録した後、(3)で調製した内標準溶液 3 mL を加えて混合した。

(8) GC分析法比較検証検液の調製

500 mL メスフラスコに対し 50 mL のエタノールを量り採り、蒸留水で定容した。次に、このエタノール水溶液を約 0.5, 1, 1.5, 2 g 量り採り、(3)で調製した内標準溶液 5 mL を加えた後、全体を蒸留水で約 10 mL とした。

2.3.3.2 振動式密度計及び GC による測定

(1) 振動式密度計による測定

2.3.3.1(2)で単蒸留した検液の 20 °C における密度を振動式密度計により測定し、国際アルコール表²⁾からエタノール濃度に換算した。

(2) GCによる測定

2.3.3.1(4)-(7)で調製した検液をそれぞれ 1 mL 量り採り、2 mL 容スクリューバイアルに移した後、GC分析法(a)又は(b)の条件による測定を行った。GC分析法(a)では、国税法 3-4-5¹⁾に従ってアルコール分を算出した。また、GC分析法(b)では、税關分析で一般的な、重量百分率換算を経る手法で計算を行った他、容量の値を用いて、重量百分率に換算することなく算出した結果も求めた。

更に、2.3.3.1(8)で調製した比較検証検液を GC 分析法(a)及び(b)の両方で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 低濃度エタノール溶液に対する振動式密度計法の検証

10 回の繰り返し測定結果を Table 1 に示す。密度の値はほとんど変動がなく、繰り返し精度に優れている他、調製の際に目指し

た濃度に近い値となった。また、国際アルコール表²⁾を利用し、20 °C の密度を 15 °C に換算後、15 °C におけるエタノール濃度を求めたところ、15 °C で測定した場合の値と一致した。従って、振動式密度計法は、20 °C に温度を変更した場合でも 15 °C と同様にアルコール分の定量が可能であり、低濃度領域でも利用できる手法と考える。

また、測定温度について、20 °C から 15 °C へ温度を変更する場合、約 10 分程度で設定温度に至り測定が可能であった。従って、いずれの温度の測定値も必要である場合、迅速に測定が可能であるということも確認された。

3.2 試料中のアルコール分、エキス分及び果肉分の確認

アルコール分、エキス分及び果肉分の定量結果を Table 2 に示す。今回用いた 2 種のオレンジジュースは、約 0.1% 程度のエタノールを含有することが確認された。また、国税庁所定分析法によると、GC分析法の検液調製において、エキス分が 20 度を超える場合は適宜希釈することになっているが、本研究の模擬試料はこの基準を下回っていたため、希釈せずに測定に供することとした。

3.3 振動式密度計法及び GC 分析法の比較

模擬試料を GC 分析法(a)で測定した際のクロマトグラムを Fig.1 及び 2 に、GC 分析法(b)のクロマトグラムを Fig.3 に示す。また、果肉入り及び果肉を含まない模擬試料のアルコール分の定量結果を、それぞれ Table 3-1 及び 3-2 に示す。Table 3-1 において、検液 1, 2 と検液 1flt, 2flt を比較すると、値はいずれか一方が高くなることはなく、調製法の違いによる誤差があるだけと考えられ、大きな差はないと考える。今回の模擬試料の果肉は検液を多く吸収していたため、果肉の除去によるアルコール分の定量結果への影響が少なかったと考えられる。しかし、Table 3-1 及び 3-2 において、単蒸留検液以外の GC 分析法(a)及び振動式密度計法の値は、GC 分析法(b)に近いものの低い値となった。対して、単蒸留後の検液を GC 分析法(a)で測定すると、GC 分析法(b)とほぼ差異のない結果が得られた。

この原因について検討するために、容量の値を用いて、重量百分率換算を挟まずに計算した GC 分析法(b)の結果と、本来の手法とを比較することで換算による測定値への影響を調べた。その結果、重量百分率換算を経た値と経ていない値にはほぼ差がなく、換算による影響はほとんどないことが明らかになった。

次に、カラムの違いによる測定値への影響を、同じ比較検証検液を 2 つの分析法で測定することで検討した。クロマトグラムを Fig.3 に、測定結果を Table 4 に示す。ピーク面積比は全体的に GC 分析法(b)の方が高い傾向があるものの、いずれも 2 点目は 1 点目の面積比の約 2 倍、3 点目は約 3 倍、4 点目は約 4 倍となっており、濃度の上昇に対するピーク面積比の変化はカラムに依らずほぼ同一であった。内標準法で測定していることを考慮すると、カラムの違いによる影響はほとんどないと考えられる。

従って、測定検液の調製法によって結果に差が生じている可能性がある。未処理の検液と単蒸留後の検液では、エキス分の含有

量に違いがあると想定される。国税庁所定分析法注解によると、3.2に示したようなエキス分の規定があるのは、エキス分が高い場合、粘度も高くサンプリングが困難であり、サンプリング誤差が大きくなるためである⁴⁾。本研究で用いた模擬試料はいずれもエキス分の規定は満たしていたものの、結果は差異が見られたため、測定への影響を示唆するものである。しかしながら、あくま

でオレンジジュースを模擬試料とした場合のみの考察であり、他の飲料を模擬試料とした場合についての検討が必要である。また、振動式密度計法についても、単蒸留後も存在するエタノール以外の成分が影響を及ぼし、若干低い値を示した可能性が考えられることから、対象となる模擬試料の幅を広げて更なる検討を進める必要がある。

Table 1 Results of quantitative analysis of low concentration ethanol solutions by using a mechanical oscillator densitometer.

About 0.42 %					About 0.50 %					About 0.63 %				
15 °C		20 °C			15 °C		20 °C			15 °C		20 °C		
Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Conversion value*	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Conversion value	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Conversion value
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99835	0.49	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99836	0.48	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
0.99848	0.40	0.99759	0.41	0.40	0.99835	0.49	0.99746	0.49	0.48	0.99816	0.61	0.99727	0.62	0.61
Average	0.40	Average	0.41	0.40	Average	0.48	Average	0.49	0.48	Average	0.61	Average	0.62	0.61
About 2.50 %					About 10.00 %									
15 °C		20 °C			15 °C		20 °C							
Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Conversion value	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Density (g/cm³)	Alcoholic strength (vol%)	Conversion value					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99542	2.48	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
0.99541	2.49	0.99452	2.50	2.49	0.98577	9.97	0.98470	10.01	9.97					
Average	2.49	Average	2.50	2.49	Average	9.97	Average	10.01	9.97					

* The density at 20 °C was converted into 15 °C value. After then, it was converted into an alcoholic strength.

Table 2 Results of quantitative analysis of ethanol, essence and pulp in two kinds of orange juice used in this study.

Sample	Ethanol (vol%)	Essence (%)	Pulp (%)
Orange juice (with pulp)	0.10	7.5	5.9
Orange juice (with no pulp)	0.09	11.4	-

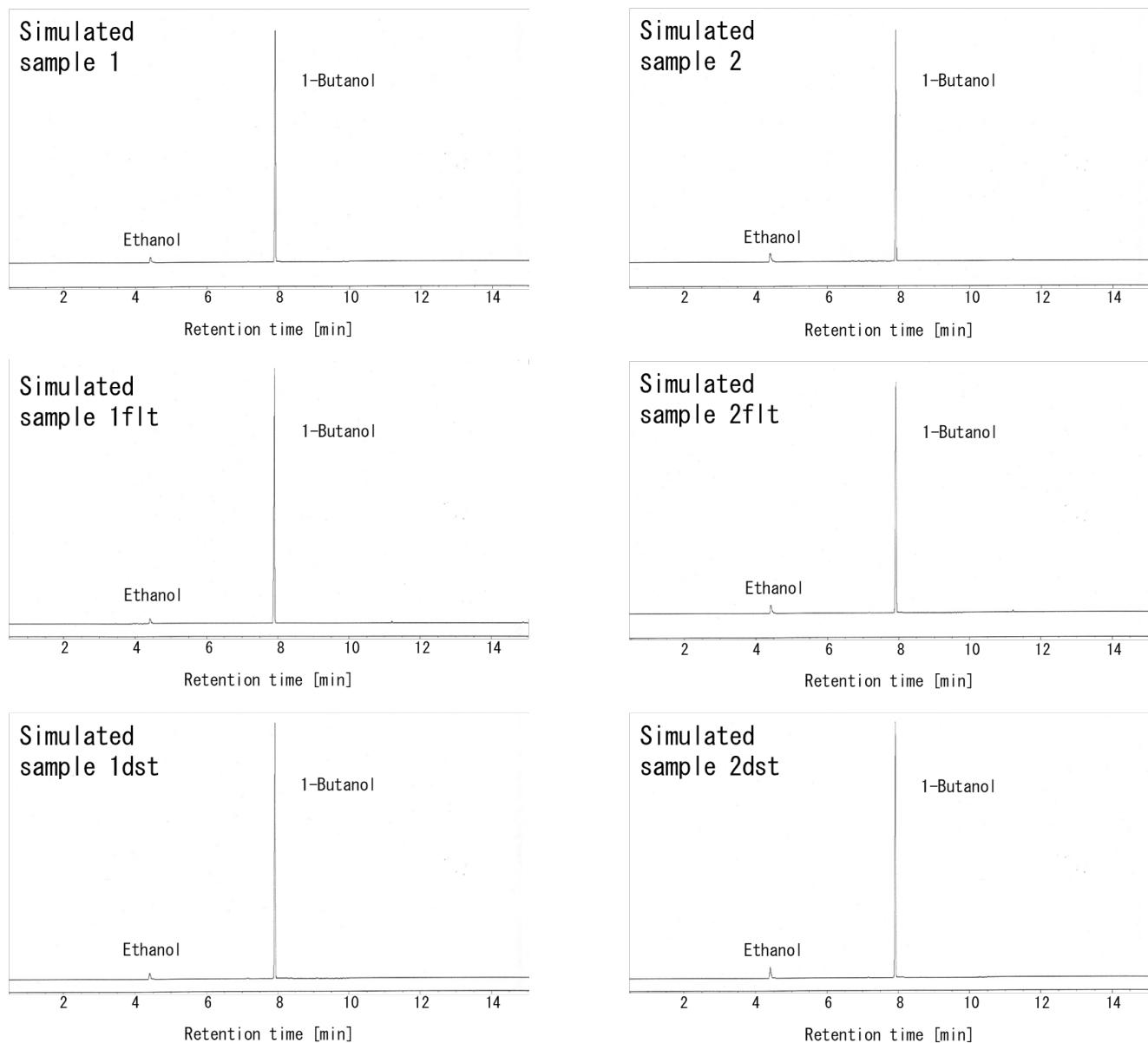


Fig.1 Chromatograms of simulated samples with pulp by GC analytical method (a).

(Flt means the simulated sample was distilled as pretreatment. Dst means the simulated sample was distilled as pretreatment.)

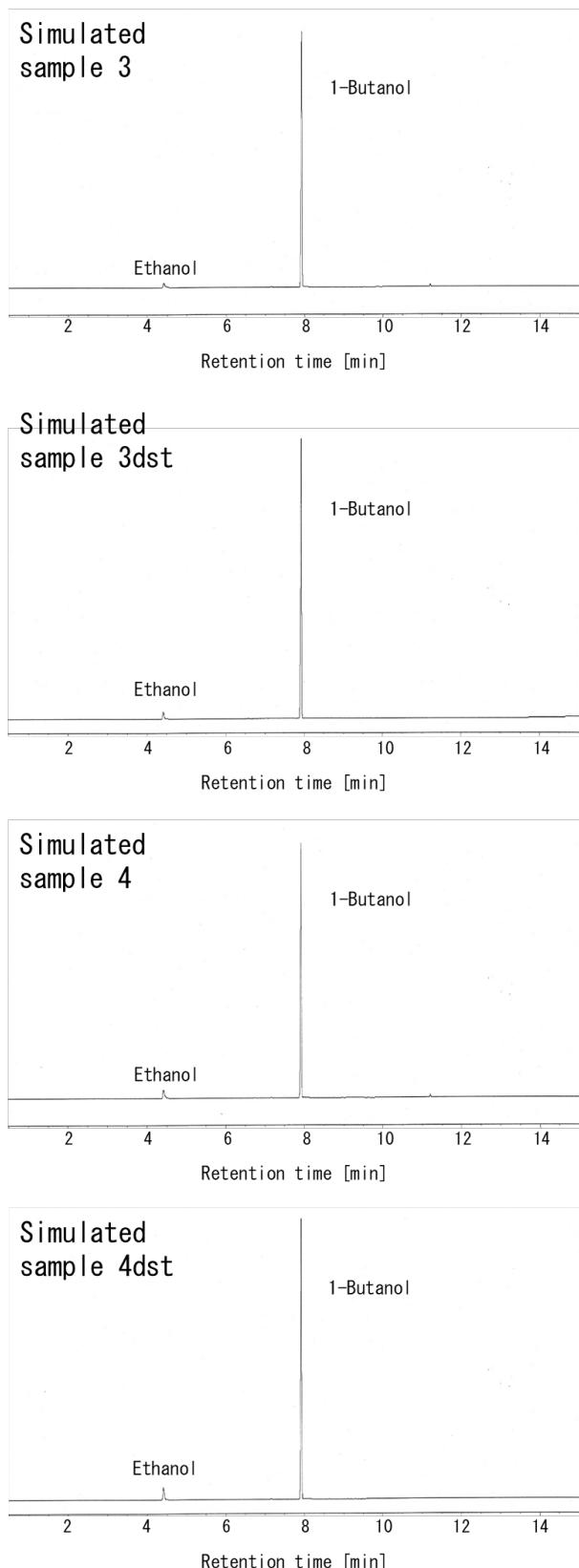


Fig.2 Chromatograms of simulated samples with no pulp by GC analytical method (a).

(Dst means the simulated sample was distilled as pretreatment.)

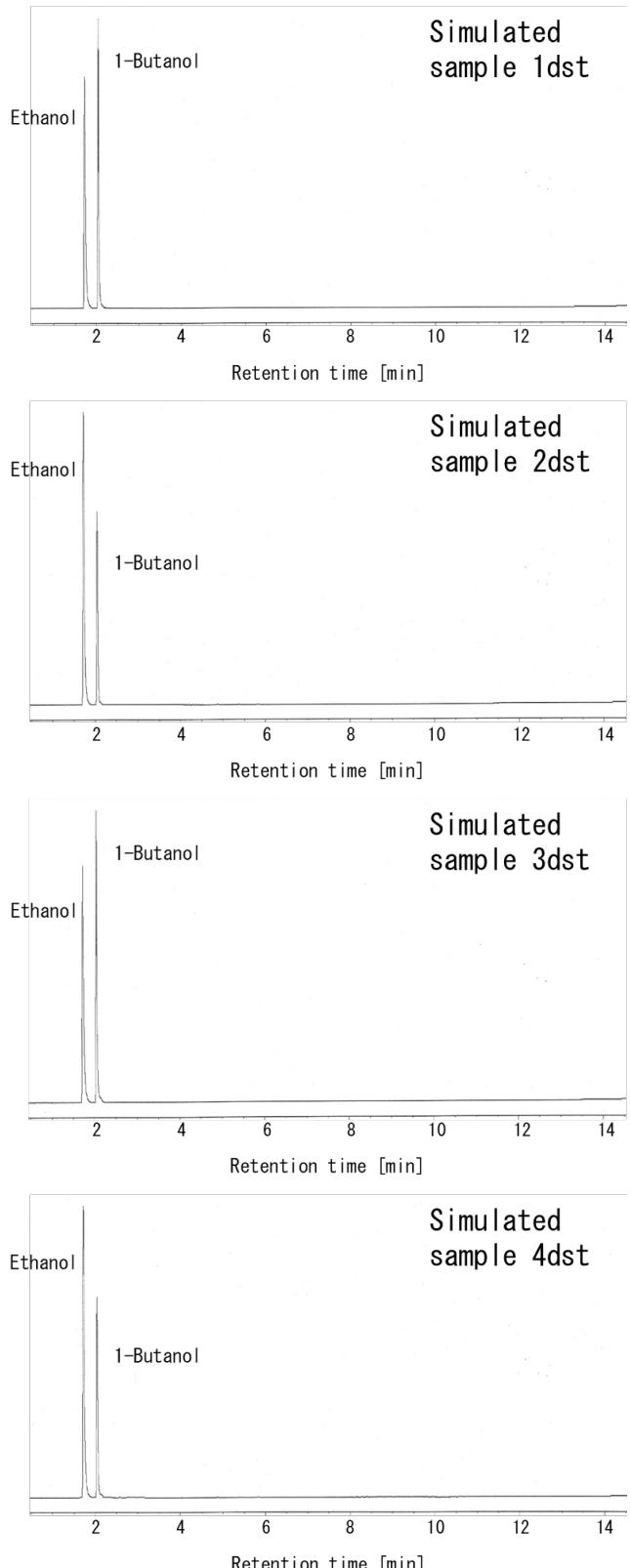


Fig.3 Chromatograms of simulated samples by GC analytical method (b)

(Dst means the simulated sample was distilled as pretreatment.)

Table 3-1 Comparison of a mechanical oscillator densitometer method, GC analytical method (a) and (b) by measuring the content of ethanol in the simulated samples with pulp (percentage by volume).

Sample name	Simulated sample 1 (about 0.5 mL ethanol / 100 mL orange juice with pulp)						Simulated sample 2 (about 1.0 mL ethanol / 100 mL orange juice with pulp)					
Analytical method 3 solutions measurement	Densitometer method	GC analytical method (a) (Simulated sample 1fit*)	GC analytical method (a) (Simulated sample 1dst**)	GC analytical method (b) (Simulated sample 1dst*)	GC analytical method (b) (no conversion)	Densitometer method	GC analytical method (a) (Simulated sample 2)	GC analytical method (a) (Simulated sample 2fit)	GC analytical method (a) (Simulated sample 2dst)	GC analytical method (b) (Simulated sample 2dst)	GC analytical method (b) (no conversion)	
1	0.57	0.57	0.56	0.58	0.58	0.59	1.08	1.08	1.07	1.08	1.09	1.09
	0.57	0.57	0.56	0.58	0.58	0.58	1.08	1.07	1.06	1.08	1.10	1.10
	0.57	0.56	0.56	0.58	0.58	0.58	1.08	1.07	1.06	1.09	1.09	1.10
	0.57	0.57	0.56	0.58	0.58	0.58	1.08	1.07	1.07	1.08	1.09	1.09
	0.57	0.57	0.56	0.58	0.58	0.58	1.08	1.07	1.06	1.08	1.11	1.11
Average	0.57	0.57	0.56	0.58	0.58	0.58	1.08	1.07	1.06	1.08	1.10	1.10
2	0.54	0.55	0.55	0.56	0.57	0.56	1.08	1.06	1.07	1.09	1.09	1.09
	0.54	0.55	0.54	0.56	0.57	0.57	1.08	1.06	1.07	1.08	1.10	1.10
	0.54	0.55	0.55	0.55	0.57	0.56	1.08	1.06	1.07	1.08	1.10	1.10
	0.54	0.55	0.55	0.56	0.56	0.56	1.08	1.06	1.07	1.08	1.09	1.09
	0.54	0.55	0.54	0.56	0.57	0.56	1.08	1.06	1.07	1.09	1.09	1.09
Average	0.54	0.55	0.54	0.56	0.57	0.56	1.08	1.06	1.07	1.09	1.09	1.09
3	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.09	1.10	1.11	1.11	1.11
	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.10	1.10	1.11	1.11	1.11
	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.09	1.10	1.11	1.11	1.11
	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.09	1.10	1.11	1.11	1.11
	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.09	1.10	1.10	1.11	1.11
Average	0.60	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.09	1.09	1.10	1.11	1.11	1.11

* Flt means the simulated sample was distilled as pretreatment.

** Dst means the simulated sample was distilled as pretreatment.

Table 3-2 Comparison of a mechanical oscillator densitometer method, GC analytical method (a) and (b) by measuring the content of ethanol in the simulated samples with no pulp (percentage by volume).

Sample name	Simulated sample 3 (about 0.5 mL ethanol / 100 mL orange juice with no pulp)						Simulated sample 4 (about 1.0 mL ethanol / 100 mL orange juice with no pulp)					
Analytical method 3 solutions measurement	Densitometer method	GC analytical method (a) (Simulated sample 3)	GC analytical method (a) (Simulated sample 3dst*)	GC analytical method (b)	GC analytical method (b) (no conversion)	Densitometer method	GC analytical method (a) (Simulated sample 4)	GC analytical method (a) (Simulated sample 4dst)	GC analytical method (b)	GC analytical method (b) (no conversion)		
1	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	1.05	1.04	1.05	1.04	1.05	1.05	1.05
	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.05
	0.57	0.57	0.59	0.58	0.59	1.04	1.04	1.06	1.04	1.04	1.04	1.05
	0.57	0.57	0.58	0.58	0.59	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.04	1.05
	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.04	1.04
Average	0.57	0.57	0.58	0.58	0.58	1.04	1.04	1.05	1.04	1.04	1.04	1.05
2	0.59	0.58	0.60	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
Average	0.58	0.58	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
3	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.08	1.08	1.09	1.10	1.10	1.10	1.10
	0.59	0.59	0.59	0.60	0.60	1.08	1.08	1.09	1.10	1.10	1.11	1.11
	0.59	0.59	0.60	0.60	0.60	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11
	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.11	1.11	1.10	1.10	1.10
	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.09	1.10	1.10	1.11	1.11
Average	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	1.08	1.08	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10

* Dst means the simulated sample was distilled as pretreatment.

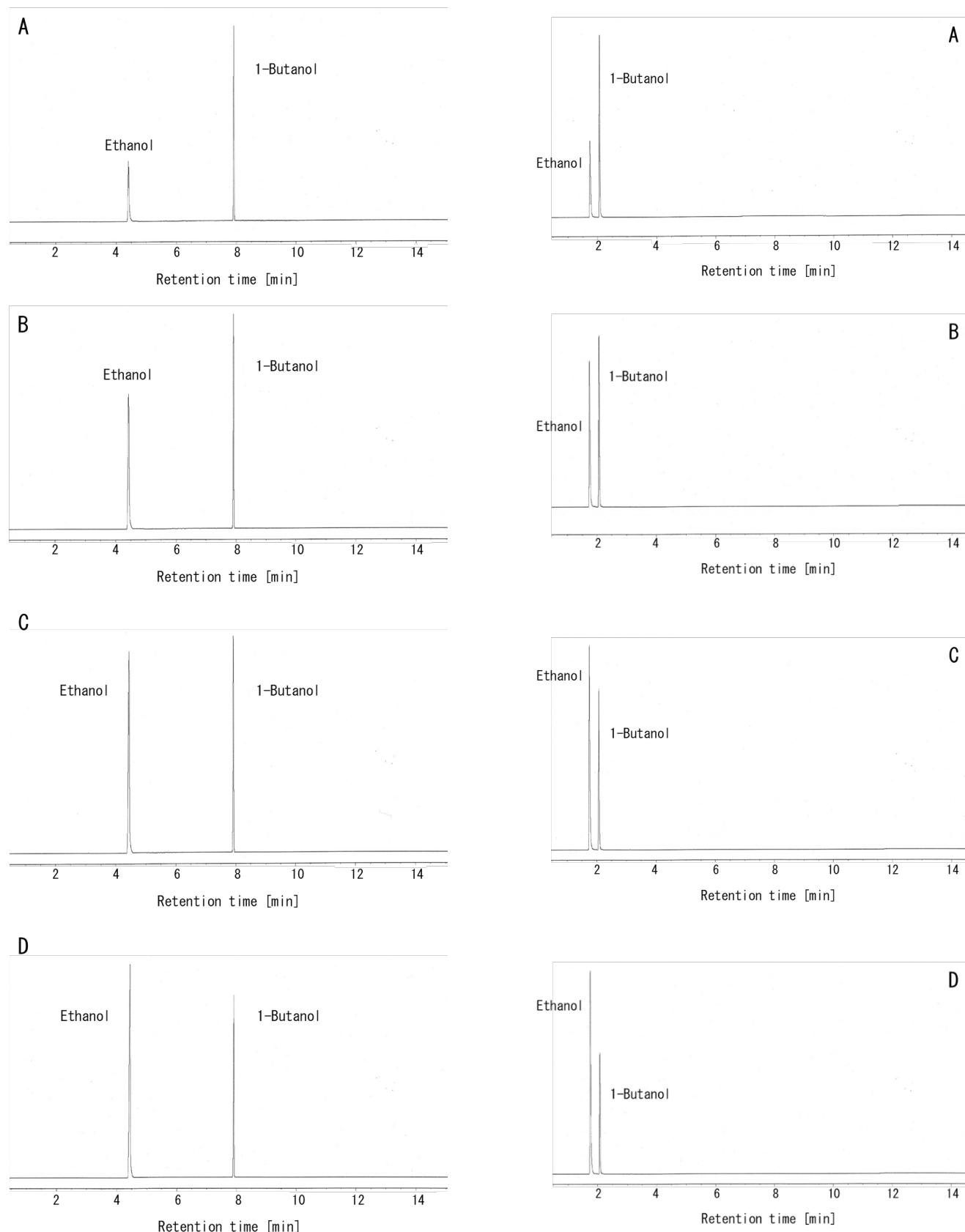


Fig.4 Chromatograms of 4 kinds of concentration ethanol with 1-butanol by GC analytical method(a) and (b).

A : weight ratio (ethanol/1-butanol) = 0.79, B:1.61, C:2.40, D:3.17

Table 4 Comparison of GC method (a) and (b) by measuring same ethanol samples.

Method	Weight ratio (Ethanol / 1-Butanol)	Peak area						Average of ratio
		Run 1			Run 2			
		Ethanol	1-Butanol	Ratio	Ethanol	1-Butanol	Ratio	
GC analytical method (a) Column : HP-INNOWAX	0.79	651.386	1167.998	0.56	656.455	1177.860	0.56	0.56
	1.61	1289.790	1136.672	1.14	1312.034	1157.135	1.13	1.13
	2.40	1972.168	1166.890	1.69	1991.776	1175.028	1.70	1.69
	3.17	2409.991	1076.647	2.24	2548.729	1135.983	2.24	2.24
GC analytical method (b) Column : HP-Ultra2	0.79	614.168	1073.444	0.57	646.974	1112.047	0.58	0.58
	1.61	1212.065	1038.236	1.17	1291.713	1095.680	1.18	1.17
	2.40	1818.676	1045.186	1.74	1901.892	1083.571	1.76	1.75
	3.17	2402.763	1041.292	2.31	2549.320	1101.857	2.31	2.31

4. 要 約

本研究では、国税法に規定された分析法の条件を一部変更し、新しいエタノール定量法として税関分析で利用できるか、模擬試料を対象とした測定を行い、その結果を現行の税関法と比較することで検討した。

振動式密度計法について、複数の低濃度エタノールの測定を経て、関税分類上必要である低濃度領域における測定が可能と考えられたことから、模擬試料を単蒸留して得られた留液の測定を行った。その結果、税関法と比較して若干低いものの近しい値が得られた。

第1報の条件に基づくGC分析法と、税関法のアルコール分の定量結果を比較すると、前処理をせずに直接採取した模擬試料の

値が税関法より若干低くなったが、前処理として単蒸留を行うことで2法の差はほぼ無くなかった。また、税関法の計算過程における重量百分率への換算や、カラムの変更による測定値への影響についての検討も行った結果、いずれも顕著な影響は認められなかった。本研究の結果は、2つの分析法に差はほぼなく、測定検液の調製法次第で同等の結果が得られる事を示唆する。測定値に差が生じているのは、単蒸留の有無に起因している可能性があり、単蒸留により概ね取り除かれるエキス分が入った状態で測定することに原因があると考えられる。

現時点での検討できているのはオレンジジュースから調製した模擬試料を対象とした場合のみである。今後は、他の飲料から調製した模擬試料の測定を実施した上で、国税法を基とした分析法を税関分析で用いることが可能であるか、検討する。

文 献

- 1) 国税庁：国税庁所定分析法（令和2年6月24日付け一部改正）。
- 2) 国際法定計量機関（OIML）：国際アルコール表（1975）。
- 3) 坂東健太郎、藤原健逸、徳島将光、五十嵐智大、松本啓嗣：関税中央分析所報、**60**, 57 (2020)。
- 4) 注解編集委員会：“第四回改正 国税庁所定分析法注解”，P.17 (1993)，財団法人 日本醸造協会。