

脂質膜を用いた焼酎のエタノール濃度の測定

岩倉, 宗弘
九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻

上田, 浩司
九州大学大学院システム情報科学府電子デバイス工学専攻 | シャープ株式会社

蟻川, 幸彦
長野県工業技術総合センター

都甲, 潔
九州大学大学院システム情報科学研究院電子デバイス工学部門

<https://doi.org/10.15017/1654543>

出版情報：九州大学大学院システム情報科学紀要. 13 (1), pp. 49-53, 2008-03-26. 九州大学大学院システム情報科学研究院

バージョン：

権利関係：

脂質膜を用いた焼酎のエタノール濃度の測定

岩倉宗弘* · 上田浩司** · 蟻川幸彦*** · 都甲 潔****

Measurement of Ethanol in Shochu with Lipid Membrane

Munehiro IWAKURA, Hiroshi UEDA, Yukihiro ARIKAWA and Kiyoshi TOKO

(Received December 16, 2007)

Abstract : The purpose of this research is to develop a measurement method and apparatus which is capable of measuring ethanol concentration in alcohol drinks in a simple, easy way. Two major improvements were adopted: choice of a membrane material suitable for ethanol measurement and the increase of KCl concentration added to each sample. The sensor using one lipid membrane electrode showed a good stability of response during the measurement of 9 shochu samples of repeated 50 times. The measurement error was below 0.3 Vol.% ethanol, which implies that this method can be applied to the actual use of ethanol concentration measurement.

Keywords : Lipid membrane, Alcohol, Activity, Electric potential, Potassium chloride

1. はじめに

酒税法で認められたエタノール濃度の測定方法は、これまで、浮標を用いた比重測定法ならびにガスクロマトグラフィのみであった。これが、2003年の法改正により、合理的かつ再現性の高い測定法ならば、採用が認められるようになった¹⁾。現在、振動密度測定法を用いた方法²⁾が新たに採用されているが、この他にも酵素法、共沸点法などが研究開発されている。

我々はより簡便かつ高精度な測定方法として、脂質膜の応答電位を用いた定量方法を提案している^{3),4)}。この測定法の応答原理は、試料であるアルコール溶液中に電位決定イオンとして添加された塩化物イオンの活量がアルコール濃度と高い相関を示すことを利用したものである。膜電位が発生する要因には、膜内外のイオン溶媒和エネルギーの相違、膜表面での溶媒-溶媒間相互作用、電解質およびイオン移動度の相違の3つが考えられるが、このなかでも溶媒和エネルギーの相違によるものが最も応答電位の成分として大きいと考えられる。

これまでの研究成果⁵⁾より、脂質材料として、第4級アンモニウム塩である tetradodecyl-ammonium-bromide (TDAB)、可塑剤として、dioctyl phenylphosphonate (DOPP) とエーテル系可塑剤 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE)、もしくはアルコール系可塑剤 n-decyl alcohol (n-

DA) をマトリックスであるポリ塩化ビニルに混合して成膜した膜を用いることで、アルコール水溶液中のエタノール濃度と添加した塩の濃度を算出することができている。

しかしながら、実際のアルコール飲料には、多くの夾雑物質が溶存しているうえに、n-DA を混入した膜では、膜の耐久性に問題があった。さらに、現実的な問題として、脂質膜電極によるエタノール評価は誤差 1.0% 程度と大きく^{8),9)}、とても実用に耐えるものではなかった。また、塩素イオン濃度を測るために、2本の脂質膜電極を使用していたが、上述の通り、n-DA を使用した電極では必ずしもその安定性は満足できるものではなかった。

そこで本研究では、より簡便かつ安定な測定を行なうために、添加する塩(塩化カリウム)を 1 M と高濃度にし、NPOE を混入した膜(NPOE 膜)電極のみで測定する方法について検討した。結果として、甲類焼酎のエタノール濃度を 0.3 Vol. % の誤差範囲で安定して計測することができ、エタノールセンサの実用化へ向けて大きく前進することができた。

2. 実験方法

2.1 実験装置

膜の応答電位の測定および記録には、インテリジェントセンサーテクノロジー社の味認識装置 SA402B を用いた。この装置の A/D 変換部は入力電圧 ±500 mV、分解能 16 ビットに設定されている。高インピーダンスの膜電位応答に対応するため、超低バイアス電流型のオペアンプが採用されている。脂質膜型アルコールセンサの出力値を評価するためのエタノール濃度の定量にはアジレントテクノロジー社のガスクロマトグラフィ HP6890 (オートサンブ

* 電子デバイス工学専攻

** 電子デバイス工学専攻修士課程 (現在 ㈱シャープ)

*** 長野県工業技術総合センター

**** 電子デバイス工学部門

Table 1 Sample of shochu (Kou type).

No.	Manufacturer	EtOH (Vol. %) Labeled on bottle	pH
①	G	20	7.2
②	A	25	7.0
③	A	35	7.1
④	T	20	7.4
⑤	T	25	7.3
⑥	T	35	7.4
⑦	T	20	6.4
⑧	T	25	6.6
⑨	T	35	4.8

ラー付)を用いた。試料の pH 測定には堀場製作所の pH 計 D-53を用いた。

2.2 脂質膜材料および試薬

作製した脂質膜の組成および作製方法は、過去の報告⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾の通りである。試料の調整に用いる塩化カリウムは関東化学の特級品を、校正液および基準・洗浄液に用いるエタノールは合成エタノール 99.5 度 (関東化学 他)を用いた。試料に用いる実際のアルコール飲料として、夾雑物の少ない甲類焼酎を測定対象とした。

測定に使用した甲類焼酎を **Table 1** に示す。甲類焼酎は連続式蒸留機によって、数段階の蒸留操作が繰り返されて造られるために、他の酒類に比べてエタノール純度が高い。ただし、市販品には水を加えて、幾つかの調整されたアルコールがブレンドされるなどの操作が加えられるため、純粋なエタノール溶液ではない。特に、**Table 1** 中の No. ⑦, ⑧, ⑨は長期熟成されたものがブレンドされているため、多くの成分が含有されていると考えられる。なお、本研究におけるエタノール濃度はガスクロマトグラフで測定した値を正值とする。また、エタノール濃度算出のために用いる校正液のエタノール濃度は 10 Vol. % と 20 Vol. % とした。

2.3 脂質膜電位によるエタノール濃度の定量

これまでの研究^{8),9)}より、2本の脂質膜電極の応答電位 E_1 , E_2 と塩化物イオン濃度 $[Cl^-]$ ならびにエタノール濃度 $[EtOH]$ の関係は、 S_{11} , S_{12} , E_{10} , S_{21} , S_{22} , E_{20} を定数にもつ式 (1) で近似的に与えられることがわかっている。

$$\begin{aligned}
 E_1 &= S_{11} \log [Cl^-] + S_{12} [EtOH] + E_{10} \\
 E_2 &= S_{21} \log [Cl^-] + S_{22} [EtOH] + E_{20}
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

通常、脂質に NPOE を用いた電極の定数 S_{11} と、n-DA を用いた電極の定数 S_{21} は 50 mV 程度の値をもち、NPOE の S_{12}

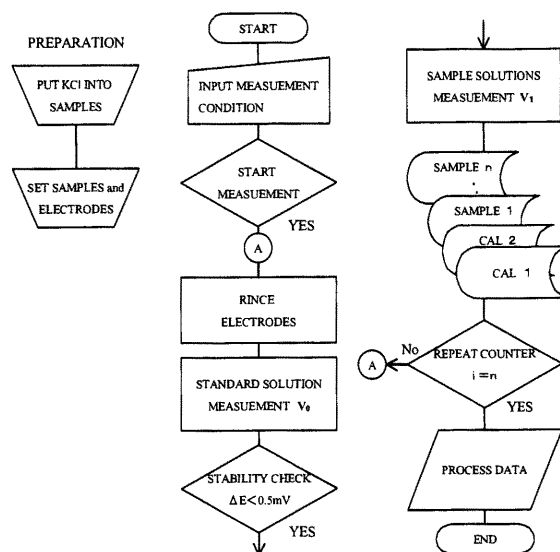


Fig.1 Procedure of measurement.

は約 2.5 mV / Vol. %, n-DA の S_{22} は約 1.5 mV / Vol. % をもつ。

先に述べた通り、NPOE を用いた電極は安定であるが、n-DA を用いた電極は良い再現性が得られない。上記 2 本の電極を使用する立場では、エタノールに対する感度 S_{12} と S_{22} が異なっていることが必要である。しかしながら、現有の可塑剤では、この条件を満たし、しかも安定性に優れた材料を探すことは必ずしも容易ではない。そこで、本研究では 2 本の脂質膜電極でなく、1 本の電極、つまり NPOE 膜電極を使用することとする。その場合、試料に高濃度の塩化カリウムを添加することで、焼酎に元々含まれている塩化物イオンやその他の無機イオンの電極応答に及ぼす効果をマスクすることを試みた。したがって本研究で採用する式は次式となる。

$$E = S [EtOH] + E_0 \tag{2}$$

校正液および試料における膜電位の測定手順を **Fig.1** に示す。これまでの研究では試料および校正液に添加する塩化カリウム濃度を 100 mM としてきたが、塩化カリウムとエタノールに対する応答特性をまず調べた。0 から 30 Vol. % のエタノールについて、塩化カリウム濃度が最高 2 M のものまでを測定した。

2.4 繰り返し測定による応答性の確認

測定時の膜応答の経時変化を確認するために、各試料および校正液を連続して 50 回測定した。2 つの校正液を含めると、延べ 550 回 (=11×50) の連続測定を行ったことになる。また、測定前に長時間脂質膜を浸漬しておくプリコンディショニング液として、塩化カリウム濃度が 100 mM

Table 2 Responses and coefficient of determination.

KCl (mM)	Sensitivity (mV / Vol. %)	Correlation R ²
0	-2.39	0.9763
10	-2.66	0.9996
30	-2.66	0.9997
100	-2.67	0.9994
300	-2.78	0.9989
1000	-3.08	0.9985
2000	-3.75	0.9962

と 1 M の 2 種類を用いて、それらの応答特性を比較した。なお、測定には長時間を要するため、校正液と試料自体の経時変化が懸念される。このため、校正液ならびに各試料とも 10 回測定毎に新しい試料と入れ替える操作を行った。参考までに、550 回の測定を試料の交換なしに測定した場合、測定時間は 20 時間以上を費やし、その結果、全ての試料においてエタノール濃度が半分程度まで減少した。長時間の連続測定にはフロータイプの測定システム⁶⁾が適しているといえる。

3. 実験結果と考察

3.1 エタノールおよび塩化カリウムへの応答特性

Fig.2 に NPOE 膜の塩化カリウムおよびエタノールに対する応答を示す。また、**Table 2** に応答感度と近似式の決定係数を示す。**Fig.2** から、塩化カリウム濃度が 0 mM 以外の試料については、塩化カリウム濃度に関わりなく直線性があることがわかる。また、全般に誤差は塩化カリウム濃度が高いほうが小さいことがわかる。なお、塩化カリウム濃度が 2 M の試料についてはエタノール濃度が 25 Vol. % を超えたところで塩化カリウムが飽和したため、プロットから除外している。試料の塩化カリウム濃度が高くなるにつれて、エタノール感度が高くなっているが、これは試料中のエタノールの量が一定であるのに対して、水の量が塩化カリウムによる体積増加分だけ減少されているために、結果的にエタノール濃度が高くなったためである。

以上から、塩化カリウムが高濃度であるほど、応答の線形性は保持され、しかも誤差が軽減されることが判明した。

3.2 脂質膜の耐久性・再現性の評価

脂質膜の耐久性および再現性を確認するために、2 つの校正液（塩化カリウム濃度が 1 M で、エタノール濃度が 10 Vol. % と 20 Vol. %）と **Table 1** に挙げた 9 つの試料を、それぞれ 50 回、延べ 550 回の連続測定を行った。結果を **Fig.3** に示す。〈2.4〉で述べた通り、測定が長時間にわたると、校正液や試料のアルコールの蒸発が無視できない。**Fig.3** で、たとえば校正液に対する応答が漸次減少しているが、これはアルコールの蒸発による応答の変化であり、

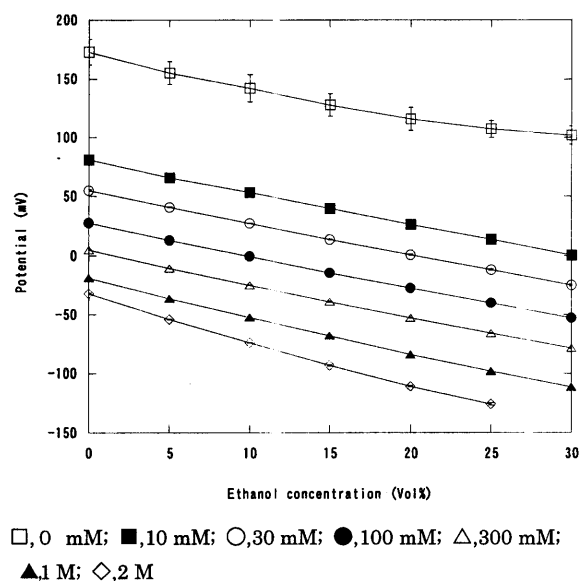


Fig.2 Response of lipid membrane to ethanol solution with seven different concentrations of KCl.

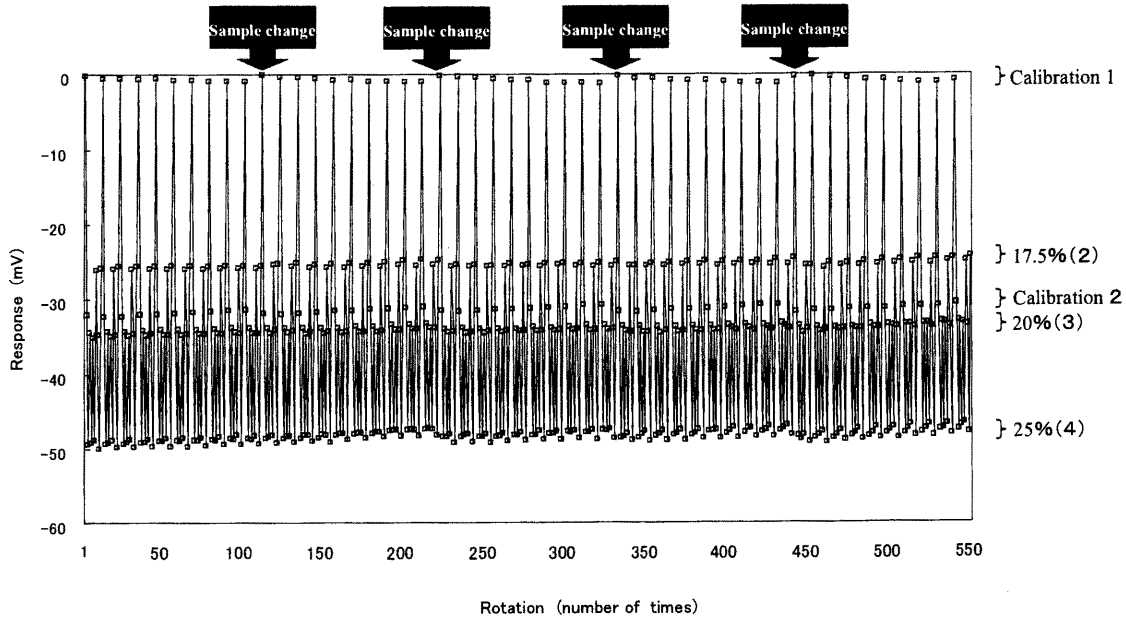
各 11 回目まで回復しているのは、新しい校正液に取り替えたためである。

Fig.1 の測定手順に示した通り、複数の試料を測定する場合、2 つの校正液を測定した後に連続して全ての試料を測定している。このため、試料数が多い場合、膜の経時変化によって後の方の試料に対する校正値が対応しなくなることが懸念されるが、結果として、膜の経時変化も少なく、連続測定が可能であることが示された。この実験では脂質膜電極のプリコンディショニング液の塩化カリウム濃度を 100 mM と 1 M としたものの 2 種類を用いたが、有意の差は見られなかった。**Fig.2** の結果と合わせると、プリコンディショニング液の塩化カリウム濃度よりも測定試料および校正液に添加される塩化カリウム濃度が重要であることが示唆された。

結局、繰り返し測定したエタノール濃度の変動は、全ての試料において、0.3 Vol. % 以内に収まった。**Fig.4** は試料①における測定誤差を 10 回測定毎にプロットしたものである。このことから、本測定に使用している脂質膜は十分な耐久性も有していることが実証された。

3.3 エタノール濃度の推定

Table 3 に全試料のエタノール濃度測定結果を示す。脂質膜電極 (L.M.E) による測定では各試料につき、**Fig.3** の 50 回測定したうち初めの 3 回測定分の平均値を記載している。また、ガスクロマトグラフ (GC) の測定は各試料について 3 回測定し、それらの平均値を示している。また、試料⑥および⑨はエタノール濃度のラベル値が 35 Vol. % であり、塩化カリウム濃度は 1 M 未満で飽和してし



The numbers of measured shochu of 17.5%,20% and 25% are 2,3 and 4, respectively.

Fig.3 Durability and repeatability of response.

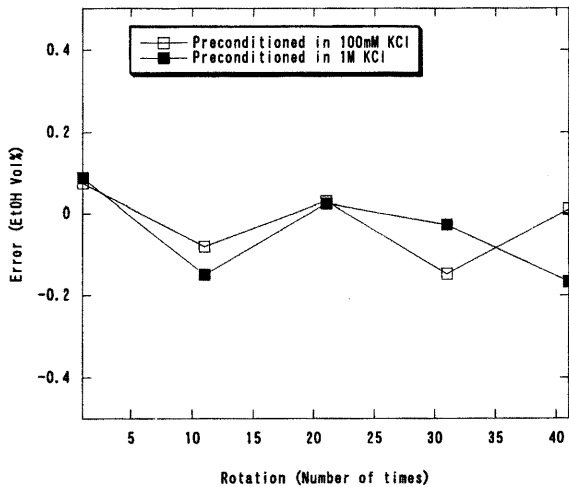


Fig.4 Measurement errors of sample ①.

まい, 1 M に調整することは不可能である。このため, 両試料については, 超純水で 2 倍に希釈した。

脂質膜電極を用いたエタノール濃度評価では, 式 (1) を利用するが, $S_{11} = 50 \pm 5$ mV 程度であった。

Table 3 からわかる通り, 2倍希釈した試料⑥と⑨以外の試料では脂質膜センサによる測定結果と GC による測定結果の差 (測定誤差) は, 概ね +0.3 Vol. % 以内に留まっている。なお, ⑦で誤差が比較的大きいが, これは < 2.2 > で述べたとおり, 焼酎⑦には長期熟成された酒がブレンドされているため, それがセンサによる測定値を大きくする方向に働いたものと考えられる。以上のように, 脂質膜

Table 3 Comparison between GC and L.M.E.

No.	GC (Vol.%)	L.M.E. (Vol.%)	Difference (Vol.%)
①	25.34	25.34	0.00
②	20.46	20.61	+0.15
③	25.10	25.28	+0.18
④	20.80	20.82	+0.02
⑤	25.10	25.14	+0.04
⑥	17.33	18.00	+0.67
⑦	20.10	20.73	+0.63
⑧	25.49	25.48	-0.01
⑨	17.53	17.91	+0.38

※ GC : Gas Chromatography, L.M.E : Lipid Membrane Electrode

電極を用いて, 以前^{8),9)} に比べかなり良好な結果を得ることができた。このように, 今回, 充分信頼性の高い結果を得た。誤差が低減された理由として, 高濃度の塩化カリウムの添加により, 共存成分の応答が隠されるとともに, イオン間相互作用によって塩化物イオンの活量が抑制¹¹⁾されたことが考えられる。

なお, この誤差 +0.3 Vol. % は, 主として 1 本の電極を採用したこと, つまり式 (2) の採用に起因する。通常, 焼酎には約 10 mM 相当の塩化物イオンが含まれる。今回, 1 M の塩化カリウムを添加したが, その結果, 測定サンプルには約 1010 mM 相当の塩化物イオンが含まれることに

なる。他方、校正液は1000 mMの塩化物イオンを含むため、その結果生じる誤差は $S_{11} \log(1010/1000) = 0.5 \text{ mV}$ となる。エタノール濃度 [EtOH] の係数 S_{12} が 2.5 mV/Vol. \% であることに鑑みると、この誤差は約0.2 Vol. %の誤差を生むことになる。その他誤差を生む要因として甲類焼酎に含まれるエステル類、アルデヒド類といった成分が挙げられる。

以上のことから誤差をさらに少なくするには、校正液に用いる水として、10 mM KCl が混入した水溶液を採用することもありえる。いずれにせよ、通常のエタノール濃度管理には $\pm 0.5 \text{ Vol. \%}$ の精度が必要といわれており、本測定方法は既に実用化の条件を達成しているといえる。

4. ま と め

脂質膜型のアルコールセンサを用いて、甲類焼酎中のエタノール濃度を定量した。この際、電位決定イオンとなる塩化物イオンを与えるために添加する塩化カリウム濃度を1 Mとすることで、エタノール濃度の測定誤差が0.3 Vol. %程度に収まった。これは醸造製品のアルコール濃度管理に充分利用できる範囲内の誤差である。誤差が低減される理由として、高い塩化カリウム濃度により共存成分の応答が隠されるとともに、イオン間相互作用によって塩化物イオンの活量が抑制¹¹⁾されることが考えられる。また、無機イオンの影響を補正する必要がなくなることから、脂質膜電極はエタノール感度の高い電極1本だけでよくなる。今後、精度が高く、低価格な定量ポンプを組み込むことで、本測定システムの実用を図る予定である。

5. 謝 辞

本研究は「先端技術を活用した農林水産研究高度化事業」の助成によって行われた。また、脂質膜の応答機構に

関してご助言を頂いた信州大学名誉教授の伊豆津公佑先生に深く感謝いたします。長野県工業技術総合センターの戸井田仁一研究員にご協力頂き感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 国税庁所定分析法注解編集委員会編：「第4回改正国税庁所定分析法注解」, 日本醸造協会。
- 2) 若林三郎, 小山 淳, 相澤常滋：「日本酒度計と振動式密度計による日本酒度の測定について」, 日本醸造協会誌 (Journal of the Brewing Society of Japan), 100, pp.873-876 (2005)。
- 3) Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri and S. Baba: Analysis of sake taste using multielectrode taste sensor, *Sensors and materials*, Vol.7, 4, pp.261-270 (1995)。
- 4) Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri and S. Baba: Analysis of sake taste using multichannel taste sensor, *J.Ferment Bioeng.*, Vol.82, No.4, pp.371-376 (1996)。
- 5) 塚谷忠之, 都甲 潔：「脂質膜のエタノール応答」, 電気学会論文誌, Vol.118-E, pp.266-271 (1998)。
- 6) 井上貴宏, 岩倉宗弘, 都甲 潔：「脂質膜を用いたエタノールセンサの開発」, 九州大学大学院システム情報科学紀要, Vol.8, No.1, pp.85-89 (2003)。
- 7) M. Iwakura, Y. Isomoto, T. Inoue and K. Toko : Development of a flow-type taste sensor, *Sensors and Materials*, Vol.15, No.7 pp.371-380 (2003)。
- 8) M. Iwakura, Y. Isomoto, H. Ueda and K. Toko : A lipid-membrane ethanol sensor, *Proc. ICEE*, Vol. 3-1, pp. 1258-1261 (2004)。
- 9) M. Iwakura, H. Ueda, K. Hayashi and K. Toko : Development of measuring system for ethanol concentration with lipid/polymer membranes, *Proc. ICEE*, F0573 (2005)。
- 10) 柳田藤治, 富川文夫, 一之瀬芳晴, 住江金之：「蒸留酒に関する研究 一般成分と機器による測定値」, 醸造協会, 59, pp.716-721 (1964)。
- 11) 玉虫怜太：「活量とは何か」, 共立出版 (1983)。

