

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

－(公財)JKA「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」－

熊谷知哉*¹ 関根正裕*² 亀山文一郎**

Development of Portable Water Quality Evaluation System by Electrochemical Signal Pattern Recognition

－JKA Auxiliary business－

KUMAGAI Tomoya*¹, SEKINE Masahiro *², KAMEYAMA Bunichiro**

抄録

微分パルスボルタンメトリで得られる電気化学プロファイルのパターン評価による新規な水質評価解析システムの構築を目指している^{1) 2)}。適用分野の一例として、飲料ディスペンサーやカップ式飲料自販機の設備管理を目的に、15分に1検体のペースで計測可能な、携帯型水質評価システムを試作した。電極、計測条件、検体前処理方法などについて検討し、各種飲料に含まれる有機酸類や糖類を指標として飲料水の種類判別や濃度評価を可能とした。

(1行スペース)

キーワード：電気化学プロファイル，飲料ディスペンサー，遠隔制御型品質管理

(1行スペース)

1 はじめに

セルフサービスで飲料を供給する飲料ディスペンサーやカップ式自販機が、飲食店やコンビニエンスストアで用いられる。装置設置時の調整不備、部品の経年劣化等が生じた場合、飲料シロップの配合比率の変化や異味異臭成分の溶出を引き起こし、飲料の風味、品質を損ねる原因となるため、定期的な品質管理を行う必要がある³⁾。そこで、店舗で採取した飲料に電極を浸し、所定の電圧プログラムに対する電流波形（以下、電気化学プロファイル、あるいはECプロファイル）を測定し、規準となる飲料について予め測定した電気化学プロファイルと照合することにより、当該飲料の品質を低コストで短時間に評価する小型、簡便な水

質評価解析システムを検討した。

2 実験方法

2.1 試作計測機

試作した計測機の概観と概略仕様を図1、表1に示した。電極にはインターケミ(株)製スクリーン印刷白金電極 DRP220BTを用いた。同電極用コネクタを(有)バイオデバイステクノロジー製無線小型ポテンショスタット BDT100R に接続し、電極固定および防振の機能を備えた自作の筐体に収納した。条件設定や本体の制御はタブレット端末から無線制御可能である。



図1 試作計測機の概観

*¹ 技術支援室 化学技術担当

*² 技術支援室

** 真韻 株式会社

表 1 試作計測機仕様

項目	実績
本体⇄制御器	Bluetoothによる無線送受信
重量	1200g弱 (本体: 420g 制御機 765g)
測定所要時間	13分弱 (添加剤使用時: 15分弱)
計測時間	5分20秒 (掃引範囲: -950mV~950mV)
本体電源	単三電池2本 (20回以上計測可)
消耗費	627円 (電極 220BT 使い捨て利用)
検知成分	Ex 有機酸類、糖類、ポリフェノール類・・・

2.2 測定手順

電気化学測定は、時間に対して鋸状に印加電圧をシフトさせる微分パルスボルタンメトリ (DPV) とし (図 2)、測定内容に応じ①~⑤の値および測定レンジを調節した。

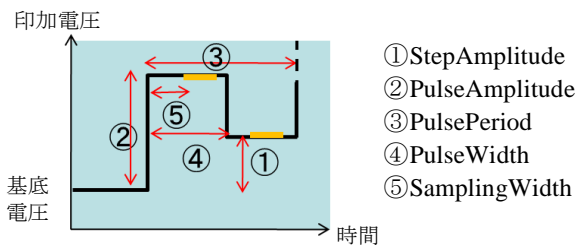


図 2 DPV の印加電圧パターン

電極表面を覆うように測定試料を滴下し、基底電圧を-950mV から 950mV までシフトさせながら測定を行った。測定ごと電極表面の洗浄を純水により行い、すすぎ→純水測定→すすぎ→試料測定 の順で一試料の測定を終了した。

3 結果及び考察

3.1 有機酸類を指標とした飲料水組成評価

図 3 に、飲料シロップ 8 種類 (純水で 10 倍に希釈) を測定した EC プロファイルを示した。シロップ種類によりパターンの異なる電気化学プロファイルが得られ、パターン形状によりシロップの種類を特定できる可能性が示された。清涼飲料水の主な呈味成分は糖類、ポリフェノール類、有機酸類等である。

図 4 に糖類やポリフェノール類の水溶液に対する EC プロファイルを示した。出力電流値は数百 nA 程度の微弱なもので、特徴的なパターンは得られなかった。従って図 3 に示した電気化学プロファイルは、糖類やポリフェノール類以外の成分を

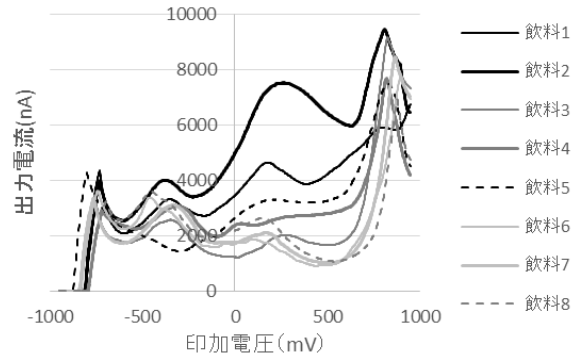


図 3 各種飲料の EC プロファイル

①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

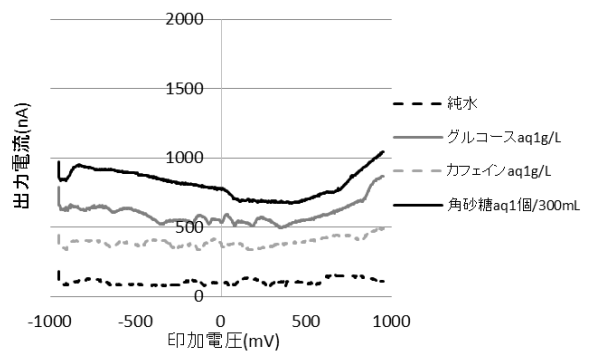


図 4 糖類等水溶液の EC プロファイル

①2mV、②160mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

検知した結果と推測された。

図 5~図 7 に酢酸、クエン酸、タンニン酸の各有機酸水溶液の EC プロファイルを示した。有機酸類の種類によりパターンの異なる電気化学プロファイルが得られ、酢酸では 164mV と 870mV、クエン酸では-324mV と 850mV、タンニン酸では 114mV にそれぞれ特有のピークが認められた。図 5~図 7 の各パターンに類似した飲料水測定結果と比較したところ、図 8~図 10 に示したように飲料水 1 と飲料水 2 は酢酸と、飲料水 3 と飲料水 4 はクエ

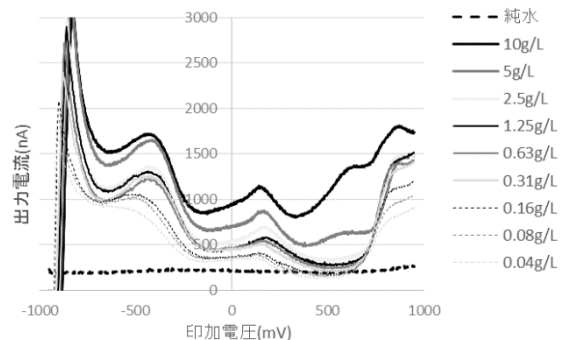


図 5 酢酸水溶液の EC プロファイル

①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

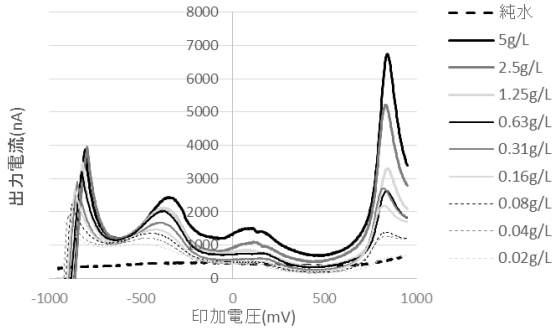


図 6 クエン酸水溶液の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

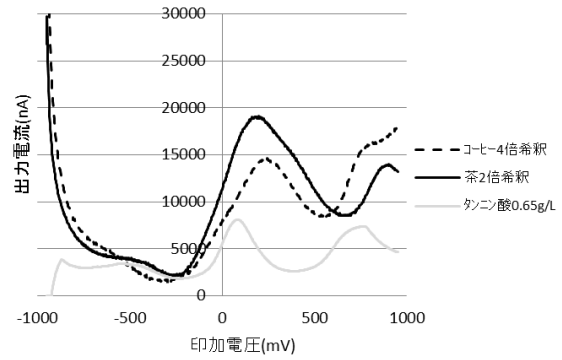


図 10 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

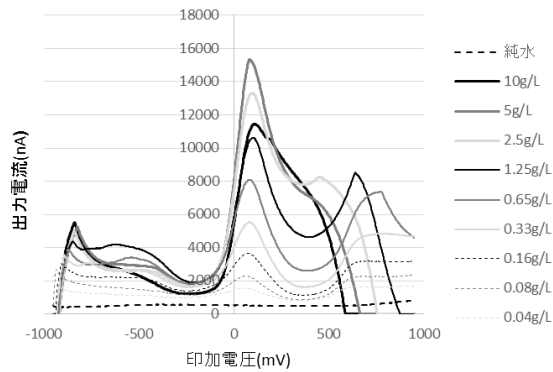


図 7 タンニン酸水溶液の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

ン酸と、お茶とコーヒーはタンニン酸と類似の電気化学プロファイルを持つことが確認できた。即ち、各種飲料に対して得られた電気化学プロファイルは有機酸類を検知した結果であり、飲料種類によるパターンの違いは、主に有機酸類の成分と比率によって支配されていると考えられた。そこで、飲料水 1 と飲料水 2 については酢酸特有のピークのある 870mV、飲料水 3 と飲料水 4 についてはクエン酸特有の 850mV、コーヒーと茶についてはタンニン酸特有の 114mV における出力電流値を採用し、濃度との関係を調べた。

結果を図 11～図 13 に示した。お茶とコーヒーについては変曲が見られたが、他は明らかな濃度

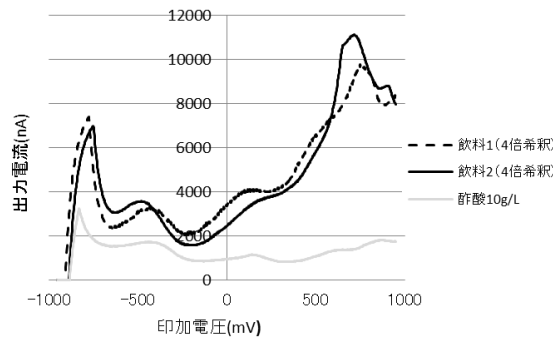


図 8 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

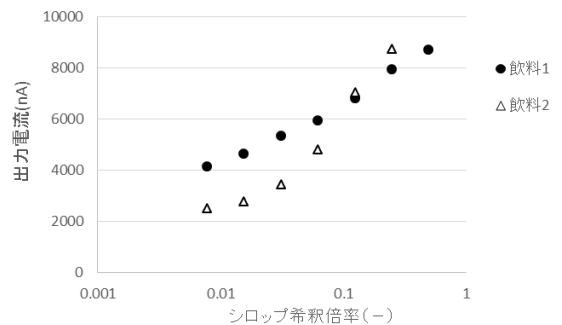


図 11 飲料水の濃度検量線

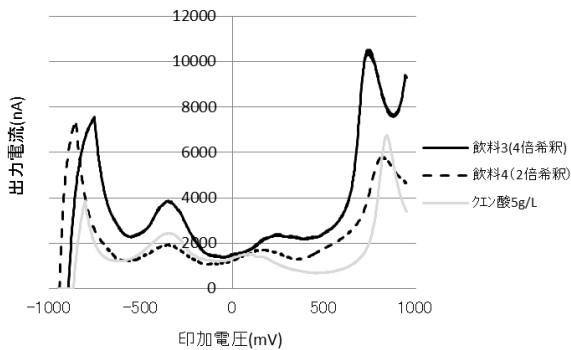


図 9 飲料水の EC プロファイル
①2mV、②80mV、③160ms、④80ms、⑤16ms、Range1

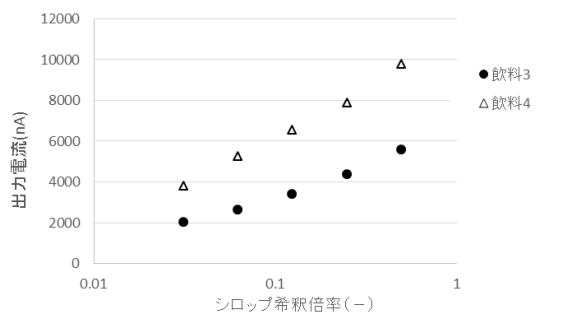


図 12 飲料水の濃度検量線

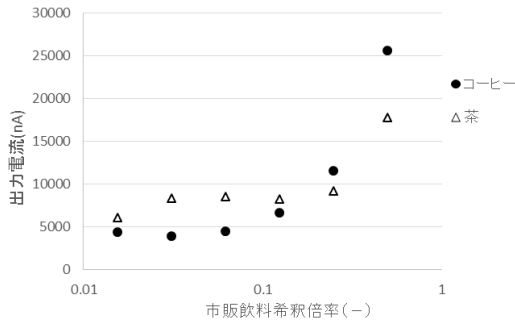


図13 飲料水の濃度検量線

依存性が認められた。以上の結果、飲料の種類ごとに特定の有機酸類を指標とすることで濃度評価が可能なが示された。

3.2 糖類を指標とした飲料水組成評価

飲料水では、有機酸類のみでなく、甘みを呈する糖分の検知も求められる。そこで、アルカリ添加により糖類の水酸基解離度を高め、電気化学プロファイル取得を試みた。図14～図16に、水酸化ナトリウム濃度 0.05mol/L を加えたときの、グ

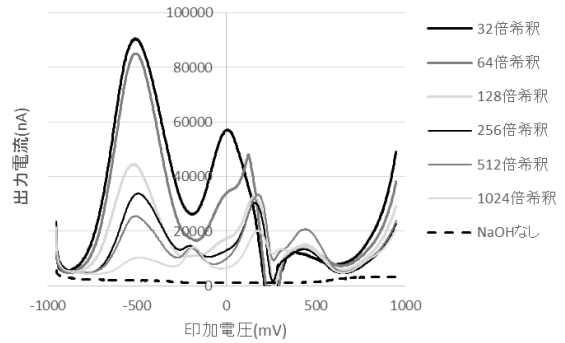


図16 シュガーシロップ水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

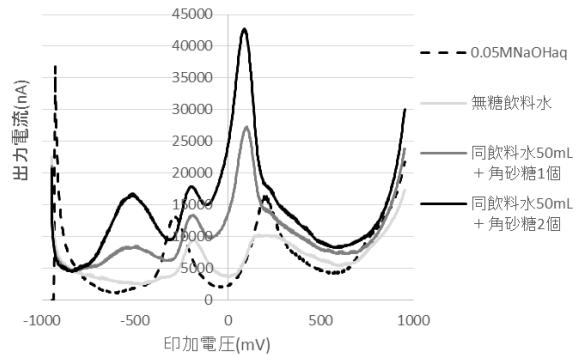


図17 無糖飲料水のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

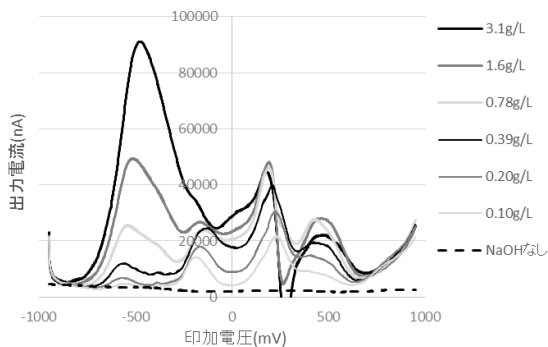


図14 グルコース水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

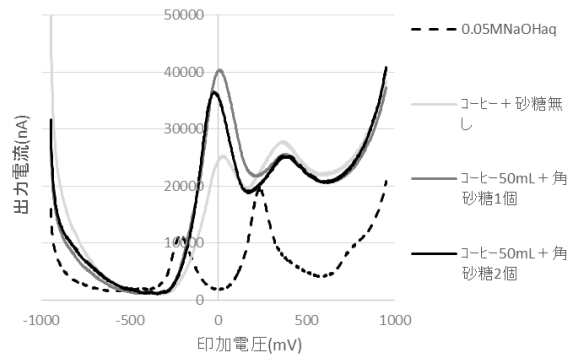


図18 コーヒーのECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

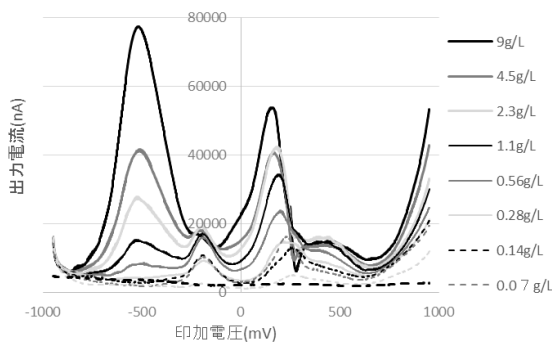


図15 角砂糖水溶液のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

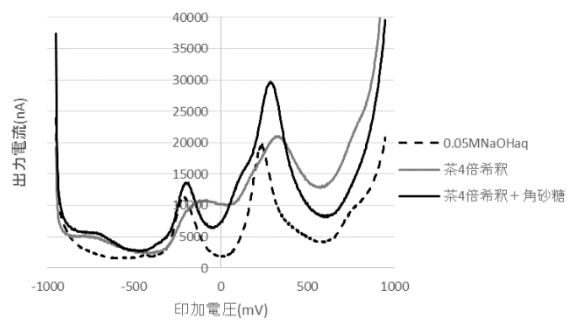


図19 茶のECプロファイル

①2mV、②160mV、③330ms、④165ms、⑤33ms、Range0

ルコース、角砂糖、シュガーシロップ水溶液について測定した EC プロファイルを示した。アルカリ添加無しでは数 100nA 程度の微弱な電流しか得られなかったが、試料にアルカリ添加したことにより、数十 μA 程度の出力で明瞭な電気化学プロファイルを得た。

グルコースでは -500mV と 172mV にピークが認められ、ピーク値には濃度依存性も認められたが、角砂糖、グルコース、シュガーシロップにパターンの違いはみられなかった。酸味系の無糖飲料水、ブラックコーヒー、緑茶に、角砂糖を加え測定した EC プロファイルを図 17～図 19 に示した。

角砂糖の添加により電気化学プロファイルへの影響が認められ、酸味系無糖飲料水では角砂糖の個数による違いも認められた。

更なるデータ蓄積と検討により、糖類の電気化学プロファイルも飲料組成評価の指標となりえると期待された。

4. まとめ

- (1)電気化学プロファイルを利用した飲料品質検査試作機を作成した。
- (2)有機酸類や糖類による電気化学プロファイルの特徴を指標として、飲料水種類の判別や濃度評価を可能とした。
- (3) 共同研究先との連携により、実際に飲料ディスペンサーから供給された飲料を測定する実地試験行った (図 20)。



図 20 実地試験風景

引き続き、飲料ディスペンサーやカップ式飲料自販機の品質管理を遠隔制御で定期的に行えるシステム実現に向け製品開発を進めていきたい。

謝 辞

本研究は、平成 29 年度に公益財団法人 JKA の「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」(オートレースの補助、2017M-094)を受けて実施したものです。

参考文献

- 1) 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, **12**, (2014)
- 2) 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 (第 2 報), 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **13**, (2015)
- 3) 内田勝啓, 永田睦美, 西脇正剛: 自動販売機における臭気・味覚の分析評価技術, 富士時報, **75**, 9(2002)520