

醸造酢の酸度測定方法手順書

1. 適用範囲

この測定方法は日本農林規格における醸造酢に適用する。

2. 測定方法の概要

試料を 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、 $\text{pH}8.2 \pm 0.3$ となるまでに消費した水酸化ナトリウム溶液の量から、酢酸を換算値とし酸度を算出する。

3. 注意事項

- (a) 水酸化ナトリウム及びその溶液を取り扱う際には、目に入らないように保護メガネを着用すること。皮膚に付着した場合は、すぐに洗い流すこと。
- (b) 水酸化ナトリウム溶液は流しに捨てず、別の容器に回収し適切に処理すること。

4. 試薬等

4.1 試験に用いる試薬等

試験に用いる水及び試薬は、次のとおりとする。

- (a) 水：イオン交換法によって精製した水又は逆浸透法、蒸留法、イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製したもので、JIS K 8008 に規定する A2 以上の品質を有するもの。
- (b) 水酸化ナトリウム：JIS K 8576 に規定する特級、又はこれと同等以上のもの。
- (c) 中性りん酸塩pH標準液⁽¹⁾：JCSS に基づき供給されているもの⁽²⁾、又はこれと同等以上のもの。
- (d) ほう酸塩pH標準液⁽¹⁾ 又は炭酸塩pH標準液⁽¹⁾：JCSS に基づき供給されているもの⁽²⁾、又はそれらと同等以上のもの。

(1) pH標準液は、長期間の保存によりpH値が変化することがある。特にほう酸塩pH標準液は、保存性が悪いため、開封後2ヶ月以内のものを使用することが望ましい。

(2) JCSSに基づき供給されているpH標準液には第1種と第2種のものがあるが、第2種のものでよい。

4.2 滴定溶液を標定する場合に追加する試薬

- (a) アミド硫酸（標準物質）：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質。
- (b) ブロモチモールブルー：JIS K 8842 に規定する特級のもの。
- (c) エタノール（95）：JIS K 8102 に規定する1級、又はこれと同等以上のもの。

5. 器具及び装置

試験に用いる器具及び装置は、次のとおりとする。

5.1 測定に用いる器具及び装置

- (a) ビーカー：呼び容量 200 mL。
- (b) 全量ピペット：呼び容量 3、10 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (c) メスシリンダー：呼び容量 100 mL。
- (d) ビュレット又は自動ビュレット⁽³⁾（ビュレットによる手滴定の場合）：呼び容量 25 mL。JIS R 3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (e) pH計（ビュレットによる手滴定の場合）：JIS Z 8802 に規定するもの。
- (f) 自動滴定装置（自動滴定装置による滴定の場合）：JIS K 0113 に規定されており、pH で滴定終了点を決定できるもの。
- (g) 自動滴定装置用ビュレット（自動滴定装置による滴定の場合）：呼び容量 20 mL。
- (h) 電極：JIS Z 8805 で規定されているもの。
- (i) 攪拌子：全長 20 ～ 30 mm のもの。
- (j) マグネチックスターラー：回転制御機能を搭載しているもの。

(3) ビュレットにおいては、自動ビュレットを使用する場合も「活栓付きビュレット」の規格を適用する。

5.2 滴定溶液を標定する場合に追加する器具及び装置

- (a) 減圧デシケーター（上口デシケーター）：JIS R 3503 に規定するもの。乾燥剤としてシリカゲルを入れたデシケーターの内圧を 2.0 kPa (15 mmHg)以下に保つことができるものを用いる。シリカゲルは塩化コバルト（Ⅱ）で着色したものとし、その色に変色したときには約 130 °C で加熱して再生する。
- (b) 全量フラスコ：呼び容量 250 mL。JIS R3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (c) 全量ピペット：呼び容量 25 mL。JIS R3505 に規定するクラス A 又はそれ以上のグレードのもの。
- (d) 三角フラスコ：呼び容量: 200 mL。
- (e) 電子天秤：0.1 mg を量ることができるもの。

6. 試薬の調製

試薬の調製は、次のとおり行う。なお、各溶液の作製量は必要に応じて変更してもよい。また、同一組成の市販品を使用してもよい。

6.1 二酸化炭素を含まない水

4.1 (a) の水をフラスコに入れ約 15 分間煮沸⁽⁴⁾して溶存気体及び炭酸を除去した後、空気中の二酸化炭素を遮断して⁽⁵⁾放冷する。この水は用事調製する。なお、操作においても出来るだけ二酸化炭素をさえぎる。

(4) 突沸を防ぐため、ガラスビーズ等を入れるとよい。

(5) ガス洗浄瓶に水酸化カリウム溶液(250 g/L)をいれたものを連結する、ソーダ石灰管を連結する、時計皿を乗せる等。

6.2 0.5 mol/L水酸化ナトリウム溶液（滴定用溶液）⁽⁶⁾

(a) 0.5 mol/L水酸化ナトリウム溶液の調製

水酸化ナトリウム⁽⁷⁾ 165 gをポリエチレン気密容器に量りとり、冷却しながら二酸化炭素を含まない水 150 mLを加えて溶かした後、二酸化炭素を遮り4～5日放置する。その上澄み液 27 mLをポリエチレン気密容器にとり、二酸化炭素を含まない水を加えて1 Lとする。また、これ以外の調製方法でも同一濃度となるものであれば用いてもよい。

(b) 0.5 mol/L水酸化ナトリウム溶液の標定

- ① アミド硫酸の必要量をめのう乳鉢で軽く砕いた後、減圧デシケーターに入れ、デシケーター内圧を2.0 kPa (15 mmHg)以下で約48時間乾燥する。
- ② その約10 gを0.1 mgの桁まで正確に量りとり⁽⁸⁾、全量フラスコ(250 ml)に移し、二酸化炭素を含まない水を加えて溶かし、さらに二酸化炭素を含まない水を標線まで加える。
- ③ この溶液25 mLを全量ピペットを用いて、三角フラスコに正確にとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液を数滴加え、ビュレット(25 mL)を用いて、(a)で調製した0.5 mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定する。終点は、標定液が薄青色に変化した時点とする。
- ④ 次の式により、力価を計算する。

$$\text{0.5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液のファクター} = \frac{W}{0.04855 \times A} \times \frac{25}{250} \times \frac{Q}{100}$$

W : アミド硫酸の秤取量(g)

Q : アミド硫酸の純度(%)

A : 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量(mL)

0.04855⁽⁹⁾ : 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 1 mLに相当するアミド硫酸の質量(g)

(c) 0.1%プロモチモールブルー溶液(標定用指示薬)

プロモチモールブルー 0.1 gをエタノール(95) 20 mLに溶かし、水を加え100 mLにする。

- (6) 市販品を使用する場合はファクターが3桁以上求められているものを使用する。
- (7) 潮解性があるため、開封後はデシケーターで保管することが望ましい。
- (8) 数時間前にデシケーターを電子天秤の近くに移動させる。
- (9) 原子量は、国際純正及び応用化学連合(IUPAC)の原子量表(2005)に基づく。

7. 測定手順

7.1 試験液の調製

【通常醸造酢の場合】

200 mL ビーカーに二酸化炭素を含まない水 100 mL⁽¹⁰⁾と攪拌子⁽¹¹⁾を入れる。試料 10 mLを全量ピペットで正確に採取し、ビーカーに加える。

【高酸度酢の場合】

200 mL ビーカーに二酸化炭素を含まない水 100 mL⁽¹⁰⁾ と攪拌子⁽¹¹⁾ を入れる。試料は、滴定量が 10 ～ 20mL となるように全量ピペットで採取してビーカーに加える。

7.2 pH 計等の校正

使用前にあらかじめ pH 計及び自動滴定装置の電源を入れておき、電極部分を水で繰り返し 3 回以上洗い、柔らかい紙や脱脂綿等でぬぐっておく。pH 標準液⁽¹²⁾ を使用し、各装置の操作方法に則り 2 点以上で校正を行う (JIS Z 8802 に準拠)。

7.3 滴定

(a) pH 計使用の手滴定の場合

ビーカーをマグネチックスターラーにセットし、pH 計の電極を浸らせる。攪拌を行いながら⁽¹³⁾、ビュレット (25 ml)⁽¹⁴⁾ の 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。終点は pH 8.2 とし、pH8.2 ± 0.3 の範囲である時間が 30 秒以上続いたときとする⁽¹⁵⁾。滴定量は、小数第 2 位まで記録する⁽¹⁶⁾。

(b) 自動滴定装置の場合

滴定開始前に装置に付随しているビュレット及び溶液ラインのパージ⁽¹⁷⁾ を数回行う。試験液の入ったビーカーを自動滴定装置にセットし、終点を pH 8.2 に設定し滴定を行う。滴定量は表示された値を丸めずに記録する。

7.4 空試験

ビーカーに二酸化炭素を含まない水 100 mL⁽¹⁰⁾ と攪拌子を入れたものを試験液と同様の手順で滴定を行う。1 滴 (0.05 mL 以下) の滴下で pH 8.2 を越えた場合には、空試験滴定量は 0 mL とする。

(10) 試料測定と空試験で使用する水は、同一の二酸化炭素を含まない水を使用すること。

(11) 揮発性の酸性物質の揮発を防ぐため、以下の2点に注意する。

① ビーカーに水を加えてから、試料採取を行うこと。

② 採取後、30分以内に滴定を行うこと。

(12) 校正する際、中性りん酸塩pH標準液 (約pH 7) とほう酸塩pH標準液 (約pH 9) を用い、本法の終点pH 8.2を挟むように行うことが望ましい。

(13) 空気中の二酸化炭素の溶解によるpHの低下を防ぐため、攪拌による渦が液面から8 ± 1 mmとなるように攪拌スピードを調整する。攪拌調整は、滴定前の状態で確認すること。

(14) 手滴定で自動ビュレットを使用する場合には、0目盛り以外に合わせて滴定を開始すること。

(15) フェノールフタレイン指示薬 (中和滴定用) を加えると終点判別の目安となる。ただし、加え過ぎるとpHに影響を及ぼすことがあるため、使用量は2滴までとする。また、ぶどう酢等の試料自体が変色するものはフェノールフタレイン指示薬を加えない方がよい場合がある。指示薬はJIS K 8001に準ずるものを使用すること。

(16) pH 8.2手前とpH 8.2を越えた直後の滴定量を書き留め、よりpH 8.2に近いpH値を示した滴定量を

酸度の計算に使用する。

(17) 溶液を新しいものに変更した際には、10回以上のパージを行うこと。

8. 計算 ⁽¹⁸⁾

次の式により、醸造酢の酸度 (%) を算出する。なお算出する酸度は酢酸換算値とする。

$$\text{酸度\% (酢酸)} = 3.00 \times 10^{-2} \times \frac{(A - B) \times F}{W} \times 100$$

A : 本試験における 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量(mL)

B : 空試験における 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の滴定量(mL)

F : 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W : 試料採取量(mL)

3.00×10^{-2} : 0.5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 1 mL に相当する酢酸の重量(g)

(18) 計算はパソコンや電卓を用いて行う。計算途中では数値を丸めないこと。酸度は小数第3位を四捨五入して小数第2位まで算出する。

試験用試料の調製

市販の製品をよくふりまぜ、そのままを試料とする。

共同試験結果

醸造酢の酸度共同試験結果

	りんご酢	米酢	穀物酢	米黒酢	ぶどう酢	高酸度酢
参加試験室数	13	13	12	12	12	13
有効試験室数	13	13	11	12	11	12
酸度 (%)	3.547	4.022	4.256	4.424	5.037	15.120
併行標準偏差 (S_r , %)	0.0055	0.0068	0.0074	0.0068	0.0088	0.015
室間再現標準偏差 (S_R , %)	0.013	0.016	0.020	0.016	0.018	0.048
併行相対標準偏差 (RSD_r , %)	0.16	0.17	0.17	0.15	0.17	0.10
室間再現相対標準偏差 (RSD_R , %)	0.36	0.41	0.48	0.37	0.36	0.32
HorRat value	0.11	0.13	0.15	0.12	0.12	0.12

報文：

電位差滴定に基づく醸造酢の酸度測定法の室間共同試験による妥当性確認；橋本佳子, 忠田吉弘, 鈴木忠直, 安井明美, 分析化学 **57**(6), 453-459 (2008)