

## 電気化学プロファイルによる水中炭酸濃度評価

熊谷知哉\* 焼田裕之\*

## Carbonic Acid Strength Evaluation by Electrochemical signal pattern recognition

KUMAGAI Tomoya\*, YAKITA Hiroyuki\*

## 抄録

小規模飲食店等における飲料水品質管理を容易にすることを目的に、小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システムを検討した。炭酸飲料に水酸化カリウム水溶液を加えて炭酸固定し、スクリーン印刷金電極を浸漬し、微分パルスボルタンメトリにより得られた電気化学プロファイルから炭酸濃度を評価する仕組みとした。炭酸固定や電圧印加パターンに関する諸条件の最適化を試みながら、発泡酒、炭酸麦芽飲料、炭酸水などに対して炭酸濃度の評価を可能とし、最大で寄与率 $R^2=0.9989$ の検量線を作成することに成功した。

キーワード：飲料水中炭酸濃度評価，小型，簡便，電気化学プロファイル

## 1 はじめに

ビールを供給する小規模飲食店では、常時一定の温度圧力でビールを冷やしておくのではなく、ビア樽から瞬間冷却器を通してジョッキに注ぐタイプのサーバーが主に用いられる。

炭酸ガスで0.15~0.3MPaの範囲で加圧することによりビールの最適な炭酸濃度(5g/L)付近<sup>1)</sup>に保つ仕組みだが、現実には、樽温度やビール残量の変化に応じた微調整が難しく炭酸濃度が狂い、一定割合のビール残分を廃棄している。その量は、店舗当たり年間数十L以上の試算例もあり、炭酸濃度の小まめな評価による品質管理が求められる。

炭酸飲料の濃度評価は、チャンバー内で飲料水より炭酸ガスを放出させ圧力上昇を評価する方法が標準測定法<sup>2)</sup>だが、大型の装置が必要であり一度の測定に数百mLの飲料水を消費するため、小規模飲食店での利用は現実的ではない。

そこで、過去にめっき液中の添加剤濃度評価<sup>3)</sup>や、飲料水種類の判別等<sup>4)</sup>で応用を検討したこと

のある電気化学プロファイル（以下、ECプロファイル）の手法を用い、小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システムを検討した。

## 2 実験方法

## 2.1 実験装置

電極には、スクリーン印刷金電極（インターケミ（株）製 DRP220BT）を用い、測定試料に浸漬させた。同電極のコネクタに配線を施し、小型ポテンショスタット（（株）バイオデバイステクノロジー社製 BDTminiSTART100）に接続し、パソコンからの操作で電気化学測定を行った（図1）。



図1 実験装置概観

\* 化学技術担当

## 2.2 炭酸飲料

炭酸飲料として、市販の発泡酒、ノンアルコールの炭酸麦芽飲料、炭酸水を対象とした。開缶直後の飲料を過飽和炭酸濃度 1 の試料、減圧と超音波で可能な限り脱気し炭酸を除外した飲料を過飽和炭酸濃度 0 の試料とし、両者を任意の比率で混合し過飽和炭酸濃度初期比を調整した飲料を供試した。

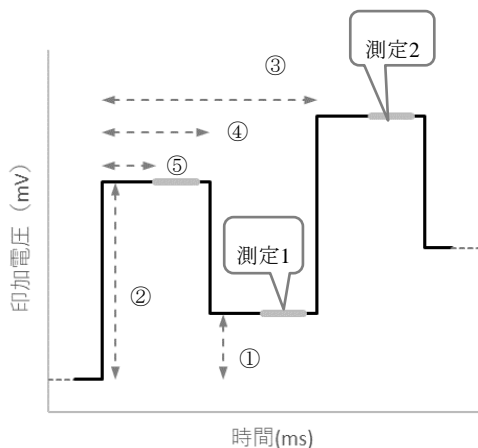
## 2.3 炭酸固定

2.2 で調整した炭酸飲料をアルカリ水溶液と混合し、炭酸を液中に固定し測定検体とした。

アルカリ水溶液としては、揮発性がないこと、炭酸塩の溶解度が高くなるべく高いこと、迅速に反応がおこることの理由から、水酸化カリウム（以下、KOH-aq）を選択した。

## 2.4 電圧印加パターン

電気化学測定は、図 2 に示したパターンにより、一定のパルス電圧を断続的に加えながら基底電圧をシフトさせ、パルス電圧印加前後の出力電流値の差を測定する微分パルスボルタンメトリ（以下、DPV）で行った。



掃引速度 (mV/sec)	12
掃引電位範囲 (mV)	-950~950
① ステップ振幅 (mV)	2
② パルス振幅 (mV)	160
③ 周期時間 (msec)	160
④ パルス幅 (msec)	80
⑤ サンプル幅 (msec)	4

図 2 電圧印加パターン

①～⑤に示した値は、50mM KOH-aq、25mM  $K_2CO_3$ -aq、または両者を半々ずつ添加した脱気済み発泡酒に対し、EC プロファイルに比較的大きく差の出る条件を探索し決定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 水酸化カリウムの混合割合

炭酸を固定する際の、飲料水に対する KOH-aq の混合比について検討した。

過飽和炭酸濃度 1 の発泡酒に対して 100mM KOH-aq を 8:2、5:5、2:8 の 3 通りの比率で混合した写真を図 3 に示した。また、過飽和炭酸濃度初期比 1、0.5、0 の 3 通りの発泡酒に対して、それぞれの混合比での炭酸固定と電気化学測定を行った結果を図 4、図 5、図 6 に示した。

混合比 8:2 の場合では、図 3 のように炭酸が溶解しきれずに発泡した。また図 4 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによる EC プロファイルの



図 3 発泡酒と KOH-aq を混合した様子  
(左から、混合比 8:2、5:5、2:8)

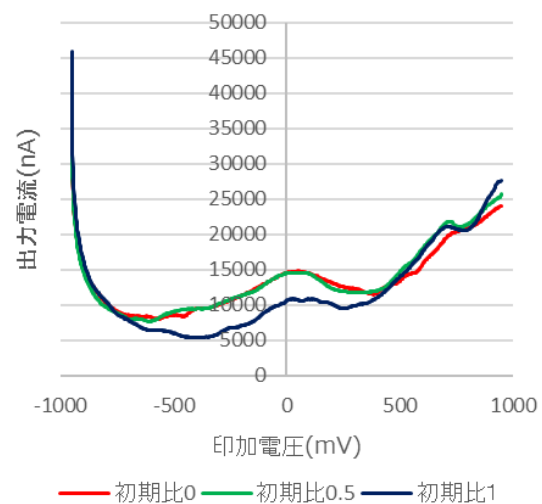


図 4 発泡酒の EC プロファイル (混合比 8:2)

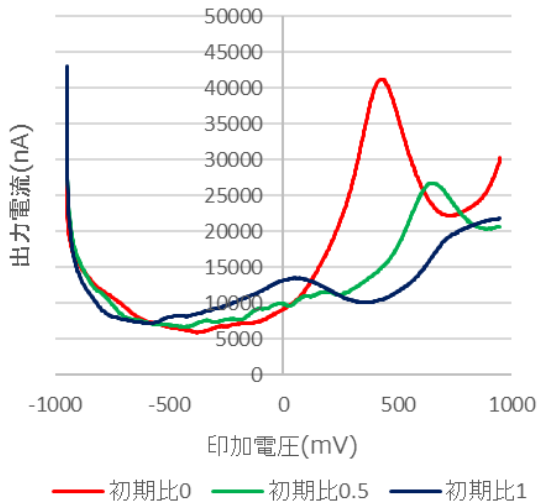


図5 発泡酒の EC プロファイル (混合比 5:5)

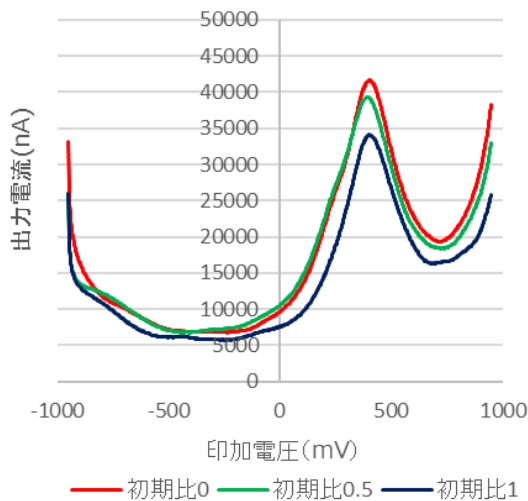


図6 発泡酒の EC プロファイル (混合比 2:8)

違いは明確には現れず、炭酸濃度を評価できない結果となった。

混合比 5:5 の場合では、図 3 のように表面張力により液面がやや泡だったものの、液中からの発泡は生じなかった。また図 5 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによって EC プロファイルに違いが現れた。

混合比 2:8 の場合でも、図 3 のように液中からの発泡は生じなかった。しかし図 6 のように、発泡酒の炭酸含有量の違いによる EC プロファイルの違いは明確には現れず、炭酸濃度を評価できない結果となった。

以上から、飲料水に対する 100mM KOH-aq の混合比は、炭酸固定を確実にを行うためには 5:5 以上が望ましく、炭酸濃度により違いのある EC プロ

ファイルを得るためには 2:8 より小さい必要のあることが分かった。

### 3.2 炭酸飲料水での炭酸濃度評価

#### 3.2.1 発泡酒での炭酸濃度評価

炭酸濃度を調整した発泡酒に対し 100mM KOH-aq を 3:7、4:6、5:5 の 3 通りの比率で混合し、それぞれ測定した。図 7 には混合比 3:7 の場合の EC プロファイルを示した。炭酸濃度によって位置がシフトしながらも、印加電圧 500mV 前後にピークが現れ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向が認められた。図 7 のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 8 に示した。直線ではなく上に凸の曲線であっ

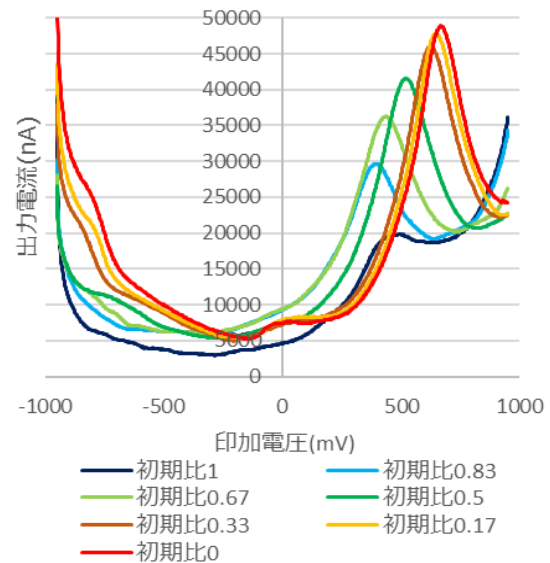


図7 発泡酒の EC プロファイル (混合比 3:7)

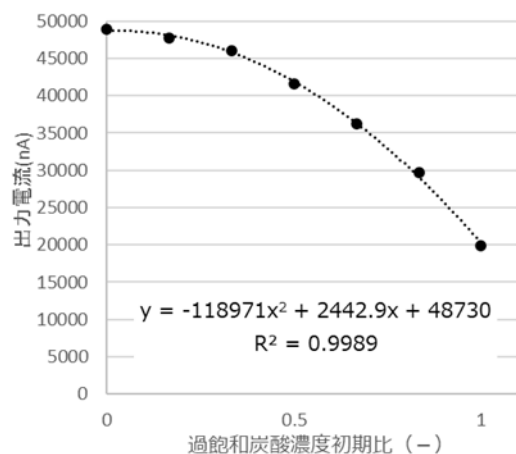


図8 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 3:7)

たが、二次式で近似することにより寄与率  $R^2=0.9989$  の検量線が得られた。

混合比 4:6 の場合、5:5 の場合についても同様に、それぞれ測定した EC プロファイルから図 9、図 10 のように検量線を得た。混合比 4:6 の場合は比較的直線に近く、混合比 5:5 の場合は下に凸の曲線となり、寄与率はそれぞれ  $R^2=0.9971$ 、 $R^2=0.9972$  であった。

おいしく味わえる炭酸濃度を維持するための評価を行う場合、最適な炭酸濃度 (5g/L) 付近において高感度に測定できることが望ましい。従って、過飽和炭酸濃度初期比 1 付近において傾きが急となるよう、混合比 3:7 で測定を行うことが目的に沿うと考えられた。

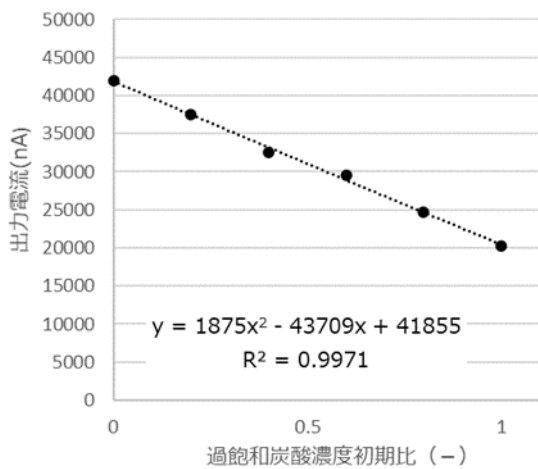


図 9 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 4:6)

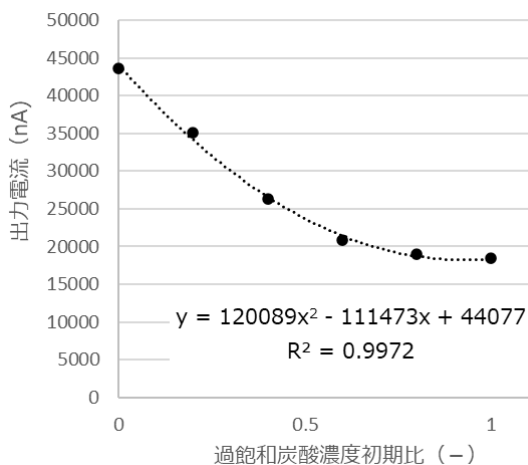


図 10 発泡酒の炭酸濃度検量線 (混合比 5:5)

### 3.2.2 炭酸麦芽飲料での炭酸濃度評価

炭酸麦芽飲料に対し、100mM KOH-aq を 3:7 で混合し測定した EC プロファイルを図 11 に示した。発泡酒と同様に、炭酸濃度によって位置がシフトしながらも、印加電圧 500mV 前後にピークが現れ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向が認められた。図 11 のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 12 に示した。寄与率  $R^2=0.9334$  の上に凸の検量線が得られた。アルコールを含まない等、発泡酒とはやや組成の異なる炭酸麦芽飲料においても、同様に炭酸濃度の評価が可能であった。

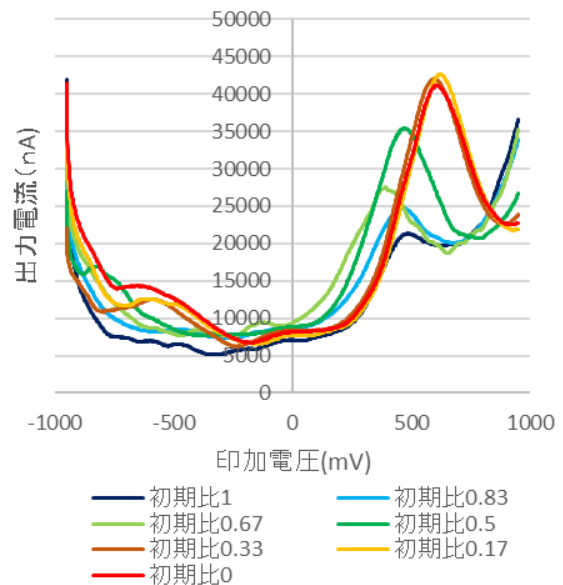


図 11 炭酸麦芽飲料の EC プロファイル

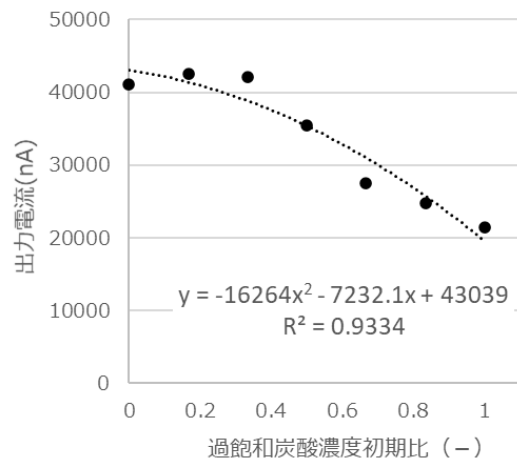


図 12 炭酸麦芽飲料の炭酸濃度検量線

### 3.2.3 炭酸水での炭酸濃度評価

市販の炭酸水に対し、100mM KOH-aq を 3:7 で

混合し測定した EC プロファイルを図 13 に示した。発泡酒や炭酸麦芽飲料と比べ、炭酸濃度の低いほどピークの高くなる傾向は同じであったが、ピークの位置は印加電圧-200mV 前後と 250mV 前後であり異なっていた。この違いは、炭水化物、糖質、酸味料などの飲料成分を含まないことが原因と推測された。図 13 の 250mV 前後のピークトップの出力電流値と過飽和炭酸濃度初期比の関係を検量線として図 14 に示した。寄与率  $R^2=0.9763$  の検量線が得られた。炭酸水において、EC プロファイルの形状が異なるものの、炭酸濃度の評価は可能であった。

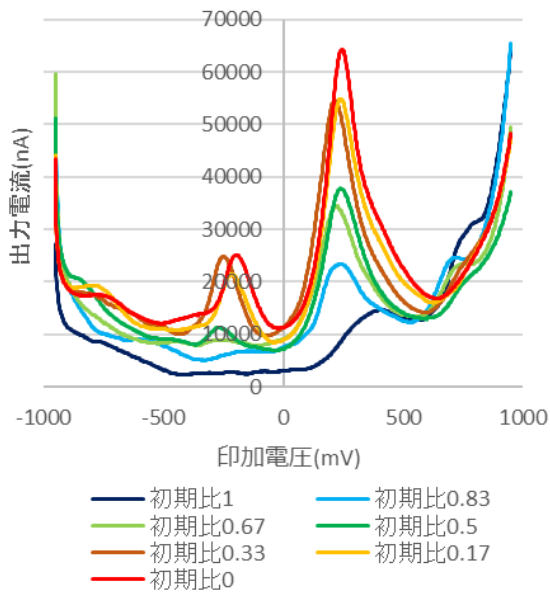


図 13 炭酸水の EC プロファイル

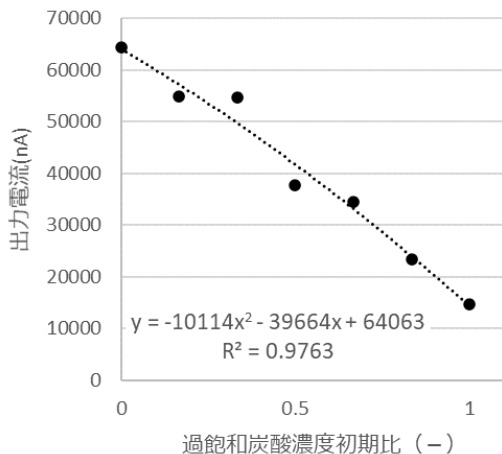


図 14 炭酸水の炭酸濃度検量線

#### 4 まとめ

小型で簡便な飲料水中炭酸濃度評価システム構

築を目的に、炭酸飲料に水酸化カリウム水溶液を加えて炭酸固定し、電気化学プロファイルから炭酸濃度を評価する方法を検討したところ、(1)(2)の結果を得た。

データ再現性や小型店舗における操作性などを検討し実用化に繋げていきたい。更に、炭酸以外の成分も同時評価することの可能性を探り、飲料水品質管理の高度化に寄与したい。

#### (1) 発泡酒の炭酸濃度評価

発泡酒：100mM 水酸化カリウム水溶液＝3：7 で炭酸固定し、電気化学測定を行うことにより、寄与率  $R^2=0.9989$  の検量線を得、発泡酒の炭酸濃度評価を可能とした。

#### (2) 各種飲料水の炭酸濃度評価

炭酸麦芽飲料、炭酸水に対しても発泡酒と同様の方法で炭酸濃度評価を可能とした。飲料水中の成分による電気化学プロファイルの形状の違いが認められた。

#### 謝 辞

本研究に当たり、小規模店舗における問題提起や、炭酸濃度評価システムの実用化に向けた技術課題についてご助言を頂いた、真韻（株）代表取締役 亀山文一郎様に、厚くお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 吉田重厚：（第一章）ビールの一般成分，醸協，**71**，7(1976)505
- 2) 炭酸飲料の日本農林規格，農林水産省，[https://www.maff.go.jp/j/jas/jas\\_kikaku/pdf/05\\_kikaku\\_tansan\\_150528.pdf](https://www.maff.go.jp/j/jas/jas_kikaku/pdf/05_kikaku_tansan_150528.pdf)
- 3) 熊谷知哉，関根正裕：電気化学プロファイルによる水質評価解析システムの開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**13**，(2015)
- 4) 熊谷知哉，関根正裕，亀山文一郎：電気化学プロファイルを利用した迅速・簡便な小型水質評価システムの開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**16**，(2018)45