

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-106954

(P2011-106954A)

(43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)

(51) Int.Cl.

F 1

テーマコード (参考)

GO 1 N 27/48 (2006.01)

GO 1 N 27/48 3 1 1

GO 1 N 27/30 (2006.01)

GO 1 N 27/30 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2009-262050 (P2009-262050)
 (22) 出願日 平成21年11月17日 (2009.11.17)

(71) 出願人 000005902
 三井造船株式会社
 東京都中央区築地5丁目6番4号
 (74) 代理人 100101340
 弁理士 丸山 英一
 (72) 発明者 西岡 俊一郎
 東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内
 (72) 発明者 浜本 修
 東京都中央区築地5丁目6番4号 三井造船株式会社内
 (72) 発明者 中村 幸夫
 千葉県市原市八幡海岸通1番地 三井造船株式会社千葉事業所内

(54) 【発明の名称】 多価フェノール類の濃度のモニタリング方法

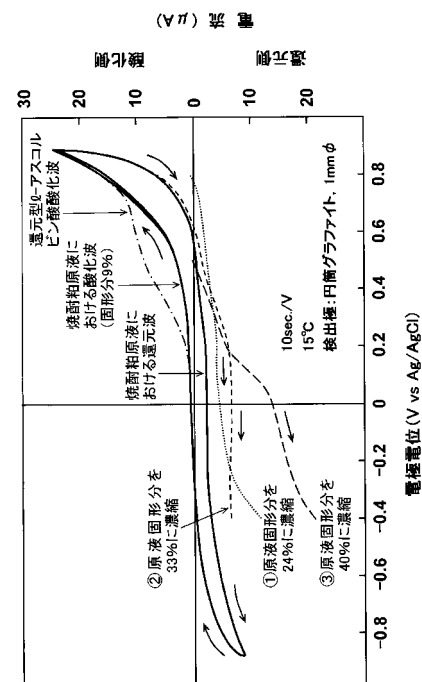
(57) 【要約】

【課題】 多価フェノール類含有液中の多価フェノール類の濃度を正確且つリアルタイムに検出できる多価フェノール類の濃度のモニタリング方法を提供すること。

【解決手段】 多価フェノール類含有液に含浸された炭素元素を含有する電極に印加する電位を変化させることによって生じる電流の酸化還元ピークから該多価フェノール類含有液中の多価フェノール類の濃度を測定することの特徴とする多価フェノール類のモニタリング方法である。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多価フェノール類含有液に含浸された炭素元素を含有する電極に印加する電位を変化させることによって生じる電流の酸化還元ピークから該多価フェノール類含有液中の多価フェノール類の濃度を測定することを特徴とする多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 2】

前記炭素元素を含有する電極は、バインダーによって固化された炭素及び／又はグラファイト粉末からなることを特徴とする請求項 1 記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 3】

前記炭素元素を含有する電極に印加する電位を、水素電極基準で最大 -1.2 V ～ $+1.2\text{ V}$ の範囲を電位掃引して変化させることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 4】

前記多価フェノールが示す電流の酸化還元ピークと重複する電位に酸化及び／又は還元の活性を有する干渉物質による干渉を排除して多価フェノール類の濃度を測定することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 5】

前記干渉物質は、多価フェノールが示す電流の酸化還元ピークと重複する電位に酸化又は還元の何れかの活性のみを有し、前記干渉物質による干渉の排除は、酸化側又は還元側のピークのうち、前記干渉物質が活性を有さない側の電流のピークから多価フェノール類の濃度を測定することによってなされることを特徴とする請求項 4 記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 6】

前記干渉物質は、前記炭素元素を含有する電極と白金族系金属電極の両方に酸化及び／又は還元の活性を有し、前記干渉物質による干渉の排除は、炭素元素を含有する検出電極と、白金族系金属電極とによって、特定の電極電位における電流のピークを測定し、各ピーク高の差から多価フェノール類の濃度を測定することによってなされることを特徴とする請求項 4 記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【請求項 7】

前記多価フェノール類含有液は、果汁等の食品又は食品排液、焼酎粕等の発酵残渣であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多価フェノール類含有液中の多価フェノール類を電気化学的に検出する多価フェノール類の濃度のモニタリング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

焼酎粕や果汁を濃縮し、これを飼料原料や食品原料として用いる技術がある。例えば、特許文献 1 は、濃縮設備において、焼酎粕の水分を蒸発させることによって濃縮を行い、これを飼料原料として用いることを開示している。

【0003】

このような濃縮を行う際、濃縮度の制御のために、従来は、K e t t 水分計が用いられている。しかし、この方法では、測定が終わるまでに 1 ～ 2 時間のタイムラグを要するため、濃縮度のモニタリングをリアルタイムに行うことができず、目的の濃縮度とすることが困難である。

【0004】

濃縮度はあるレベルを超えると濃縮液の粘度が上昇し、例えば、蒸発缶から取り出せな

10

20

30

40

50

くなる等の問題を生じる。一方、濃縮が不十分であると、腐敗等の問題を生じ、製品価値が下がる。

【0005】

液体クロマトグラフィーによって、濃縮液中の特定成分濃度を追跡することによって、濃縮度の追跡は可能であるが、装置の導入や維持が高コストであり、さらに、この方法も完全にリアルタイムなモニタリングを可能にするものではない。

【0006】

濃縮液の濃縮度を目的の濃縮度とするためには、濃縮度を正確且つリアルタイムにモニタリングする方法を確立しなければならないが、従来はそのようなモニタリング方法がなかった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-320206号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者は、焼酎粕や果汁に、酸化還元活性を有することが知られている多価フェノール類が比較的豊富に含まれていることに着目し、これらを電気化学的計測法によってモニタリングすることによって、濃縮液の濃縮度をモニタリングすることを検討した。

20

【0009】

電気化学的計測法であればリアルタイムなモニタリングが可能である。しかし、多価フェノール類は、電極での酸化還元活性が低く、検出感度は極めて低く、正確に濃度を測定することが不可能であった。

【0010】

本発明者は、リアルタイムなモニタリングが可能な電気化学的計測法において、多価フェノール類の検出感度を向上させることについて鋭意検討し、本発明に至った。

【0011】

そこで、本発明の課題は、多価フェノール類含有液中の多価フェノール類の濃度を正確且つリアルタイムに検出できる多価フェノール類の濃度のモニタリング方法を提供することにある。

30

【0012】

また本発明の他の課題は、以下の記載によって明らかとなる。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題は、以下の各発明によって解決される。

【0014】

(請求項1)

多価フェノール類含有液に含浸された炭素元素を含有する電極に印加する電位を変化させることによって生じる電流の酸化還元ピークから該多価フェノール類含有液中の多価フェノール類の濃度を測定することを特徴とする多価フェノール類のモニタリング方法。

40

【0015】

(請求項2)

前記炭素元素を含有する電極は、バインダーによって固化された炭素及び／又はグラファイト粉末からなることを特徴とする請求項1記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【0016】

(請求項3)

前記炭素元素を含有する電極に印加する電位を、水素電極基準で最大-1.2V～+1.2Vの範囲を電位掃引して変化させることを特徴とする請求項1又は2記載の多価フェ

50

ノール類のモニタリング方法。

【0017】

(請求項4)

前記多価フェノールが示す電流の酸化還元ピークと重複する電位に酸化及び／又は還元の活性を有する干渉物質による干渉を排除して多価フェノール類の濃度を測定することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【0018】

(請求項5)

前記干渉物質は、多価フェノールが示す電流の酸化還元ピークと重複する電位に酸化又は還元の何れかの活性のみを有し、前記干渉物質による干渉の排除は、酸化側又は還元側のピークのうち、前記干渉物質が活性を有さない側の電流のピークから多価フェノール類の濃度を測定することによってなされることを特徴とする請求項4記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【0019】

(請求項6)

前記干渉物質は、前記炭素元素を含有する電極と白金族系金属電極の両方に酸化及び／又は還元の活性を有し、前記干渉物質による干渉の排除は、炭素元素を含有する検出電極と、白金族系金属電極とによって、特定の電極電位における電流のピークを測定し、各ピーク高の差から多価フェノール類の濃度を測定することによってなされることを特徴とする請求項4記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【0020】

(請求項7)

前記多価フェノール類含有液は、果汁等の食品又は食品排液、焼酎粕等の発酵残渣であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の多価フェノール類のモニタリング方法。

【発明の効果】

【0021】

本発明の多価フェノール類のモニタリング方法によれば、多価フェノール類を含有する種々の液中における多価フェノール類の濃度を、正確且つリアルタイムにモニタリングできる。

【0022】

また、本発明の多価フェノール類のモニタリング方法によれば、干渉物質による干渉を排除して、より正確に、多価フェノール類の濃度のモニタリングができる。

【0023】

また、本発明の多価フェノール類のモニタリング方法によれば、多価フェノール類を含有する濃縮液の濃縮度を正確且つリアルタイムにモニタリングすることができ、濃縮液を目的の濃縮度とすることができる。

【0024】

更にまた、公知の方法によって多価フェノール類含有液から多価フェノール類を有価物として回収する際に、本発明の多価フェノール類の濃度のモニタリング方法によって、あらかじめ多価フェノール類の濃度の測定を行っておくことで、回収量の予測を行うことができるため、効率的な多価フェノール類の回収が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】実施例の結果を示す図

【図2】実施例の結果を示す図

【図3】実施例の結果を示す図

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0027】

本発明の多価フェノール類の濃度のモニタリング方法では、多価フェノール類含有液に含浸された炭素元素を含有する電極に印加する電位を変化させることによって生じる電流の酸化還元ピークから多価フェノール類含有液中の多価フェノール類を検出する。

【0028】

前記多価フェノール類とは、分子内に複数のフェノール性ヒドロキシ基（ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香環に結合したヒドロキシ基）を有する化合物を言い、例えば、フラバン類、カルコン類、フラバノン類、フラボン類、フラボノール類、フラバノノール類、フラバノール（カテキン）類、イソフラボン類、アントシアニン類、スチルベノイド等のフラボノイド系や、リグナン、クマリン、クルクミン、クロロゲン酸、エラグ酸、タンニンの成分であるフェニルカルボン酸（没食子酸）等や、更に、アントラキノン類であって、酸化還元活性を有するものである。

10

【0029】

前記多価フェノール類含有液とは、上記多価フェノール類を少なくとも含有する液であり、果汁等の食品又は食品排液、焼酎粕等の発酵残渣等を好ましく例示できる。

【0030】

前記炭素元素を含有する電極は、バインダーによって固化された炭素及び／又はグラファイト粉末からなることが好ましい。電極表面における炭素含有率が50%以上のものを好ましく用いることができる。

【0031】

かかる炭素元素を含有する電極を検出電極に用いた場合、炭素に対して多価フェノール類が吸着し易い性質を有するため、電極上に多価フェノール類が密集した状態が形成され、電極反応を行う多価フェノール類の量が増大し、検出感度が飛躍的に向上する。

20

【0032】

また、前記炭素元素を含有する電極に吸着する多価フェノール類の量は、吸着平衡によって、液中の多価フェノール類の量に伴って増減する。そのため、電極に吸着した多価フェノール類が示す電流の酸化還元ピークを検出することにより、液中の多価フェノール類の濃度をモニタリングすることが可能である。

【0033】

前記炭素元素を含有する電極に印加する電位を変化させる方法としては、電位を連続的に変化させる電位掃引法、電位を段階的に変化させる電位ステップ法の何れであってもよいが、電位掃引法が好ましく、例えば、サイクリックボルタンメトリー法を好ましく例示できる。

30

【0034】

また、前記炭素元素を含有する電極に印加する電位は、水素電極基準で $-1.2\text{ V} \sim +1.2\text{ V}$ 、好ましくは、 $-1.0\text{ V} \sim +1.0\text{ V}$ の範囲を電位掃引して変化させることが好ましい。多価フェノール類が示す電流のピークは、通常この範囲内の電位に検出される。

【0035】

得られた酸化還元ピークのピーク高は、多価フェノール類の濃度と比例するため、検量線と参照する等によって、多価フェノール類の濃度を定量することができる。検量線を用いる際は、ピーク高の温度依存性を排除するために、同じ温度条件で作成されたものを用いることが好ましい。

40

【0036】

また、ボルタングラムの微分曲線を用いることによって、ピークをより明確に測定することができる。これにより、濃度のモニタリングの正確さが更に向上する。

【0037】

ところで、液中に、多価フェノール類が示す電流のピークと重複する電位に酸化及び／又は還元の活性を有する干渉物質が存在する場合、干渉物質の電極電子移動反応に起因する電流により、多価フェノール類が示す電流が干渉を受け、正確な測定が困難になる場合

50

がある。このような場合は、干渉物質による干渉を排除して多価フェノール類の濃度を測定することが好ましい。以下、その具体的な方法について説明する。

【0038】

まず、前記干渉物質が、多価フェノール類が示す電流のピークと重複する電位に酸化又は還元の何れかの活性のみを有する場合が考えられる。このような干渉物質としては、例えば、酸化活性のみを示すアスコルビン酸が挙げられる。

【0039】

アスコルビン酸の酸化還元反応は非常に複雑であって、且つ酸化物（デヒドロアスコルビン酸）が高い安定性を示す。この酸化物を還元してアスコルビン酸に戻すことは容易ではない。このような特性を有するため、アスコルビン酸は電極電子移動反応において酸化側のみに電流のピークを示す。さらに、電位の掃引を繰り返した場合、電極近傍のアスコルビン酸は、酸化物に変化して濃度が減少し、これに伴い酸化に起因する電流のピークも減少する。このような酸化に起因する電流の変化は、濃縮度とは無関係に起こる。特に濃縮度の追跡には、濃縮液の濃度と電流のピークとの間に一定の相関関係が成り立つことが条件となる。しかし、アスコルビン酸のように酸化又は還元の何れかの活性のみを有する干渉物質は、濃縮による変化に加えて、上述したような、還元型又は酸化型の減少による変化も反映される。これが、多価フェノールが示す電流のピークと重複する電位に酸化又は還元の何れかの活性のみを有する干渉物質による干渉のメカニズムである。

【0040】

このような干渉物質による干渉の排除は、観察された酸化側又は還元側のピークのうち、前記干渉物質が活性を有さない側の電流のピークから多価フェノール類の濃度を測定することによって行うことができる。

【0041】

一方、酸化還元活性の電極依存性に基づいて、上記の方法とは異なる方法によって、干渉物質による干渉の排除が可能である。この方法が適用される干渉物質は、炭素元素を含有する電極と白金族系金属電極の両方に酸化及び／又は還元の活性を有するものであり、上述のように酸化又は還元の何れかの活性のみを有する場合だけでなく、酸化及び還元の両方の活性を有する場合であっても、干渉の排除が可能である。

【0042】

つまり、多価フェノール類は、炭素元素を含有する電極には活性を示すが、白金族系金属電極には不活性である。これに対して、干渉物質がこれら両方の電極に活性を有するものであれば、前記干渉物質による干渉の排除は、炭素元素を含有する検出電極と、白金族系金属電極とによって、特定の電極電位における電流のピークを測定し、各ピーク高の差が多価フェノール類の電流のピークに相当するため、これにより多価フェノール類の濃度を測定することによって行うことができる。

【0043】

本発明の多価フェノール類の濃度のモニタリング方法によれば、多価フェノール類を含有する液中の多価フェノール類の濃度を正確且つリアルタイムに測定することができる。

【0044】

例えば、本発明の多価フェノール類の濃度のモニタリング方法を用いれば、多価フェノール類を含有する濃縮液中の多価フェノール類を高感度且つリアルタイムに検出できるため、濃縮過程において、多価フェノール類の濃度をモニタリングすることにより、濃縮度の制御を正確に行うことができ、濃縮液を目的の濃縮度とすることができる。

【0045】

また、例えば、公知の方法によって多価フェノール類含有液から多価フェノール類を有価物として回収する際に、本発明の多価フェノール類の濃度のモニタリング方法によって、あらかじめ多価フェノール類の濃度の測定を行っておくことで、回収量の予測を行うことができるため、効率的な多価フェノール類の回収が可能となる。

【実施例】

【0046】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はかかる実施例によって限定されない。

【0047】

蒸発缶から分取した焼酎粕濃縮液について、サイクリックボルタンメトリー測定を行い、これに並行して、乾燥秤量法によって固形分濃度を測定した。

【0048】

なお、サイクリックボルタンメトリー測定の条件は、15℃において、検出電極に円筒グラファイト（1mmφ）を用い、電位窓を-0.9V～+0.9V（vs Ag/AgCl）（水素電極基準に換算すると約-0.7V～約+1.1V）、掃引速度を0.1V/secとした。

【0049】

濃縮後のボルタングラムを図1に示した。また、図1におけるボルタングラムの微分曲線を図2に示した。さらに、図1における還元側の電流のピーク高と固形分濃度との相関を図3に示した。

【0050】

<評価>

図1に示した結果から、還元側の電流のピークにおけるピーク高が、固形分濃度に伴って大きくなることがわかる。

【0051】

図2に示した結果から、還元側の電流のピークは、微分曲線として表すことによって、より明確になることが分かる。

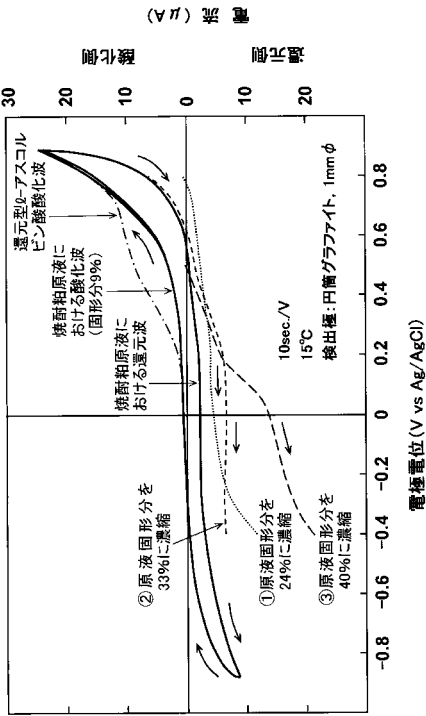
【0052】

図3に示した結果から、還元側の電流のピーク高と固形分濃度との間に、比例関係が認められる。つまり、還元側の電流のピーク高から固形分濃度、つまり濃縮度をモニタリングすることが可能である。また、濃縮液中において、固形分濃度の変化は、多価フェノール類の濃度に比例するので、還元側の電流のピーク高と多価フェノール類の濃度についても比例関係にあることがわかる。さらに、測定された多価フェノール類のピーク高を、あらかじめ作成した検量線と参照することで、多価フェノール類の濃度を定量することも可能である。

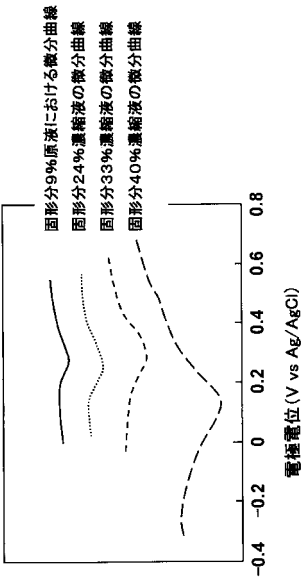
10

20

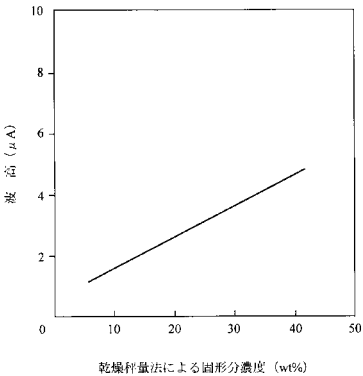
【図 1】



【図 2】



【図 3】



+0.2V vs Ag/AgCl 付近の還元波高と固形分濃度との関係

焼酎粕中酸化還元性物質の第一還元波部分の微分曲線